

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3ème cycle

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux pour l'électrochimie

Présentée par : **ALLAM Mahdi**

Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique

Soutenue publiquement le : 18/01/2018 devant le jury composé de :

Pr. A. Merrouche	Professeur	Université M. Boudiaf - M'sila	Président
Dr. M. Benaïcha	Maitre de Conférences	Université F. Abbas - Sétif 1	Rapporteur
Dr. A. Dakhouche	Maitre de Conférences	Université M. Boudiaf - M'sila	Co-rapporteur
Pr. A. Zouaoui	Professeur	Université F. Abbas - Sétif 1	Examineur
Pr. L. Telli	Professeur	Université M. Boudiaf - M'sila	Examineur

Avant-Propos

Louanges à Allah, le Tout Puissant, Clément et Miséricordieux,

Le travail de la présente thèse a été effectué conjointement aux laboratoires d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES) à l'université Setif1 et Laboratoire de Matériaux Inorganiques à l'université M. Boudiaf de Msila.

Mes sincères remerciements vont à mon directeur de thèse, Monsieur M. Benaïcha, Maître de Conférences au département de Génie des Procédés (Université Setif1), sans qui, je ne serais peut-être jamais intéressé à ce domaine si attirant ! Grâce à sa persévérance, ses conseils et son soutien tant technique que moral lors de la direction de mes travaux successifs de Licence, de Master et de Doctorat, il a su développer en moi, le potentiel d'autonomie, me laissant toute liberté pour mener de front mes travaux de recherche.

Merci à mon co-directeur, Monsieur A. Dakhouche, Maître de Conférences au département de chimie de la faculté des sciences à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila. Ses encouragements et conseils m'ont été d'une aide inestimable et sa révision soignée du manuscrit m'a permis d'en améliorer grandement la présentation.

J'exprime vifs mes remerciements aux membres du jury : Prof. A. Merrouche, Prof. L. Tellî et Prof. A. Zouaoui, pour avoir accepté de me faire l'honneur d'évaluer ce travail.

Que mes amis doctorants électrochimistes (M. Hamla, S. Derbal, R. Asseli, W. Dilmi, K. Zaïm) sachent que je leur dois beaucoup pour leur soutien, l'esprit d'équipe et l'ambiance si chaleureuse qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.

Mahdi ALLAM

Dédicaces

Les mots et les expressions, aussi éloquents soit-elles, ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers mes chers parents ...Sans leur soutien sans faille, je n'en serais certainement pas là aujourd'hui.

Je dédie cette thèse :

- *A toi mon père qui as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et je ferai toujours de mon mieux pour être source de ta fierté. Qu'Allah, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé et bonheur.*
- *A toi maman qui m'as comblé de tendresse et d'affection tout au long de ma vie. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études.*
- *A la mémoire de mon grand-père LAID qui a toujours été là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études. Puisse Allah l'accueillir dans son vaste Paradis.*
- *A ma chère femme. Merci pour ta tendresse, ton attention, ta patience et tes encouragements.*
- *A notre petite perle MOUNIA*
- *A mes frères IBRAHIM, HOUCINE et ABDERRAHMENE*
- *A ma grande famille : oncles et tantes*
- *A tous mes amis...*

MERCI à vous tous !

Mahdi

*« ..Oui mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée
comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène
fourniront une source de chaleur et de lumière
inépuisable et d'une intensité que la houille ne saurait
avoir !»*

Jules Verne, l'Île mystérieuse, 1875

Liste des figures

- Figure I.1.** Les coupures d'approvisionnement en carburant lors de la seconde guerre mondiale a fait redécouvrir l'importance du cheval dans les moments difficiles !
- Figure I.2.** L'EcoBus3 à hydrogène de Mercedes-Benz est animé par un moteur électrique alimenté par une pile à combustible.
- Figure I.3.** Schéma d'une courbe caractéristique Tension-Courant pour la réaction d'électrolyse de l'eau.
- Figure I.4.** Schémas opérationnel de l'électrolyse alcaline.
- Figure I.5.** Schéma du principe de fonctionnement d'un électrolyseur à haute température.
- Figure I.6.** Schéma de fonctionnement de l'électrolyse par membrane polymère échangeuse de protons (PEM).
- Figure I.7.** Etapes élémentaires de la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu alcalin.
- Figure I.8.** Schéma de l'adsorption de H_{opd} et H_{pd} sur la surface métallique.
- Figure I.9.** Représentation de la codéposition de deux métaux $M1$ et $M2$ à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant i_T et un potentiel E .
- Figure I.10.** Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.
- Figure I.11.** Courbes théoriques d'une nucléation bidimensionnelle 2D.
- Figure I.12.** Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.
- Figure I.13.** Activité pour le dégagement d'hydrogène en fonction de la force de liaison M-H pour différents métaux.
- Figure II.1.** Montage électrochimique : Potentiostat-Galvanostat « VoltaLab » avec cellule thermostatée à double enveloppe.
- Figure II.2.** Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.
- Figure II.3.** Différents aspects des voltampérogrammes cycliques. (a) Cas d'un système "rapide", (b) Cas d'un système "quasi-rapide", (c) cas d'un système "lent", (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique.
- Figure II.4.** Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

- Figure II.5.** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Figure II.6.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.
- Figure II.7.** Circuit équivalent de Randles.
- Figure II.8.** Diagramme de Nyquist pour un système faradique.
- Figure II.9.** Diagramme de Bode pour un système faradique.
- Figure II.10.** Représentation schématique de la courbe densité de courant-potentiel avec les droites de Tafel (échelle semi-logarithmique).
- Figure II.12.** Schéma de fonctionnement d'un MEB.
- Figure II.13.** Schéma du principe de la diffraction des rayons X.
- Figure III.1.** Voltampérogramme relatif au sel support (0.4 M de citrate de sodium), Sur électrode en Pt. Température ambiante et $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Figure III.2.** Voltamogrammes cycliques tracés sur électrode de Pt plongée dans une solution contenant 0.4 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ avec addition de : a) 0.25 M sulfate de nickel + 0.05 M chlorure de nickel ; b) : solution (a)+ 0.1 M molybdate de sodium ; c) solution (a) + 0.1 M tungstate de sodium ; d) solution (a)+ 0.1 M molybdate de sodium + 0.1 M tungstate de sodium. Température ambiante, $\text{pH}=6.25$, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Figure III.3.** Tracés de polarisation cathodique du système NiW obtenus en solution de dépôt à différents pHs. Température ambiante et vitesse de balayage de 50 mV/Sec.
- Figure III.4.** Voltamogrammes cycliques tracés sur électrode de Pt à différentes limites cathodiques. Température ambiante, $\text{pH}= 6.25$ et $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) : NiMo ; b) : NiW ; c) : NiMoW ; d) branche cathodique des alliages NiMo, NiW et NiMoW.
- Figure III.5.** Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de Ni sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{tc} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).
- Figure III.6.** Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de l'alliage NiMo sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{tc} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).
- Figure III.7.** Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de l'alliage NiW sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz.

(d) : la variation de R_{tc} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).

- Figure III.8.** Diagrammes de Nyquist pour la déposition du ternaire NiMoW sur une électrode en Cu. pH : 6.25 (a) et 8.25 (b). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{tc} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).
- Figure III.9.** a) Courbes théoriques d'une nucléation bidimensionnelle 2D.
b) Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.
- Figure III.10.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni sur substrat de Pt. A température ambiante et pH : 6 (a) et 9 (b).
- Figure III.11.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-Mo sur substrat en Pt à température ambiante et pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.12.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-W sur substrat en Pt à température ambiante et pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.13.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-Mo-W sur substrat de Pt à température ambiante et pH= : 6.25 (a), 8.25 (b).
- Figure III.14.** Transitoires des courants normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} pour la déposition de Ni à différents potentiels sur électrode de Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D : a) pH=6, b) pH=9.
- Figure III.15.** Transitoires des courants normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo à plusieurs potentiels sur substrat du Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D ; pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.16.** Transitoires des courants normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D ; pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.17.** Transitoires des courants normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo-W à différents potentiels sur substrat de Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D : a) pH=6.25, b) pH=8.25.
- Figure III.18.** Transitoires des courants normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} pour la déposition de Ni à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D : a) pH=6, b) pH=9.
- Figure III.19.** Transitoires des courants normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo à plusieurs potentiels sur substrat du

Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D ; pH= : 3(a), 6 (b) et 9 (c).

- Figure III.20.** Transitoires des courants normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.21.** Transitoires des courants normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D : a) pH=6.25, b) pH=8.25.
- Figure III.22.** Dépendance de courant transitoire en fonction de $(t^{1/2})$ et $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni sur substrat de Pt : a) pH=6, b) pH=9.
- Figure III.23.** Dépendance de courant transitoire en fonction de $(t^{1/2})$ et $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-Mo sur substrat de Pt ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.24.** Dépendance de courant transitoire en fonction de $(t^{1/2})$ et $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-W sur substrat de Pt ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.25.** Dépendance de courant transitoire en fonction de $(t^{1/2})$ et $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-Mo-W sur substrat de Pt : a) pH=6.25, b) pH=8.25.
- Figure III.26.** Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de Ni sur substrat en Pt à 25°C : a) pH=6 b) pH=9.
- Figure III.27.** Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiMo sur substrat du Pt à 25 C° ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.28.** Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiW sur substrat du Pt à 25C° ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).
- Figure III.29.** Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiMoW sur substrat de Pt à 25C° : a) pH=6.25, b) pH=8.25.
- Figure IV.1.** Morphologie de surface de l'alliage NiMo déposé à : -0.9 V/ECS, 25 C° (a) ; -1.0V/ECS, 25C° (b) ; -1.3V/ECS, 25C° (c) ; -1.0V/ECS, 45C° (d)
- Figure IV.2.** Spectre EDX de l'alliage NiMo déposé à -1.0 V/ECS sur substrat en laiton (Cu-Zn), température ambiante pendant 30 minutes.
- Figure IV.3.** Microscope électronique à balayage (MEB) pour les alliages de NiW. (a) : E= -1.2 V/ECS et pH=6. (b) : E= -1.3 V/ECS et pH=6. (c-d) : E= -1.4 V/ECS et pH=6. (e) : E= -1.4 V/ECS et pH=3. (f) : E= -1.4 V/ECS et pH=9.

- Figure IV.4.** Spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-W déposés à différents potentiels cathodiques et à température ambiante et $\text{pH} = 6$. À titre de comparaison, les spectres de Ni pur et de l'alliage NiW déposés à partir d'un bain alcalin ($\text{pH} = 9$) y sont également insérés.
- Figure IV.5.** Microscope électronique à balayage (MEB) pour les alliages de NiMoW déposés sur des substrats en cuivre à température ambiante et à $\text{pH}=6.25$. (a) : $E = -1.4 \text{ V/ECS}$ et $\text{Mo/W}=2$. (b) : $E = -1.4 \text{ V/ECS}$ et $\text{Mo/W}=0.5$. (c) : $E = -1.4 \text{ V/ECS}$ et $\text{Mo/W}=1$. (d) : $E = -1.2 \text{ V/ECS}$ et $\text{Mo/W}=1$.
- Figure IV.6.** Spectres de diffraction des rayons X des alliages NiMoW déposés à température ambiante et à différents pH .
- Figure IV.7.** Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiMo obtenus à différents potentiels et $\text{pH}=6$ (a-b) et à -1.4 V/ECS à différents pH (c-d).
- Figure IV.8.** Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiW obtenus à différents potentiels et $\text{pH}=6$ (a-b) et à -1.4 V/ECS à différents pH (c-d).
- Figure IV.9.** Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiMoW obtenus à différents potentiels et $\text{pH} : 6.25$ (a-b) et 8.25 (c-d).
- Figure IV.10.** Les courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de Ni dans un milieu de 30% KOH à 25°C , à potentiel appliqué de -1.2 V et à différents pH .
- Figure IV.11.** Courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels, a) $\text{pH}=3$, b) $\text{pH}=6$, c) $\text{pH}=9$.
- Figure IV.12.** Les courbes de polarisation de Tafel pour les dépôts de NiW dans un milieu de 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels, $\text{pH}=3$ (a), $\text{pH}=6$ (b) et $\text{pH}=9$ (c).
- Figure IV.13.** Courbes de polarisation de Tafel pour les dépôts de NiMoW en milieu 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels. $\text{pH}=6,25$ (a), $\text{pH}=8,25$ (b).
-

Liste des tableaux

- Tableau I.1.** Pouvoirs calorifiques pour l'hydrogène et quelques carburants classiques (1 atm, 25C°).
- Tableau I.2.** Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.
- Tableau II.1.** Composition des bains électrolytiques utilisés.
- Tableau III.1.** Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance, solution de déposition de Ni.
- Tableau III.2.** Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiMo.
- Tableau III.3.** Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiW.
- Tableau III.4.** Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiMoW.
- Tableau III.5.** Valeur de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.
- Tableau III.6.** Valeur de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.
- Tableau III.7.** Valeur de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.
- Tableau III.8.** Valeur de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.
- Tableau III.9.** Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.
- Tableau III.10.** Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.
- Tableau III.11.** Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.
- Tableau III.12.** Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.
- Tableau III.13.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.
- Tableau III.14.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.

- Tableau III.15.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.
- Tableau III.16.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.
- Tableau IV.1.** Composition de l'alliage NiMo déposé à -1.0 V/ECS en solution contenant deux teneurs différentes en molybdate.
- Tableau IV.2.** Teneur en tungstène pour l'alliage NiW déposé à différents valeurs du potentiel appliqué et à différents pH.
- Tableau IV.3.** Teneurs en tungstène et en molybdène pour l'alliage NiMoW déposé à différents valeurs du potentiel appliqué et à différents rapports Mo/W, pH=6.25.
- Tableau IV.4.** Paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et taux de corrosion pour les dépôts de NiMo dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.
- Tableau IV.5.** Paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et le taux de corrosion pour les électrodépôts de NiW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.
- Tableau IV.6.** Paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et le taux de corrosion pour les électrodépôts de NiMoW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.
- Tableau IV.7.** Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de Ni dans un milieu de 30% KOH, à potentiel appliqué de -1.2 V et à différents pH.
- Tableau IV.8.** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.
- Tableau IV.9.** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiW dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.
- Tableau IV.10.** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMoW dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.
-

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
-----------------------	----

CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	04
I.1. L'ÉCONOMIE DE L'HYDROGÈNE	04
I.2. LES APPLICATIONS DE L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE	07
I.2.1. LA PILE À COMBUSTIBLE	07
I.2.2. LE MOTEUR À COMBUSTIBLE INTERNE	08
I.2.3. SYNTHÈSE DU MÉTHANOL	08
I.2.4. SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE	09
I.2.5. DÉSULFURATION DES HYDROCARBURE	09
I.3. LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE	09
I.3.1. PRODUCTION D'HYDROGÈNE À PARTIR DES ÉNERGIES FOSSILES	10
I.3.1.1. REFORMAGE À LA VAPEUR (VAPOREFORMAGE)	10
I.3.1.2. OXYDATION PARTIELLE	11
I.3.1.3. REFORMAGE AUTOTHERME	12
I.3.1.4. GAZÉFICATION DU CHARBON	12
I.3.2. PRODUCTION D'HYDROGÈNE À PARTIR DE LA BIOMASSE	13
I.3.3. PRODUCTION PHOTO-BIOLOGIQUE (BIO-PHOTOLYSE)	13
I.3.4. PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DÉCOMPOSITION DE L'EAU	14
I.3.4.1. PHOTO-ÉLECTROLYSE DE L'EAU	14
I.3.4.2. ELECTROLYSE DE L'EAU	14
I.3.4.2.1. PRINCIPE	15
I.3.4.2.2. ASPECT THERMODYNAMIQUE	15
A) TENSION RÉVERSIBLE	17
B) TENSION THERMO-NEUTRE	18
C) TENSION PRATIQUE D'ÉLECTROLYSE	18
I.4. LES DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES D'ÉLECTROLYSE	20
I.4.1. ELECTROLYSE ALCALINE	20
I.4.2. ELECTROLYSEUR À HAUTE TEMPÉRATURE	21
I.4.3. ELECTROLYSEUR À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS PEM	23
I.5. MÉCANISME DE RÉACTION DE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE HER	25
I.5.1. DIFFÉRENTES ÉTAPES DE LA RÉACTION DE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE	25
I.5.2. VITESSE DES TROIS ÉTAPES DE LA RÉACTION DE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE	27
I.6. ELECTRODÉPOSITION DES ALLIAGES MÉTALLIQUES	29
I.6.1. PRINCIPE DE LA CODEPOSITION	29
I.6.2. NUCLÉATION ET CROISSANCE ÉLECTROCHIMIQUE D'UN DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE	31
I.6.2.1. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA NUCLÉATION ÉLECTROCHIMIQUE	31
I.6.2.2. MODÈLES DE LA NUCLÉATION ÉLECTROCHIMIQUE	32
A) MODELE DE BEWICK (NUCLEATION 2D)	33
B) MODÈLE DE SCHARIFKER ET HILLS (NUCLÉATION 3D)	34

CHAPITRE II : CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION	43
II.1. TECHNIQUES D'ÉLABORATION	43
II.1.1. MONTAGE ÉLECTROCHIMIQUE	43
II.1.1.1. CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE	43
II.1.1.2. ELECTRODES	44
A) ELECTRODE DE TRAVAIL	44
B) ELECTRODE AUXILIAIRE	44
C) ELECTRODE DE RÉFÉRENCE	45
II.1.1.3. ELECTROLYTES	45
II.2. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES	46
II.2.1. VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE	47
II.2.1.1. ASPECTS THÉORIQUES ET PRINCIPE	47
II.2.1.2. CRITÈRES D'ANALYSE ET DE DISCRIMINATION DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES EN VOLTAMÉTRIE	50
II.2.2. CHRONOAMPÉROMÉTRIE	51
II.2.3. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	53
II.2.4. EXTRAPOLATION DES DROITES DE TAFEL	59
II.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	63
II.3.1. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE ; MICROSCOPE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	63
II.3.2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE ; DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	65

CHAPITRE III : SYSTÈMES NiMo, NiW ET NiMoW- ETUDE ELECTROCHIMIQUE

INTRODUCTION	68
III.1. CHOIX DES BAINS ÉLECTROLYTIQUES	68
III.2. ETUDE PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE	69
III.2.1. VOLTAMOGRAMME DE L'ÉLECTROLYTE SUPPORT	69
III.2.2. VOLTAMOGRAMMES POUR LES SYSTÈMES Ni, NiMo, NiW ET NiMoW	69
III.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	74
III.4. LA CINÉTIQUE DE NUCLÉATION ET CROISSANCE DES DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES	83
III.4.1. DÉTERMINATION DE TYPE DE NUCLÉATION PAR CHRONOAMPÉROMÉTRIE	85
III.4.2. SIMULATION AVEC LE MODÈLE DE BEWICK (2D)	90
III.4.3. SIMULATION AVEC LE MODÈLE DE SCHARIFKER-HILLS	93
III.4.4. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES	99
IV.5. CONCLUSION	107

CHAPITRE IV : REVÊTEMENTS NiMo, NiW ET NiMoW - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

INTRODUCTION	109
IV.1. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE, STRUCTURALE ET COMPOSITIONNELLE DES DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES	109
IV.1.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ÉLECTRODÉPÔTS DE NiMo	109

IV.1.2. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES DÉPÔTS DE NiMo	109
IV.1.3. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ÉLECTRODÉPÔTS DE NiW	112
IV.1.4. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES ÉLECTRODÉPÔTS DE NiW	113
IV.1.5. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ÉLECTRODÉPÔTS DE NiMoW	116
IV.1.6. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES ÉLECTRODÉPÔTS DE NiMoW	117
IV.2. ETUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DES DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES	120
IV.2.1. ETUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DES DÉPÔTS NiMo	121
IV.2.1.1. MÉTHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL	121
IV.2.1.2. MÉTHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	121
IV.2.2. ETUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DES DÉPÔTS NiW	123
IV.2.2.1. MÉTHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL	123
IV.2.2.2. MÉTHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	123
IV.2.3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DES DÉPÔTS NiMoW	125
IV.2.3.1. MÉTHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL	125
IV.2.3.2. MÉTHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	125
IV.3. ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUES DES ÉLECTRODÉPÔTS VIS-À-VIS À LA RÉACTION DE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE HER	128
IV.3.1. ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUES DES DÉPÔTS DE Ni VIS-À-VIS DE HER	129
IV.3.2. ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUES DES DÉPÔTS DE NiMo VIS-À-VIS DE HER	131
IV.3.3. ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUES DES DÉPÔTS DE NiW VIS-À-VIS DE HER	132
IV.3.4. ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUES DES DÉPÔTS DE NiMoW VIS-À-VIS DE HER	134
IV.4. CONCLUSION	136
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 138
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 141

Introduction

générale

INTRODUCTION GENERALE

La demande croissante en énergie a conduit à un épuisement rapide de ressources fossiles actuellement disponibles. En plus du caractère polluant de leur utilisation, le pétrole, le charbon et le gaz naturel représentent à eux seuls 90 % de la demande en énergie primaire. D'après certaines estimations récentes, si la consommation est maintenue à ce rythme, dans moins de 40 ans les réserves de pétrole seraient épuisées. Quant au gaz naturel et au charbon, dont la consommation contribue grandement au réchauffement climatique et à la pollution, ils disparaîtraient respectivement dans 60 et 140 ans environ [1]. Les réserves en uranium-235 utilisé en énergie nucléaire par fission, quant à lui ne serait plus disponible au-delà de 2040 (dans 23 ans) ! L'enjeu énergétique des prochaines années est donc triple : faire face d'une part à la disparition des ressources énergétiques actuelles, et d'autre part à une demande toujours croissante, tout en préservant notre environnement. L'ère d'après pétrole a donc bel et bien commencé et le développement de sources d'énergie alternatives économiques, durables et non-polluantes est incontournable. D'après le rapport « Global Trends in Renewable Energy Investment-2017 » de l'institut des finance et management [2], pour l'année en cours, environ 242 milliards de dollars sont affectés à travers le monde, aux investissements et activités de recherche dans le domaine des énergies renouvelables contre 47 milliards de dollars en 2004.

L'hydrogène, qui est à la fois renouvelable, compatible avec toutes les autres sources d'énergie et sans effets polluants, est l'une des meilleures solutions proposées à ce jour malgré quelques obstacles technologiques liés à son stockage et à son transport [3]. Des véhicules propres et silencieux consommant de l'hydrogène sont déjà sur le marché, d'où l'importance stratégique d'un appui technologique dans le domaine de sa fabrication.

A l'heure actuelle, la production de l'hydrogène à l'échelle industrielle se fait majoritairement (95% environ) à partir de combustibles fossiles (vapo-reformage du gaz naturel, du méthanol) avec émanation de gaz à effet de serre. En plus, cette production ne recouvrirait aujourd'hui que 1.5 % de la demande mondiale en énergie, ce qui signifie qu'il y'a beaucoup à faire du côté production pour que l'hydrogène atteigne une part significative, surtout avec le développement industriel mondial en pleine croissance [4].

Le recours à la technologie électrochimique dans le domaine des énergies renouvelables, notamment dans la synthèse de ce vecteur d'énergie si prometteur, représente donc un nouveau défi, non seulement du point de vue technologique, mais aussi du point de vue écologique. L'autre avantage de ce procédé réside dans le fait que les produits obtenus sont de grande pureté.

L'un des principaux obstacles pour le développement de l'hydrogène électrolytique dans le court terme est le fait que le coût de production actuel n'est pas encore compétitif avec celui produit par les méthodes conventionnelles [5]. La réduction des coûts peut être obtenue par l'amélioration de l'efficacité des électrolyseurs, notamment par l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode stables et performants. La qualité de ces matériaux ainsi que leurs propriétés électro-catalytiques dépendent des conditions de leur obtention.

Aujourd'hui, les dispositifs technologiques utilisés pour produire l'hydrogène renferment des métaux nobles comme le platine. La rareté et le coût de ce métal sont des freins au développement économique de la filière hydrogène sur le long terme.

Les alliages de tungstène et de molybdène avec des métaux du groupe du fer, en particulier les alliages NiW et NiMo, connus pour leurs propriétés fonctionnelles exceptionnelles telles que les résistances thermique, à l'usure et à la corrosion, une micro-dureté élevée et une excellente activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène. Sont des matériaux très prometteurs dans cette technologie [6-8].

L'objectif de cette thèse s'inscrit dans le cadre de la contribution au développement des énergies renouvelables en termes de matériaux. On s'est proposé d'élaborer par voie électrochimique en couches fonctionnelles, des dépôts de nickel et de ses alliages au tungstène et au molybdène et en étudier les propriétés électro-catalytiques dans la production d'hydrogène par électrolyse alcaline.

Dans le premier chapitre, nous présentons tout d'abord le contexte et les motivations de la présente étude. Un état d'art sur les propriétés de l'hydrogène, les domaines de son utilisation ainsi que les différents procédés utilisés pour sa synthèse sont présentés. Une attention particulière a été consacrée à l'électrolyse alcaline. Ce chapitre propose également un survol de la littérature sur l'emploi de cette technique ainsi que les résultats les plus intéressants obtenus par différents groupes de recherche. Cette étude bibliographique a permis de définir notre principal cadre d'étude.

Les conditions expérimentales et les techniques utilisées pour synthétiser et caractériser les matériaux d'électrode sont présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la qualité et la composition des dépôts. L'effet de la nature et la composition de l'électrolyte, son pH, le potentiel de déposition ainsi que le rapport des concentrations des différents cations métalliques (Ni^{2+} , Mo^{3+} , W^{6+}) en solution, sur les caractéristiques des dépôts ont été étudiés par différentes techniques. Les mécanismes de formation des composés tels que Ni, NiMo, NiW, NiMoW, ont été

étudiés en détail par méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance, etc).

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation des propriétés structurales, compositionnelles et morphologiques des dépôts, leur caractérisations de stabilité en milieu agressif ainsi que l'action électro-catalytique des différents dépôts synthétisés dans les conditions optimisées, vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin concentré.

Nous concluons ensuite, en résumant l'ensemble des résultats obtenus et en proposant les études en perspective.

Chapitre I

Approche bibliographique

INTRODUCTION

La situation énergétique mondiale est marquée par la consommation croissante d'énergie et le recours, toujours en hausse, aux énergies d'origine fossile (pétrole, gaz naturel et charbon) pour deux raisons : l'une est l'accroissement accéléré de la population, qui devrait atteindre 8 milliards d'individus en 2050, l'autre réside dans le fait que les pays en développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique. Ce système énergétique fait planer une double menace sur notre environnement : il expose la planète à l'épuisement de sa réserve naturelle et contribue à l'effet de serre. Pour un développement durable pour les générations futures, il devient urgent, après la prise de conscience de Kyoto en 1997, de développer les sources d'énergie les plus respectueuses de l'environnement.

Des recherches sont à pied d'œuvre à travers le monde pour trouver l'alternative la plus adéquate. La filière hydrogène, à côté de l'énergie photovoltaïque est de loin en première place. Selon certaines estimations, les énergies renouvelables modernes devraient couvrir entre 5 et 10 % des besoins énergétiques en 2025, de 30 à 50 % en 2050 et 80 % de ces besoins en 2100 [9]. Des investissements colossaux sont à réaliser pour atteindre ces objectifs. C'est à dire que, académiciens et industriels sont tous impliqués dans la préparation de l'ère de l'après pétrole.

I.1. L'ECONOMIE DE L'HYDROGENE

Il y a près d'un siècle et demi, en 1874, Jules Verne devinait déjà qu'un jour, l'eau serait employée comme source d'énergie. Il écrivait dans "l'Île mystérieuse" : "Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolement ou simultanément fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir" ![10]. Aujourd'hui, le rêve de l'écrivain n'est plus une fiction. : Des véhicules hybrides de toutes sortes circulent déjà dans plusieurs pays en se servant d'hydrogène comme carburant. L'hydrogène que l'on peut produire à partir de l'eau est désormais au cœur des recherches scientifiques intenses à travers le monde. D'ailleurs il est prévu que vers l'an 2030, 15 % de l'énergie consommée en Europe et 28 % aux USA proviendront de cette source [11]. Ce vecteur d'énergie est aujourd'hui produit à 95 % à partir du gaz naturel, une source fossile polluante et à durée de vie limitée.

A l'état pur, l'hydrogène a des caractéristiques uniques qui en font un candidat énergétique idéal [12]. Sur une base de masse, la quantité d'énergie produite pendant la combustion de

l'hydrogène est supérieure à celle dégagée par tout autre carburant, avec un faible pouvoir calorifique (également connu sous le pouvoir calorifique inférieur PCI) [13] 2,4, 2,8 et 4 fois supérieure à celle du méthane, l'essence et le charbon, respectivement. L'hydrogène réagit en effet facilement avec l'oxygène dans une réaction fortement exothermique dont l'enthalpie est énorme :



Le **tableau (I.1)** montre que le rapport énergétique de l'hydrogène est plus élevé par rapport à tout carburant parce que l'hydrogène est l'élément le plus léger et il n'a pas d'atomes de carbone lourds. Par conséquent, pour un devoir de charge donné, la masse d'hydrogène requise est seulement d'environ un tiers de la masse de carburant hydrocarboné nécessaire. Il est pour cette raison que l'hydrogène a été largement utilisé dans le programme de l'espace, où le poids est crucial. Pendant des décennies, par exemple, la NASA a utilisé de l'hydrogène liquide aux véhicules spatiaux de puissance.



Figure I.1. Les coupures d'approvisionnement en carburant lors de la seconde guerre mondiale a fait redécouvrir l'importance du cheval dans les moments difficiles ! [14].



Figure I.2. L'EcoBus3 à hydrogène de Mercedes-Benz est animé par un moteur électrique alimenté par une pile à combustible [15]

Tableau I.1. Pouvoirs calorifiques pour l'hydrogène et quelques carburants classiques (1 atm, 25°C°) [13]

<i>Carburant</i>	<i>Pouvoir calorifique supérieur</i>	<i>Pouvoir calorifique inférieur</i>
Hydrogène	141.86 kJ g ⁻¹	119.93 kJ g ⁻¹
Méthane	55.53 kJ g ⁻¹	50.02 kJ g ⁻¹
Propane	50.36 kJ g ⁻¹	45.60 kJ g ⁻¹
Essence	47.50 kJ g ⁻¹	44.50 kJ g ⁻¹
Diesel	44.80 kJ g ⁻¹	42.50 kJ g ⁻¹
Méthanol	19.96 kJ g ⁻¹	18.05 kJ g ⁻¹

Plus récemment, des véhicules lourds et légers avec moteurs à combustion interne à hydrogène sont commercialisés à travers le monde.

Cependant, malgré que, comparé avec les hydrocarbures, l'hydrogène gazeux a une bonne densité d'énergie par poids (33,3 kWh kg⁻¹), sa densité d'énergie par volume est relativement pauvre (2.5 kWh L⁻¹), soit d'environ 3,5 fois plus faible que la densité d'énergie par volume d'essence [16]. En d'autres mots, à température et pression atmosphérique ambiante 1 kg de H₂ a un volume de 11m³, faire de l'hydrogène un carburant économiquement compétitif pour les

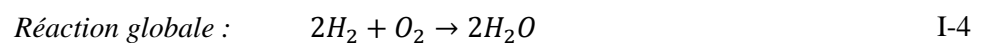
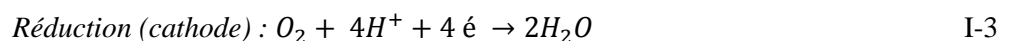
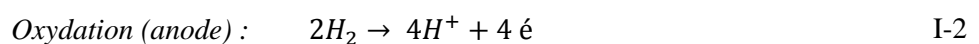
applications énergétiques mobiles et dans les transports implique fondamentalement une réduction du volume. Ceci est généralement accompli par augmentation de la pression (dans des bouteilles de gaz avec une pression maximale jusqu'à 80 MPa) ou par liquéfaction (obtenu par abaissement de la température) [17].

I.2. LES APPLICATIONS DE L'HYDROGENE COMME VECTEUR ENERGETIQUE

L'hydrogène comme vecteur énergétique peut être utilisé pour de nombreuses applications. Certaines sont actuellement développées de façon industrielle alors que d'autres sont encore à l'état de prototype.

I.2.1. LA PILE A COMBUSTIBLE

Le principe de la pile à combustible a été démontré par l'Anglais William Grove, en 1839. Le processus peut être décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En fait, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Une PAC est un assemblage de cellules élémentaires, comprenant deux électrodes (anode et cathode) chargées en catalyseur et séparées par un électrolyte. L'hydrogène est oxydé à l'anode ; les protons traversent ensuite l'électrolyte pour se retrouver à la cathode où ils réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau, seul sous-produit de cette réaction.



En raison de sa haute efficacité énergétique, la pile à combustible est considérée comme l'un des principaux moteurs pour l'hydrogène comme carburant d'avenir [18].

Des constructeurs automobiles ont développés des technologies avancées et des véhicules dotés de moteurs électriques alimentés par des PAC sont déjà commercialisés [19-20].

I.2.2. LE MOTEUR A COMBUSTIBLE INTERNE

L'hydrogène peut être brûlé directement dans un moteur à combustion interne, avec des avantages remarquables par rapport aux moteurs à essence. Les moteurs à combustion interne à pistons exploités en mode essence ou diesel sont venus sur le marché à la fin du 19ème siècle. Toutefois, un moteur tournant à combustion interne à l'hydrogène a une efficacité maximale d'environ 38%, soit 8% de plus que le moteur à combustion interne à essence et pratiquement sans émission [13].

I.2.3. SYNTHÈSE DU METHANOL

Le méthanol, un carburant écologique produit à partir d'hydrogène et des rejets de CO₂, présente d'importants atouts qui en font un candidat pour contribuer au remplacement d'une partie de l'énergie d'origine fossile ou nucléaire consommée actuellement.

Le gaz de synthèse, obtenu à partir du gaz naturel, vers 830°C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : H₂ (72 %), CO (13 %), CO₂ (8 %), impuretés (eau, méthane). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de cuivre et de zinc sur alumine (durée de vie de 3 ans) :



Le méthanol sert principalement à produire le MTBE (*Methyl Tertiary-Butyl Ether*) qui est devenu l'un des produits de base des carburants suite à des mesures de reformulation des essences (Federal Reformulated Gasoline Program) imposées par l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1995 [21]. Le méthanol est également utilisé dans des piles à combustible telles que les RMFC (*Reformed Methanol Fuel Cell*) où le méthanol est reformé pour produire le dihydrogène qui alimentera la pile et les piles DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile et ne nécessite pas d'être reformé

La production mondiale de méthanol en 2016 était de 125 millions de tonnes environ. Elle consomme en moyenne 1 500 m³ d'hydrogène par tonne de méthanol produit ce qui correspond à une consommation annuelle avoisinant 190 milliards de m³ d'hydrogène [22].

I.2.4. SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE

L'ammoniaque est une substance de base de l'industrie chimique qui sert notamment à fabriquer des engrais azotés et des explosifs. Pour produire 1 tonne d'ammoniaque (NH_3), il faut 658 m^3 d'azote et 1974 m^3 d'hydrogène, mesurés à 1 bar et $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La synthèse de NH_3 a lieu à haute pression (8 à 30 MPa), 350 à 500°C , en présence de catalyseurs contenant du fer. Le rendement est faible (environ 20 %), ce qui nécessite un recyclage du gaz non converti après récupération de NH_3 par refroidissement.



L'azote provient de l'air. L'hydrogène est obtenu principalement par vapo-reformage du gaz naturel (composé de méthane, CH_4) mais aussi, particulièrement en Chine, à partir du charbon, lors de l'élaboration du coke ou par gazéification en présence d'eau. En 2016, les capacités mondiales de production sont de 219 millions de tonnes/an d'ammoniac [23].

I.2.5. DESULFURATION DES HYDROCARBURES

La production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures nécessite l'utilisation de catalyseurs généralement très sensibles à l'empoisonnement par le soufre. Il est donc nécessaire d'éliminer préalablement les composés soufrés éventuellement présents dans la charge d'hydrocarbure [24].

La désulfuration s'effectue généralement en deux étapes : une hydrogénation catalytique suivie d'une élimination finale des composés soufrés. Les composés sont d'abord transformés en H_2S par réaction avec de l'hydrogène mélangé au gaz à traiter. La réaction s'effectue à environ $350 - 400^\circ\text{C}$, en présence de catalyseur d'hydrogénation (Co-Mo ou Ni-Mo). La teneur en hydrogène dans le gaz est de 2 à 5 % en volume.

L'élimination complète du soufre se fait finalement par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc à environ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ selon la réaction :



I.3. LA PRODUCTION D'HYDROGENE

L'utilisation de l'hydrogène en tant que "vecteur énergétique" en piles à combustible pour des applications mobiles et stationnaires peut représenter à terme (2030 – 2050) un marché potentiel

très important. Ainsi, les évaluations prospectives de développement de l'hydrogène en énergie réalisées lors de la dernière décennie montrent des taux de pénétrations du marché automobile mondial à l'horizon 2050 pouvant aller jusqu'à 40% [25], ce qui reviendrait en gros à devoir globalement doubler la production mondiale actuelle, et à la multiplier par au moins 5 dans les régions les plus industrialisées comme l'Europe ou les Etats Unis qui comptent une voiture particulière pour deux habitants.

La production annuelle de l'hydrogène est estimée à environ 55 millions de tonnes avec une augmentation de consommation d'environ 6% par an [26]. Plusieurs techniques existent pour la production de l'hydrogène. Certaines de ces techniques sont arrivées à maturité de production commerciale, d'autres sont encore à l'échelle expérimentale. Aujourd'hui, l'hydrogène est produit principalement par le reformage à la vapeur du gaz naturel (vaporeformage), un processus qui conduit à des émissions massives de gaz à effet de serre [27-28]. Près de 50% de la demande mondiale pour l'hydrogène est actuellement généré par reformage à la vapeur du gaz naturel, environ 30% à partir des hydrocarbures, 18% à partir de la gazéification du charbon, de 3,9% par électrolyse de l'eau, et 0,1% d'autres sources [29].

Le problème fondamental pour la production d'hydrogène réside dans le développement de technologies alternatives à celles basées sur les combustibles fossiles. Ce problème peut être confronté à l'utilisation des ressources renouvelables alternatives et des méthodes de production connexes, comme l'électrolyse de l'eau, la photolyse de l'eau, la gazéification ou de la pyrolyse de la biomasse, etc....

I.3.1. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ENERGIES FOSSILES

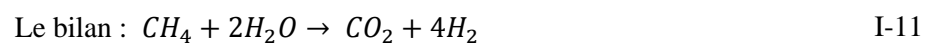
I.3.1.1. REFORMAGE A LA VAPEUR (VAPOREFORMAGE)

Le reformage à la vapeur est actuellement l'un des processus les plus répandus et en même temps moins coûteux pour la production d'hydrogène [30]. Les matières premières les plus fréquemment utilisés sont le gaz naturel et des hydrocarbures légers, le méthanol et d'autres hydrocarbures oxygénés [31].

Le procédé de vaporeformage (SR : *Steam Reforming*) comprend deux étapes. Dans la première étape, la matière première d'hydrocarbure est mélangée avec la vapeur d'eau et envoyée dans un réacteur catalytique. Pendant ce processus, le gaz de synthèse (mélange de gaz H₂/CO) est produit avec faible teneur en CO₂. Dans la deuxième étape, le gaz produit est introduit dans un convertisseur catalytique de CO, où le monoxyde de carbone est converti en grande partie à l'aide

de la vapeur d'eau en dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz (PSA : *Pressure Swing Adsorption*) qui permet d'obtenir l'hydrogène pur à 99,99% [32].

Actuellement la technique de reformage du méthane à la vapeur (SMR : *Steam Methane Reforming*), est la plus communément utilisée pour produire l'hydrogène en grande quantité par une conversion endothermique. Le gaz naturel contient le méthane comme composé majeur, mais contient aussi du CO₂ et du soufre, ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration [33]. Le procédé de vaporeformage se divise alors en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de *Water Gas Shift* entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂.



La réaction globale est généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 900 à 1200K° et à des pressions de 5 à 25 bars [33].

I.3.1.2. OXYDATION PARTIELLE

L'oxydation partielle du gaz naturel, essentiellement du méthane, est actuellement une technique maîtrisée pour la production d'hydrogène, par lequel l'hydrogène est produit par combustion partielle du méthane avec l'oxygène pour donner de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène [34]. Les réactions sont exothermiques et se déroulent (en général) sans catalyseur, dans lequel la matière première est gazéifiée en présence d'air ou d'oxygène à des températures dans la gamme 1300 C°-1500 C° et des pressions dans la gamme 3-8 MPa. Le monoxyde de carbone produit (CO) est encore converti à H₂ en présence d'H₂O :

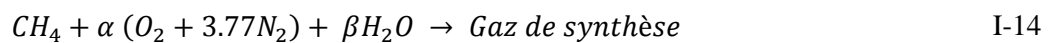


Pour l'oxydation partielle catalytique (CPOX : *Catalytic Partial Oxidation*), le contrôle de la température est difficile en raison de la nature exothermique des réactions. Des catalyseurs peuvent être ajoutés au système d'oxydation partielle afin d'abaisser la température de fonctionnement.

I.3.1.3. REFORMAGE AUTOTHERME

Le reformage autotherme (ATR : *Autothermal Reforming*) est une combinaison de reformage à la vapeur (endothermique) et l'oxydation partielle (exothermique) [35]. La chaleur dégagée de l'oxydation partielle serait utilisée ensuite par le vaporeformage qui est une réaction endothermique. Donc l'apport de la chaleur au système ne sera plus nécessaire.

Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers un réacteur pour la production de gaz de synthèse. La réaction globale mise en jeu est donnée par [36] :

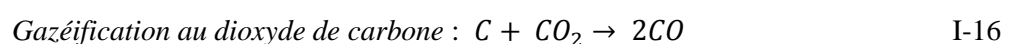
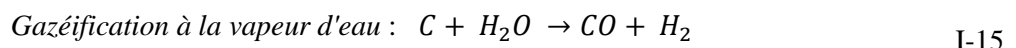


La composition du gaz de synthèse produit dépend essentiellement du rapport molaire (Vapeur / Méthane) dans la charge d'alimentation du réacteur, de la température du réacteur de reformage et de la pression du réacteur de reformage [37]. Outre sa grande souplesse dans l'ajustement du rapport H₂/CO, ce procédé présente l'intérêt d'un arrangement de réacteur très compact permettant, a priori, des capacités de production élevées. Pour ces raisons, il suscite beaucoup d'intérêt pour la filière GtL (*Gas to Liquid*) qui requiert un rapport H₂/CO de 2.1 environ [38]. Ce procédé est le plus prometteur à court terme car il permet de réduire les coûts actuels de production [39].

I.3.1.4. GAZEIFICATION DU CHARBON

Cette technique fut la source principale de la production d'hydrogène avant le reformage. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge du charbon (soit à l'état solide ou sous forme de boue) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de *Water Gas Shift*.

La gazéification [40] se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂).



La réaction de gazéification à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production du gaz combustible et mérite une attention particulière. Sur le plan industriel, lorsque l'on parle de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces réactions produisant ainsi le gaz combustible. Donc, pour se faire, il faut préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions ; à savoir, le charbon très concentré en carbone, les réactants CO_2 et H_2O ainsi qu'une quantité importante d'énergie. La réaction de gazéification du charbon de bois au dioxyde de carbone est plus largement étudiée [41]. Cette dernière caractérisée par une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

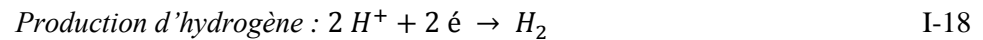
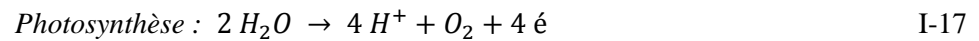
I.3.2. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA BIOMASSE

À court terme, la biomasse est prévue pour devenir probablement le substitut organique renouvelable au pétrole. La biomasse est disponible à partir d'une large gamme de sources, comme les déchets d'animaux, les résidus de récolte, les déchets agricoles, la sciure du bois, les plantes aquatiques, les déchets de papier, le maïs etc. [42]. L'hydrogène peut-être produit par des processus purement biologiques à travers la fermentation de la biomasse grâce à des micro-organismes ou directement par des bactéries telles que les cyanobactéries, les bactéries pourpres et des micro-algues. La gazéification décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée entre la biomasse et un réactif gazeux (vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H_2 . Un procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes [36] : Production du gaz de synthèse (GS) suivi de sa purification par élimination des impuretés (H_2S , NH_3 ...), conversion du monoxyde de carbone contenu dans le GS en hydrogène en présence de la vapeur d'eau et la purification finale pour la production d'hydrogène à grande pureté.

I.3.3. PRODUCTION PHOTO-BIOLOGIQUE (BIO-PHOTOLYSE)

Les procédés biologiques directs de production de l'hydrogène dépendent de la présence d'enzymes producteurs d'hydrogène qui catalysent la réaction chimique [43].

Les enzymes producteurs d'hydrogène contiennent des complexes métallo-clusters comme sites actifs. La production photo-biologique de l'hydrogène est basée sur deux étapes : photosynthèse et production d'hydrogène catalysée par les hydrogénases :



I.3.4. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DECOMPOSITION DE L'EAU

I.3.4.1. PHOTO-ELECTROLYSE DE L'EAU

La production de l'hydrogène par photo-électrolyse est une solution prometteuse [44]. Actuellement, elle est la méthode la moins coûteuse et la plus efficace de production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables, même si elle est encore dans la phase de développement expérimental [45]. Le principe repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur aux propriétés physiques adaptées. Si la photo-électrode (semi-conductrice) est immergée dans une solution aqueuse d'électrolyte exposée au rayonnement solaire, elle générera suffisamment d'énergie électrique pour amorcer les réactions de production d'hydrogène et d'oxygène. Lors de la production de l'hydrogène, les électrons libérés seront captés pour la production de l'oxygène [45].

I.3.4.2. ELECTROLYSE DE L'EAU

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une technologie connue depuis plus de deux siècles. C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIIIe siècle (1753-1815), qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau au tout début du XIXe siècle. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités de deux conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en hydrogène (H₂) et oxygène (O₂) moléculaires. Ce procédé a repris de l'intérêt particulièrement depuis la crise du pétrole dans les années 70 [46] qui a poussé les pays industrialisés à la recherche de sources d'énergie alternatives. L'avantage des procédés électrochimiques est l'obtention des produits de grande pureté, contrairement aux méthodes chimiques qui conduisent à des produits secondaires et des impuretés non désirables, leur inconvénient est son coût relativement élevé et le rendement énergétique n'est pas très bon [47].

I.3.4.2.1. PRINCIPE

Il s'agit d'une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique et séparées par une membrane pour éviter la recombinaison spontanée des produits de la réaction. En pratique, deux procédés principaux peuvent être utilisés : le procédé alcalin où l'électrolyte est de la potasse KOH, préférable à la soude essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates) et le procédé acide (l'électrolyte est de l'acide sulfurique H₂SO₄). Jusqu'à récemment, seul le procédé alcalin s'est développé sur le plan industriel, bien que le procédé en milieu acide permette un rendement plus élevé. La raison vient de ce que la gestion d'électrolytes acides concentrés pose des problèmes de corrosion quasi insurmontables, les solutions techniques étant très onéreuses. Ainsi, l'utilisation de métaux nobles de la famille du platine comme matériau d'électrode permet un fonctionnement en milieu acide mais cela revient cher et ne règle pas le problème de la corrosion de la cuve d'électrolyse, des pompes et autres éléments où circulent les fluides.

I.3.4.2.2. ASPECT THERMODYNAMIQUE

Les réactions électrochimiques impliquées dans l'électrolyse de l'eau dépendent du milieu utilisé :

❖ En solution acide, la décomposition de l'eau s'effectue suivant les réactions :

A la cathode, la réaction de réduction de proton a lieu :



Et à l'anode, la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène a lieu :



Ce qui donne globalement :



La Loi de Nernst donne la tension de décomposition réversible :

$$\Delta E_{thermo} = E_a - E_c = E_{(O_2/H_2O)}^o - E_{(H^+/H_2)}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \quad \text{I-22}$$

$$\Delta E_{thermo} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \quad \text{I-23}$$

Où R, T, F, E_0, P et a_{H_2O} représentent respectivement la constante molaire des gaz ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K), la constante de Faraday ($= 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), la tension de décomposition réversible dans les conditions normales (V), la pression de service de l'électrolyseur ($P_{H_2} = P_{O_2} = P(\text{Pa})$) et l'activité de la molécule d'eau.

À température standard (25 C°), on a :

$$E_{rev} = 1.23 + 0.0443 \log P \quad \text{I-24}$$

❖ En milieu basique, la décomposition de l'eau s'effectue suivant les réactions :

La réaction de réduction à la cathode :



Et l'oxydation à l'anode :



D'où la réaction globale :



Les valeurs des potentiels de demi-cellule cathodique et anodique sont de l'ordre de -0,828 V et 0,401 V, respectivement, à 298 K° et pH 14. Si les activités de l'eau et des espèces gazeuses sont considérées égales à l'unité, les potentiels requis relatifs à la cathode (E_c) et à l'anode (E_a) d'après l'équation de Nernst seront :

$$E_c = -0.828 - 0.059 \log a_{OH^-} \quad \text{I-28}$$

$$E_a = 0.401 - 0.059 \log a_{OH^-} \quad \text{I-29}$$

De ce qui précède, le potentiel minimal pour décomposer la molécule d'eau en H_2 et O_2 , est égal à 1.229 V ($E_a - E_c$). La réaction globale dans les deux cas est endothermique, avec $\Delta H = 285,83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La tension enthalpique ou thermo-neutre, de décomposition (correspondant au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur) est définie par :

$$E_{th}(T, P) = \frac{\Delta H(T, P)}{2F} \quad \text{I-30}$$

Ce qui donne un potentiel théorique de décomposition de l'eau de 1.48 V environ à 298 K°.

Pratiquement, les Valeurs usuelles des potentiels de cellules industrielles sont toujours supérieures à la tension réversible, de l'ordre de 1.7 à 2.1 V. Le potentiel supplémentaire nécessaire pour la décomposition de l'eau, est appelé surtension. Les surtensions sont généralement constituées d'une surtension d'activation ou de transfert électronique, de concentration, de diffusion (transfert de masse) et de résistance ohmique.

A partir de ces données, trois cas peuvent être distingués pour la tension de cellule d'électrolyse de l'eau (U) :

- $U < E_{réversible}$; la réaction n'a pas lieu.
- $E_{réversible} < U < E_{thermoneutre}$; un apport d'énergie est nécessaire.
- $E_{thermoneutre} < U$; la réaction crée de la chaleur.

Donc trois tensions de la cellule d'électrolyse de l'eau peuvent être définies, $E_{réversible}$, $E_{thermoneutre}$ et U qui sont respectivement : la tension réversible (ou thermodynamique), la tension thermoneutre (ou enthalpique) et la tension pratique.

A) TENSION REVERSIBLE

Elle représente la tension réversible pour la réaction de dissociation de l'eau [48]. Elle est obtenue à partir de ΔG et correspond uniquement à la demande en énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau (tension minimale thermodynamique), cette tension est donnée par la formule suivante :

$$E_{réversible} = \frac{\Delta G}{nF} \quad \text{I-31}$$

$E_{réversible}$: Tension réversible (V).

ΔG^0 : Energie libre de la réaction d'électrolyse. ($\Delta G^0 = +237.22 \text{ kJ mol}^{-1}$)

F : Constante de Faraday ; $F = 96500 \text{ C/mol}$.

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Application numérique : $E_{rév} = 1.23 \text{ V}$

B) TENSION THERMO-NEUTRE

La tension thermo-neutre représente la totalité de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Elle est obtenue à partir de ΔH et correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur, cette tension est donnée par la formule suivante :

$$E_{thermoneutre} = \frac{\Delta H}{nF} \quad \text{I-32}$$

- $E_{thermoneutre}$: Tension thermo-neutre (V).
 ΔH^0 : Enthalpie libre de la réaction d'électrolyse ($\Delta H^0 = +285.840 \text{ kJ mol}^{-1}$).
 F : Constante de Faraday ; $F = 96500 \text{ C/mol}$.
 n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Application numérique : $E_{th} = 1.48 \text{ V}$

C) TENSION PRATIQUE D'ELECTROLYSE

Les valeurs thermodynamiques ont permis de déterminer le potentiel minimum requis pour la réaction de dissociation de l'eau ($E_{réversible}$). Toutefois, les paramètres cinétiques de la réaction n'ont pas été pris en compte lors de ce calcul. En réalité la tension de cellule (U) à appliquer doit être supérieure à $E_{réversible}$. Des phénomènes de surtension sont présents et sont responsables des diminutions de performances électriques, toutefois ils contribuent partiellement à l'apport de chaleur nécessaire à la réaction. Une surtension représente la différence entre la tension appliquée à une électrode lors de son fonctionnement pour une réaction d'oxydation ou réduction et la valeur du potentiel thermodynamique pour cette même réaction. De plus, des résistances ohmiques pour chaque élément composant la cellule sont à prendre en compte lors de la mise sous tension.

Ulleberg [49] propose de représenter la tension pratique d'un électrolyseur de la manière suivante :

$$U = E_{réversible} + \eta_{Anodique} + \eta_{Cathodique} + R_o I \quad \text{I-33}$$

- $E_{réversible}$: Tension réversible (V).
 $\eta_{Cathodique}$: Surtension cathodique (V).
 $\eta_{Anodique}$: Surtension anodique (V).
 R_o : Résistance globale de la cellule d'électrolyse (Ω).
 I : Intensité de cellules (A).

$R_o I$ représente la chute ohmique provoquée par la présence des résistances. Les deux surtensions ainsi que la chute ohmique varient en fonction des densités de courant appliquées à la cellule d'électrolyse. L'ensemble de ces données thermodynamiques et cinétiques sont exprimées sur le schéma présenté (**Figure I.3**).

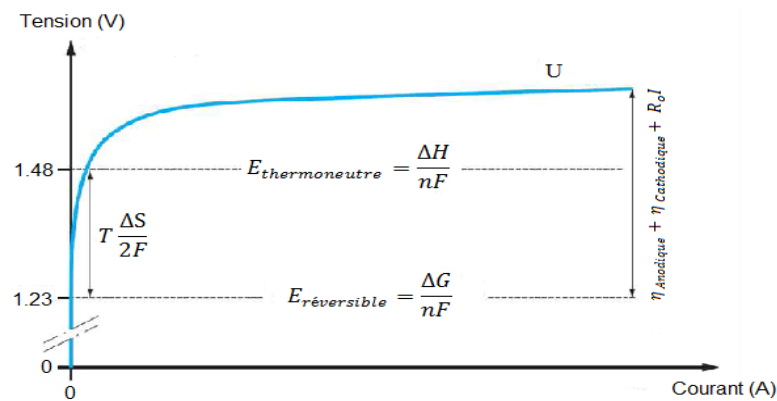


Figure I.3. Schéma d'une courbe caractéristique Tension-Courant pour la réaction d'électrolyse de l'eau. [50]

D'autre part, la tension thermodynamique (réversible) ainsi que la tension enthalpique (thermoneutre) diminuent lorsque la température augmente. Dans leurs travaux, Ma et ses collaborateurs [51] ont mis en évidence l'importance de la température et confirmé que l'augmentation de la température favorisait la dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse.

La quantité d'énergie consommée pendant le procédé d'électrolyse peut s'exprimer selon la relation suivante [52] :

$$E = U \cdot I \cdot t \quad \text{I-34}$$

Où U , correspond à la tension entre les électrodes, I , le courant exprimé en ampères, et t , est le temps, en secondes, que dure l'électrolyse ; E s'exprime en joule. À partir de la loi de Faraday [53], il est possible d'évaluer la consommation d'énergie en kWh par kilogramme d'hydrogène produit pendant un temps d'électrolyse donné (ce qui est appelé "énergie spécifique") :

$$E (kW.h) = \frac{26.8}{M_{eq} \cdot R_c} \cdot U \quad \text{I-35}$$

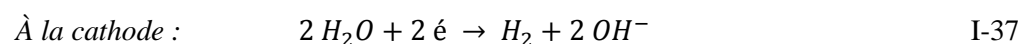
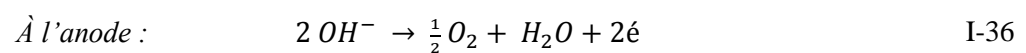
Où M_{eq} , la masse équivalente de l'hydrogène, R_c , le rendement en courant cathodique. On peut constater à partir cette équation qu'il est possible de réduire l'énergie spécifique de deux façons : soit en augmentant le rendement cathodique de la réaction produisant l'hydrogène, soit en diminuant la tension totale aux bornes de l'électrolyseur. En l'absence d'autres espèces électro-actives, le rendement faradique est toujours très proche de l'unité, d'où la nécessité de diminuer la valeur de U qui correspond à la somme de toutes les tensions présentes lors de l'électrolyse.

I.4. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSE

I.4.1. ELECTROLYSE ALCALINE

Depuis sa découverte, l'électrolyse alcaline est devenue un procédé mature employé massivement par l'industrie. Cette technologie utilise comme milieu électrolytique une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration variable en fonction des températures de fonctionnement, typiquement de 25 % en masse de KOH à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C. Les deux électrodes sont séparées par un diaphragme (**Figure (I.4)**) qui a pour fonction de séparer les gaz produits. Ce diaphragme n'étant pas complètement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité [54]. Ce diaphragme doit permettre uniquement la perméation de l'eau, tout en ayant une faible résistance électrique [55].

Lors de son fonctionnement, les ions hydroxydes (OH^-) sont oxydés à l'anode pour produire de l'oxygène et de l'eau. L'eau transite à travers l'électrolyte et le diaphragme afin d'être réduite à la cathode pour donner de l'hydrogène et également des ions hydroxydes. Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites comme suit :



Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la

technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement d'au plus 180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante [56].

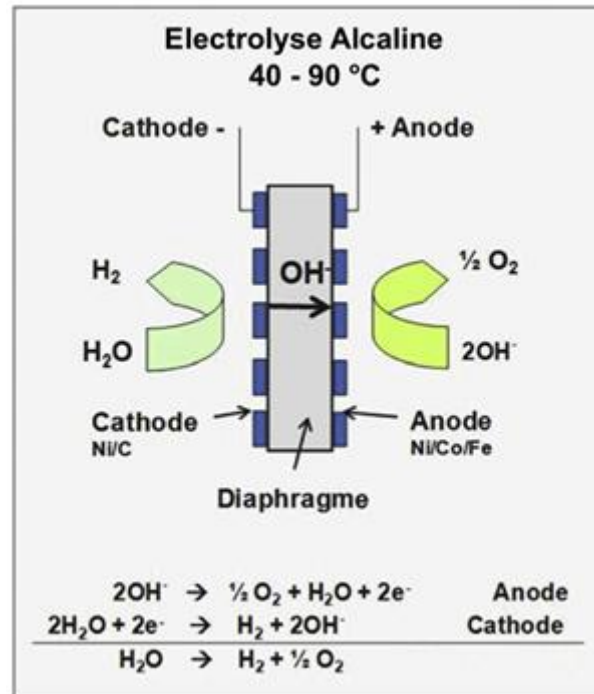


Figure I.4. Schémas opérationnel de l'électrolyse alcaline [57]

I.4.2. ELECTROLYSEUR A HAUTE TEMPERATURE

L'électrolyse à haute température correspond au procédé inverse de la pile à combustible dite SOFC (*Solid-Oxid Fuel Cell*). Cette technologie a donc bénéficié des nombreuses recherches effectuées sur les SOFC. Contrairement aux technologies d'électrolyse à basse température pour lesquelles le coût de production de l'hydrogène est constitué à 80 % par le coût d'approvisionnement en électricité, la technologie d'électrolyse à haute température est basée sur l'apport d'une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule d'eau sous forme thermique, provenant essentiellement de réacteurs nucléaires [58].

L'Electrolyse à Haute Température (EHT) est un procédé avancé où la réaction d'électrolyse s'effectue en phase gazeuse (vapeur d'eau) à température élevée (entre 700 et 1000°C). L'eau est introduite dans le système à la cathode sous forme vapeur (**Figure (I.5)**) et est réduite afin de produire l'hydrogène et les ions oxydes (O^{2-}). Ces derniers transitent à travers une "membrane"

céramique conductrice ionique pour être oxydés à l'anode et former l'oxygène [59]. Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous :

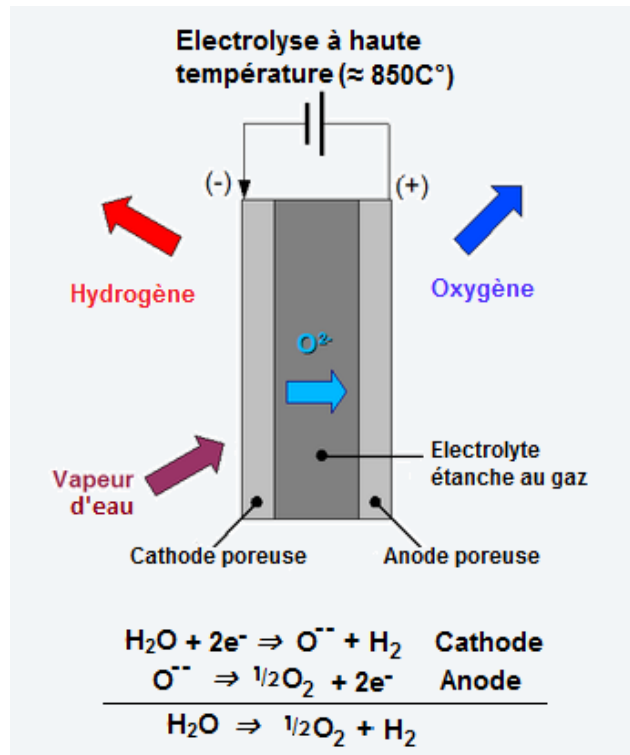
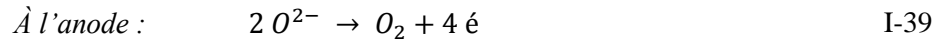
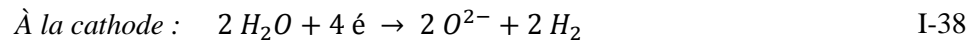


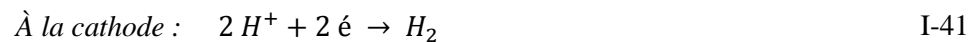
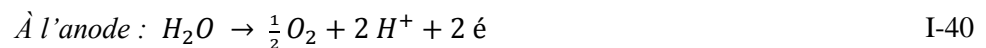
Figure I.5. Schéma du principe de fonctionnement d'un électrolyseur à haute température.

Les matériaux d'électrodes sont des céramiques poreuses. À l'anode et à la cathode les matériaux utilisés sont des oxydes mixtes conducteurs de type pérovskite (ABO_3). Les éléments les plus couramment utilisés sont le lanthane, le strontium, le manganèse à l'anode, et le nickel et le zirconium à la cathode [60]. L'électrolyte est aussi un oxyde mixte souvent constitué d'oxyde d'yttrium stabilisé par l'oxyde de zirconium [58]. L'inconvénient majeur de ce type de procédé est le coût très élevé des matériaux utilisés et leur durée de vie, actuellement de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle d'électrolyseurs alcalins. Les phénomènes de corrosion sont en effet exacerbés à haute température et les contraintes thermo-mécaniques beaucoup plus importantes pour ce type de procédé.

I.4.3. ELECTROLYSEUR A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS PEM

L'électrolyse à membrane échangeuse de protons PEM (*Proton Exchange Membrane*) diffère des deux précédents systèmes. La réaction de dissociation de l'eau s'opère à température ambiante, et l'électrolyte est une membrane conductrice de protons. Le premier électrolyseur basé sur un électrolyte solide a été développé dans les années 1960 par General Electric ; le concept a ensuite été amélioré par Grubb [61] avec l'utilisation d'une membrane de polystyrène sulfoné. La cellule est composée de deux électrodes constituées de matériaux catalytiques déposés directement de part et d'autre de la membrane [50]. Avec ce système, l'eau est injectée dans le compartiment anodique afin d'être oxydée et ainsi produire l'oxygène et des protons H^+ . Ces protons transiteront à travers la membrane jusqu'à la cathode afin d'être réduits et ainsi produire de l'hydrogène.

Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous :



Les électrolyseurs à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) sont très prometteurs pour la production d'hydrogène : ils sont compacts, performants électriquement (1 à 4 A cm^{-2}), produisent de l'hydrogène très pur (pas ou peu de pollution par l'électrolyte), nécessitent peu de maintenance et peuvent être alimentés par de l'électricité provenant des énergies renouvelables. Les récents développements et les nombreuses recherches pour le développement de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ont pu être transférés à l'électrolyse de l'eau [62]. La membrane la plus souvent utilisée dans ces deux technologies PEM est le Nafion®. Cet électrolyte solide permet de faire fonctionner la cellule d'électrolyse de l'eau à des pressions et des densités de courant plus importantes qu'en milieu alcalin [63].

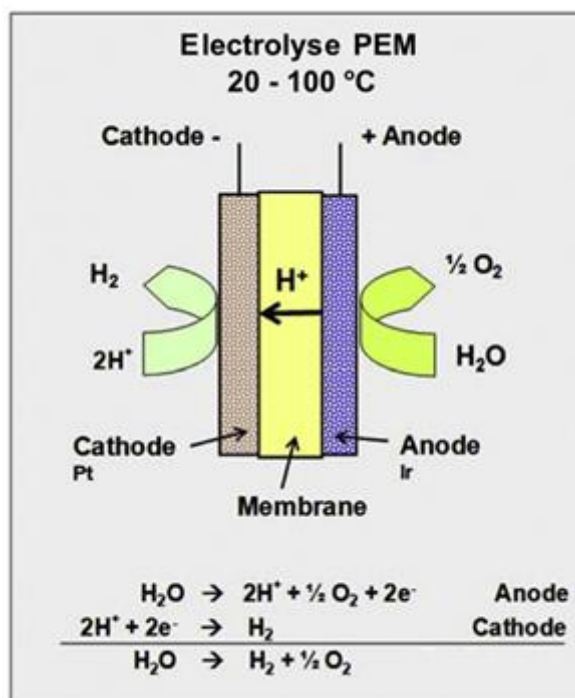


Figure I.6. Schéma de fonctionnement de l'électrolyse par membrane polymère échangeuse de protons (PEM) [57]

C'est un matériau polymère perfluoro-sulfoné à travers lequel la diffusion du dihydrogène est faible. Les matériaux d'électrodes utilisés sont constitués d'électrocatalyseurs spécifiques aux réactions ayant lieu à leurs interfaces. Ainsi, des métaux nobles tels que le platine ou le palladium sont utilisés à la cathode [64], et le plus souvent le ruthénium ou l'iridium à l'anode. Les coûts d'élaboration de ces matériaux et de la membrane à conduction protonique sont élevés. Le **Tableau (I.2)** résume les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Tableau I.2. Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau [57].

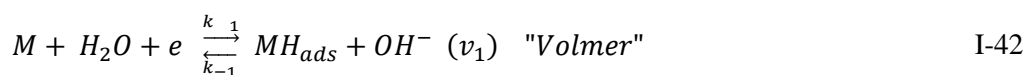
	<i>Electrolyse alcaline</i>	<i>Electrolyse à haute température</i>	<i>Electrolyse à PEM</i>
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -Catalyseur non noble. -Technologie opérationnelle. -Stabilité à long terme. 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût électrique minimisé. -Fonctionnement à haute pression. -Catalyseur non noble. -Compacité du système. 	<ul style="list-style-type: none"> -Grande densités de courant. -Système compact. -Haute pureté des gaz produits. -Fonctionnement à haute pression.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -Faibles densités de courant. -Utilisation d'un diaphragme. -Utilisation d'un électrolyte liquide. -Régime stationnaire. 	<ul style="list-style-type: none"> -Fragilité matériaux. -Durabilité. -Source de chaleur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût catalyseurs nobles. -Coût de l'électrolyte solide.

I.5. MECANISME DE REACTION DE DEGAGEMENT D'HYDROGENE HER

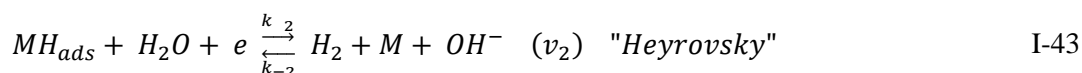
I.5.1. DIFFERENTES ETAPES DE LA REACTION DE DEGAGEMENT D'HYDROGENE

L'utilisation de matériaux d'électrode électro-actifs pour la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode est de très grande importance en particulier pour le rôle important de l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur : pour la formation d'hydrogène, le proton se fixe sur le métal et accepte un électron pour former $M-H_{ads}$, alors que dans l'oxydation d'hydrogène, les interactions entre le métal et les atomes d'hydrogène sont suffisantes à rompre la molécule d'hydrogène en deux atomes, pour former l'intermédiaire $M-H_{ads}$.

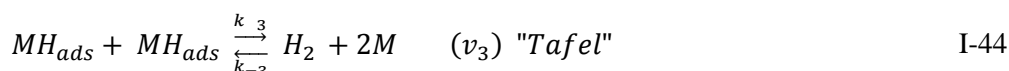
Le mécanisme généralement approuvé pour la HER sur un métal doit passer par l'intermédiaire où il y a la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface du métal lors de la réduction de l'eau. Ce processus est valide pour la HER en milieu basique et acide [65]. En solution basique, les réactions possibles pour la production d'hydrogène (H_2) sont décrites par trois étapes. La première étape est celle de *Volmer*, c'est l'étape de la réduction de l'eau et de l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal :



Par la suite, il y a formation d'hydrogène moléculaire soit par désorption électrochimique, c'est l'étape d'*Heyrovsky* :



Soit par désorption chimique, c'est l'étape de *Tafel* :



Où M représente le métal à la surface d'une électrode et MH_{ads} représente l'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

Les mêmes équations peuvent être écrites dans un milieu acide en remplaçant H_2O et OH^- par H_3O^+ et H_2O respectivement.

La **figure (I.7)** représente les trois processus du mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène HER sur substrat de Platine.

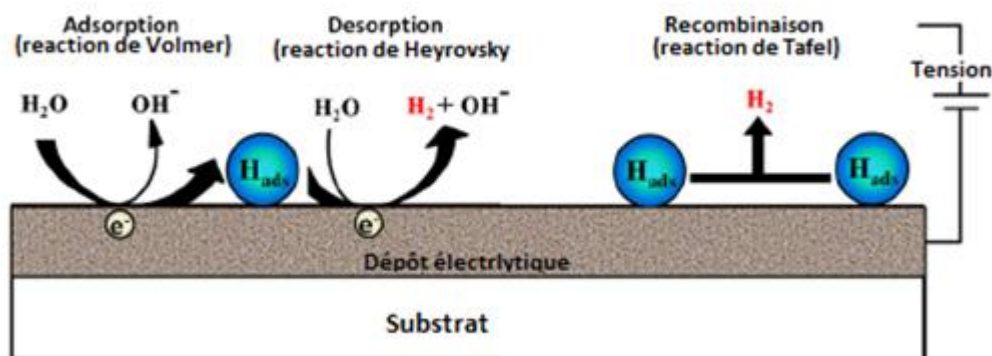


Figure I.7. Etapes élémentaires de la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu alcalin [66].

Dans la réaction d'adsorption d'hydrogène, on distingue généralement deux types d'hydrogène adsorbé : l'hydrogène "*Under Potentially Deposited* (H_{upd})" qui se forme à des potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre et l'hydrogène "*Over Potentially Deposited* (H_{opd})" qui se produit au-delà du potentiel d'équilibre [67-68].

Sur la plupart des matériaux d'électrode, l'hydrogène H_{upd} ne possède pas une importance significative. Les conditions de formation de (H_{upd}) et (H_{opd}) sont différentes : on dit souvent que (H_{upd}) correspond à la formation d'une première monocouche sur la surface, alors que (H_{opd}) peut être formé quand la surface est saturée en hydrogène, les sites d'adsorption de la monocouche étant remplis complètement (**Figure (I.8)**).

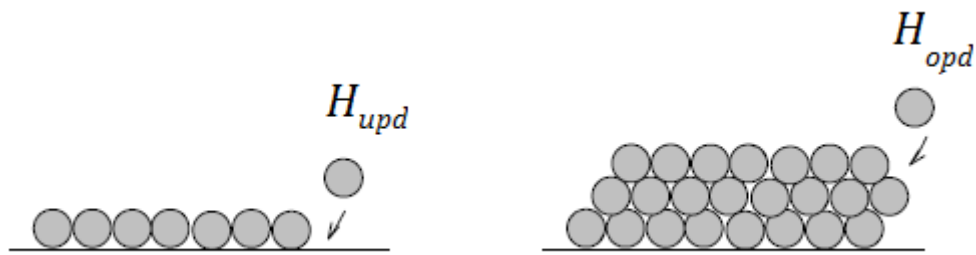


Figure I.8. Schéma de l'adsorption de H_{upd} et H_{opd} sur la surface métallique.

I.5.2. VITESSE DES TROIS ETAPES DE LA REACTION DE DEGAGEMENT D'HYDROGENE

La vitesse de réaction de chaque étape est donnée par [69] :

$$v_1 = k_1 (1 - \theta) e^{\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-1} \theta e^{\left[\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right]} \quad \text{"Volmer"} \quad \text{I-45}$$

$$v_2 = k_2 \theta e^{\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-2} (1 - \theta) e^{\left[\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right]} \quad \text{"Heyrovsky"} \quad \text{I-46}$$

$$v_3 = k_3 \theta^2 - k_{-3} (1 - \theta)^2 \quad \text{"Tafel"} \quad \text{I-47}$$

k_i : Constante de vitesse (dépend du sens de la réaction).

θ : Le taux de recouvrement en hydrogène absorbé à la surface de l'électrode.

η : La différence de potentiels (surtension).

β : Le coefficient de symétrie.

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

R : Constante molaire des gaz parfaits (8,314 J .mol⁻¹ .K⁻¹).

T : Température thermodynamique absolue.

Pour la réaction de dégagement d'hydrogène, il y a trois étapes possibles. La première est obligatoire, celle de *Volmer* où il y a adsorption de l'hydrogène à la surface de l'électrode. Par la suite il y a deux possibilités de désorption soit, une désorption électrochimique (*Heyrovsky*) et une désorption chimique (*Tafel*). L'étape limitante déterminera la vitesse de réaction et son mécanisme.

Mécanisme de Volmer-Heyrovsky : Dans ce mécanisme on assume que la réaction de la désorption électrochimique est beaucoup plus rapide que la réaction de désorption chimique, donc la vitesse de réaction d'*Heyrovsky* est beaucoup plus rapide que celle de *Tafel* ($v_2 \gg v_3$), le mécanisme de *Tafel* peut être négligé.

La densité de courant à l'état stationnaire pour ce mécanisme est donnée par :

$$j = F \left[k_1(1 - \Theta) e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-1} \Theta e^{\left[\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right]} + k_2 \Theta e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-2} (1 - \Theta) e^{\left[\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right]} \right] \quad \text{I-48}$$

S'il est assumé que $\beta = 0.5$ et que les substitutions de Θ sont effectuées, il est possible d'obtenir l'équation suivante :

$$j = 2F \frac{k_1 k_2 e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} \left[1 - e^{\left(\frac{2F \eta}{RT}\right)} \right]}{(k_1 + k_2) + (k_{-1} + k_{-2}) e^{\left(\frac{F \eta}{RT}\right)}} \quad \text{I-49}$$

La pente de *Tafel* obtenue pour une température de 25°C et ayant une valeur de $\beta = 0.5$ est de $b = 118$ mV/décade et le courant d'échange (j_0) est décrit par :

$$j_0 = 2F \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad \text{I-50}$$

A des surtensions suffisamment négatives, $e^{\left(\frac{F \eta}{RT}\right)}$ est négligeable, l'équation de la densité de courant peut se simplifier :

$$j = 2F \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} \quad \text{I-51}$$

La pente de *Tafel* obtenue est de $b = 40$ mV/décade lorsqu'elle est limitée par l'étape de *Heyrovsky*. [70 -71]

Mécanisme de Volmer-Tafel : Ce mécanisme peut être observé aux faibles surtensions où la réaction de la désorption chimique est beaucoup plus rapide que la réaction de désorption électrochimique donc la réaction de Heyrovsky devient plus lente que celle de Tafel. Pour le mécanisme de *Volmer-Tafel*, la vitesse de réaction de l'étape de *Tafel* est beaucoup plus élevée que celle de *Heyrovsky* ($v_3 \gg v_2$).

La densité de courant pour ce mécanisme peut s'écrire de deux façons selon v_1 et v_3 :

$$j = F v_1 = F \left[k_1 (1 - \theta) e^{\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-1} \theta e^{\left[\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right]} \right] \quad \text{I-52}$$

$$j = 2F v_3 = 2F [k_3 \theta^2 - k_{-3} (1 - \theta)^2] \quad \text{I-53}$$

Pour une température de 25°C, la pente de *Tafel* obtenue est de 30 mV/décade pour le mécanisme de *Volmer-Tafel*, limité par l'étape de *Tafel*. [70-71]

Mécanisme de Volmer-Heyrovsky-Tafel : Lorsque les deux mécanismes de désorption ont environ la même vitesse de réaction, les constantes de vitesses des mécanismes de *Tafel* et d'*Heyrovsky* sont semblables donc l'influence de ces deux mécanismes doit être incluse.

La densité de courant est également décrit par :

$$j = 2F \frac{k_1 k_2 e^{\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right)} \left[1 - e^{\left(\frac{2F \eta}{RT}\right)} \right]}{(k_1 + k_2) + (k_{-1} + k_{-2}) e^{\left(\frac{F \eta}{RT}\right)}} \quad \text{I-54}$$

Généralement la pente de *Tafel* obtenue est de 40 mV/décade. [70-71]

I.6. ELECTRODEPOSITION DES ALLIAGES METALLIQUES

I.6.1. PRINCIPE DE LA CODEPOSITION

La théorie de la codéposition de deux ou plusieurs métaux est particulièrement intéressant, car la tendance actuelle dans l'ingénierie et la technologie prend en charge le remplacement des métaux individuels par leurs alliages, qui présentent habituellement un plus large éventail de propriétés [72]. Ceci est particulièrement applicable dans la technologie des dépôts électrolytiques.

L'électrodéposition des alliages est techniquement un processus plus compliqué par rapport au dépôt des métaux individuels. En conséquence, le développement d'un nouveau procédé de dépôt d'alliage est globalement un problème de recherche et de développement plus compliqué.

L'électrocristallisation d'alliages résulte d'une co-déposition d'au moins deux métaux **M1, M2** pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. En particulier, la déposition simultanée de deux métaux **M1, M2**, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches [72]. Ces potentiels dépendent des potentiels d'oxydoréductions des éléments chimiques :

$$E_{M1} = E_{M1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M1} + \eta_{M1} \quad \text{I-55}$$

$$E_{M2} = E_{M2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M2} + \eta_{M2} \quad \text{I-56}$$

Si les potentiels de décharge des deux couples métalliques à déposer sont trop éloignés, le dépôt simultané de deux métaux est difficile, en effet il sera difficile dans ce cas de trouver un point de fonctionnement cathodique commun pour la réduction simultanée des deux ions métalliques. Pour rapprocher les potentiels, diverses solutions peuvent être envisagées. Deux méthodes ont été proposées par *Brenner* [73] pour rapprocher ces potentiels. La première méthode consiste à modifier le rapport des concentrations des deux métaux, notamment en réduisant la concentration de l'élément métallique le plus noble. La deuxième méthode consiste à utiliser des agents complexants, ce qui conduit à la formation de liaisons plus stables.

Le potentiel de dépôt présente un rôle important dans le processus de codéposition des métaux. D'après les courbes de polarisation présentées dans la **figure (I.9)**, la codéposition de deux métaux **M1, M2**, est possible au potentiel E avec un courant total $i_T = i_1 + i_2$. Les métaux **M1, M2** sont déposés avec une fraction de courant de (i_1/i_T) **et** (i_2/i_T) respectivement. Le potentiel de dépôt de l'alliage est alors donné par la relation suivante [74] :

$$E_{dép} = E_{M1} + E_{M2} = \left[E_{M1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M1} + \eta_{M1} \right] + \left[E_{M2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M2} + \eta_{M2} \right] \quad \text{I-57}$$

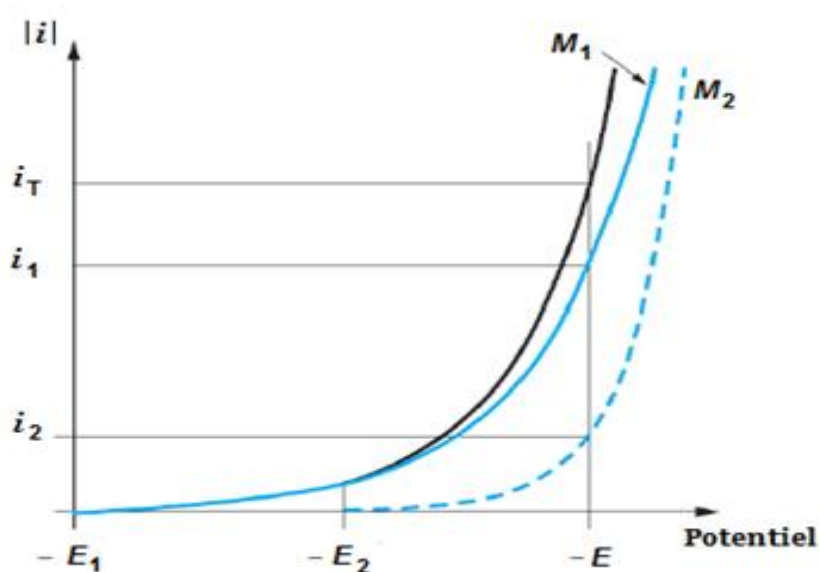


Figure I.9. Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 et M_2 à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant i_T et un potentiel E [74].

I.6.2. NUCLEATION ET CROISSANCE ELECTROCHIMIQUE D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE

L'électrocrystallisation de métal sur divers substrats continue de susciter beaucoup d'intérêt en électrochimie moderne en raison de son importance technologique. La compétition entre la cinétique de la nucléation (formation des premiers germes) et de la croissance (grossissement et recouvrement des germes) ainsi que les phénomènes de coalescence sur un substrat donné sont des étapes importantes qui déterminent la morphologie et la structure du dépôt formé électrolytiquement [75]. L'assemblage d'ad-atomes à la surface de la cathode forme des clusters qui croissent dans différents directions parallèlement ainsi que perpendiculairement au substrat pour former des grains de dépôt.

I.6.2.1. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA NUCLEATION ELECTROCHIMIQUE

Expérimentalement l'étude de la nucléation et la croissance électrochimique consiste à appliquer à l'électrode de travail un saut de potentiel (en dessous du potentiel d'équilibre), pendant une durée de temps courte et relever la réponse en courant résultant en fonction du temps, la courbe de polarisation obtenue est couramment appelée courbe de transition (**Figure (I.10)**). La courbe $i(t)$ enregistrée (Chronoampérogramme) est souvent associée à des mesures voltammétriques où,

on peut obtenir des informations qualitatives sur l'apparition du phénomène de nucléation comme la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode (présence d'un croisement) et le processus réactionnel mis en jeu au cours du dépôt. Les transitoires relevées permettent d'avoir des informations qualitatives sur le type de nucléation et d'autres informations quantitatives représentées par les paramètres cinétique de dépôt comme le coefficient de diffusion, la vitesse de nucléation, le taux de nucléation et le nombre de sites actifs.

En général la déposition d'un métal sur un substrat différent de surface donnée est supposée de prendre place dans les sites actifs de surface. La densité des sites actifs N_0 représente le nombre total de sites possible pour la nucléation, l'expression de la densité des sites en fonction du temps est donné par :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{I-58}$$

N : La densité des sites actifs de nucléation à l'instant t .

N_0 : La densité totale de sites actifs de nucléation.

A : La constante de nucléation.

Pour les premiers instants, deux cas limites peuvent être distingués selon la valeur de A :

- Si A est grand, $At \gg 1$ alors $N = N_0$, dans ce cas tous les sites actifs sont occupés par les germes dès les premiers instants de dépôt : la nucléation est dite instantanée.
- Si A est petit, $At \ll 1$ alors $N = N_0At$, dans ce cas il y'a formation de nouveaux germes au cours du temps parallèlement à la croissance des germes déjà formés : la nucléation est dite progressive.

I.6.2.2. MODELES DE LA NUCLEATION ELECTROCHIMIQUE

Dans le cas de la croissance cristalline des couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque modèle de nucléation, deux types de nucléation peuvent être distingués :

- La nucléation instantanée : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.

- La nucléation progressive : pour ce type de nucléation, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

A) MODELE DE BEWICK (NUCLEATION 2D)

Bewick, Fleischmann et Thirsk ont montré que dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle, il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition multicouche grâce aux courbes chronoampérométriques [76]. Dans ce cas deux types de nucléations distinctes ont été identifiés : nucléation 2D progressive et 2D instantanée [77]. La relation théorique entre le courant et le temps pour la nucléation 2D est donnée par les équations suivantes :

- Pour une nucléation instantanée :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad \text{I-59}$$

- Pour une nucléation progressive :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad \text{I-60}$$

i_{max} : Courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$.

t_{max} : Temps auquel est relevé i_{max} sur la courbe $i = f(t)$.

La représentation graphique des courbes théoriques de la nucléation 2D est illustrée dans la **Figure I.11**

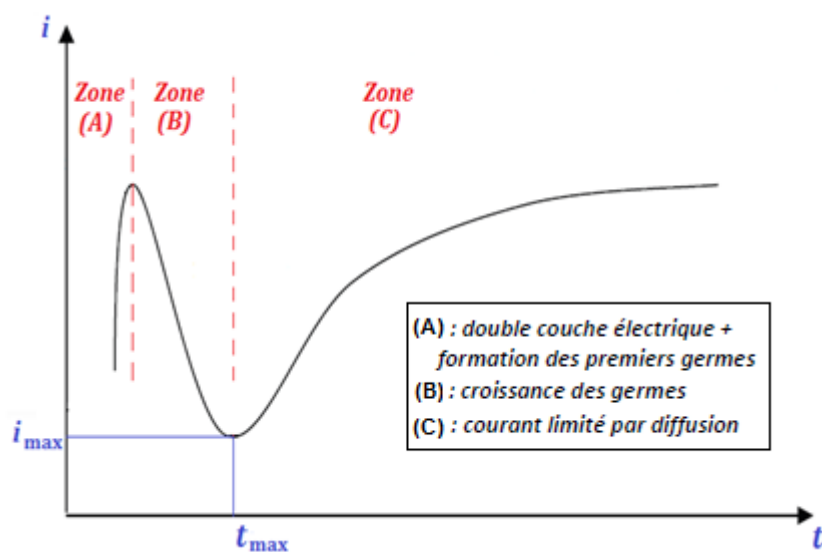


Figure I.10. Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

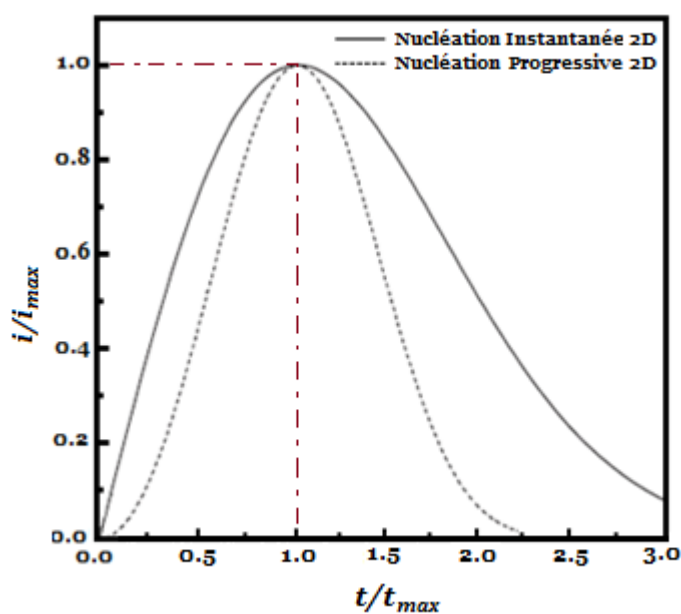


Figure I.11. Courbes théoriques d'une nucléation bidimensionnelle 2D.

B) MODELE DE SCHARIFKER ET HILLS (NUCLEATION 3D)

Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes.

Scharifker et Hills [78] ont développé un modèle théorique pour la théorie de nucléation tridimensionnelle pour laquelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées. Selon ce modèle, la dépendance de la densité du courant de déposition en fonction du temps est donnée par les relations suivantes [78-79] :

- Pour une nucléation instantanée :

$$i(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [1 - \exp(-N_0 \pi k D t)] \quad \text{I-61}$$

$$\text{Où: } k = \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{I-62}$$

D'après Gunawardena *et al.* [79], au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$ devienne :

$$i(t) = n F D^{3/2} C^{1/2} N_0 k t^{1/2} \quad \text{I-63}$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad \text{I-64}$$

Dans ce modèle le nombre total de densité des sites actifs (N_0) formé à la surface de l'électrode est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad \text{I-65}$$

- Pour une nucléation progressive :

$$i(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0 \pi k' D t^2}{2}\right) \right] \quad \text{I-66}$$

$$\text{Où: } k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{I-67}$$

Au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$ devienne [80] :

$$i(t) = n F D^{3/2} C^{1/2} A N_0 k' t^{3/2} \quad \text{I-68}$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFC)^2} \quad \text{I-69}$$

Dans ce modèle la vitesse de nucléation (AN_0) peut être aussi déterminée par la relation ci-dessous :

$$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max}^2 t_{max}^3} \right)^2 \quad \text{I-70}$$

Pour identifier le mode de nucléation, nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations qui relient la densité du courant (i) à $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$ respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ($t < t_{max}$):

- $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par la diffusion.
- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par la diffusion.

Afin de distinguer entre ces deux processus de nucléation (instantanée et progressive) [78], les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) .

$$\text{Nucléation instantanée : } \frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right) \right]^2 \quad \text{I-71}$$

$$\text{Nucléation progressive : } \frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right) \right]^2 \quad \text{I-72}$$

Les transitoires normalisés théoriques de ces équations sont montrées sur la **figure (I.12)**. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux courbes théoriques décrites précédemment pour une nucléation instantanée et progressive respectivement.

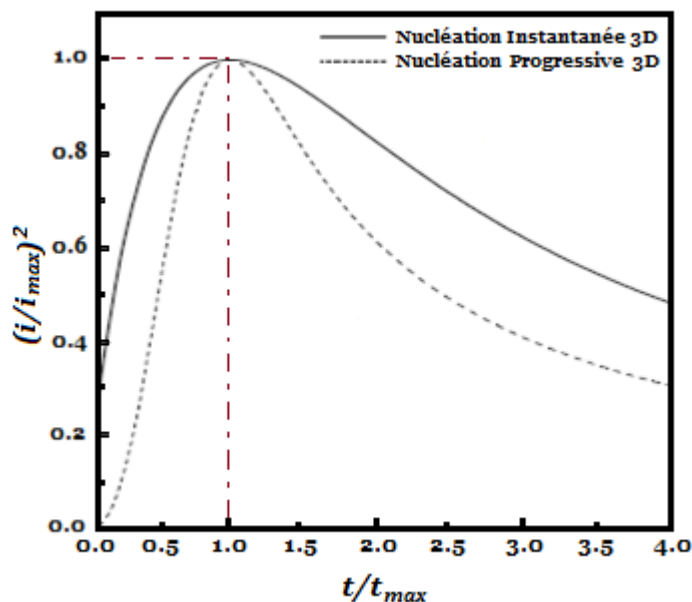


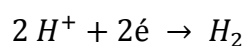
Figure I.12. Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.

I.7. MATERIAUX D'ELECTRODE POUR L'ELECTROLYSE DE L'EAU : ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

Au cours des dernières années, des améliorations significatives ont été réalisées dans l'électrolyse alcaline grâce au développement de systèmes d'électrolyse d'eau alcaline avancés avec la conception de cellules dite de "zéro gap" (pas d'espace entre les anodes, les diaphragmes et les cathodes dans les unités cellulaires) [81]. D'autre part, certains travaux de recherche sur l'électrolyse à haute température ont été effectués. Ganley [82] et Boll et ses collègues [83] ont avancé que l'augmentation de la température et de la pression d'électrolyse à la vapeur jusqu'à 400 C° et ≈ 10 MPa ou 500 C° et 400 MPa respectivement, améliorerait la cinétique de réaction à la surface de l'électrode et abaissait les potentiels appliqués pour permettre des densités de courant élevées. Cependant, l'augmentation de la température et de la pression du bain a considérablement diminué les potentiels terminaux et a fortement affecté la stabilité des matériaux d'électrodes dans

des milieux alcalins concentrés très corrosifs. Ce fait motive les efforts de recherche approfondis qui ont récemment porté sur l'amélioration des performances des cellules d'électrolyse grâce au développement de matériaux catalytiques efficaces et à faible coût. Les principales propriétés d'électrodes à considérer pour l'électrolyse de l'eau comme catalyseur en remplacement aux métaux nobles sont : la grande surface active, la stabilité électrochimique, la bonne conductivité électrique, la bonne activité électrocatalytique et la bonne résistance à la corrosion [84-85]. Selon la théorie de la liaison de valence de Brewer-Engel [86-87], des alliages de métaux de transition ayant une structure électronique *hypo – hyper – d*, c'est-à-dire une combinaison de métaux de la moitié gauche des éléments de transition dans le tableau périodique ayant des orbitaux vacants « d » vide ou demi-remplis, avec des métaux de la moitié droite de la série, ayant des électrons « d » appariés, entraînent une augmentation prononcée de la densité électronique des états et par conséquent un effet synergique important en électrocatalyse pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Les alliages de nickel ([Ar] 3d⁸ 4s²) avec du tungstène, W ([Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s²) et / ou du molybdène, Mo ([Kr] 4d⁵ 5s¹) font partie des matériaux répondant à ces exigences [88-91]. En outre, les métaux du groupe de Pt sont connus pour être les meilleurs électrocatalyseurs pour la réaction d'évolution de l'hydrogène ($\Delta G \approx - 0.1$ eV). Les catalyseurs HER idéaux suivants sont le nickel et le cobalt ($\Delta G \approx - 0.28$ eV) suivi du molybdène ($\Delta G \approx - 0.36$ eV) et du tungstène ($\Delta G \approx - 0.42$ eV) [92]. Les alliages issus de la combinaison de ces métaux pourraient être plus actifs pour la réaction de dégagement d'hydrogène que les métaux élémentaires.

D'autre part, Parsons [93-94] a évalué l'activité catalytique d'un grand nombre de métaux comme matériaux d'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène en représentant la surtension ou le courant de réaction en fonction d'un paramètre énergétique spécifique (force de liaison M-H, enthalpie de réaction...). Il a établi la « variation en volcan » de la densité de courant d'échange de la réaction globale :



La **Figure (I.13)** est un exemple de ce type de tracé représentant le logarithme de la densité de courant du dégagement d'hydrogène en fonction de la force des liaisons M-H_{ads} sur différents métaux.

Les alliages Ni-W et Ni-Mo sont connus pour leurs propriétés fonctionnelles exceptionnelles telles que la dureté, la stabilité thermique, la résistance à l'usure [95] mais surtout la grande

résistance à la corrosion à haute température dans de nombreux milieux agressifs [96-97] et l'excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène.

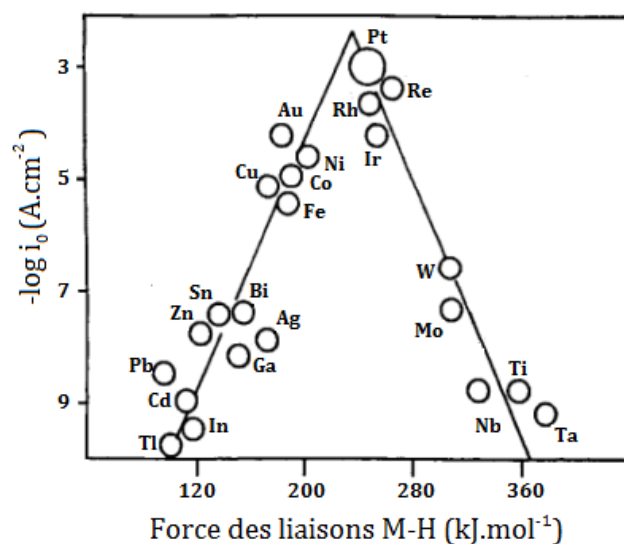


Figure I.13. Activité pour le dégagement d'hydrogène en fonction de la force de liaison M-H pour différents métaux [93-94].

Elias et ses collègues [66] ont récemment avancé que le potentiel requis pour HER est d'environ 0,38 V plus positif sur l'alliage Ni-W par rapport à celui du Ni et du W, en tant que métaux individuels.

Le tungstène et le molybdène sont sensiblement similaires dans leur comportement chimique. Les alliages nickel-tungstène et nickel-molybdène sont généralement déposés à partir d'un même type d'électrolytes [98-101]. Selon la classification de Brenner [73], le processus d'électrodéposition des alliages NiMo et NiW est du type dit « induit ». Contrairement au nickel, le tungstène et le molybdène ne peuvent pas être électrodéposés seuls de leurs solutions aqueuses, mais peuvent l'être en présence du nickel ou un autre élément du groupe de fer, en formant un alliage. Généralement, un complexant est nécessaire pour codifier ces métaux, faute de quoi la quantité de Mo ou de W ne dépasserait pas 2% en masse dans l'alliage. Bien qu'un grand nombre de différents complexants aient été signalés dans la littérature, le citrate a été parmi les plus populaires, en particulier dans l'électrodéposition des alliages de nickel [102]. Le citrate de sodium forme des complexes suffisamment stables pour rapprocher les potentiels des constituants de l'alliage et empêcher le dépôt d'hydroxydes des métaux. En outre, les solutions aqueuses de

citrate ne sont pas nocives pour l'environnement et peuvent fonctionner à la fois comme agent complexant, tamponnant, brillanteur et nivelant [103] dans l'électrodéposition de métaux et d'alliages. L'ammoniaque est couramment utilisée pour améliorer le rendement en courant et ajuster le pH à la valeur choisie. D'autre part, il réduit la stabilité du bain en raison de son évaporation rapide. Généralement, la concentration de tungstène dans les alliages électrolytiques est plutôt faible, dans la fourchette de 5 à 15 at %.

Peu de travaux sur la déposition d'alliages NiW contenant des teneurs élevées en tungstène ont été publiés. Younes *et al.* [104] ont affirmé que la suppression de l'ammoniaque du bain de déposition favorisait l'augmentation de la teneur en W de l'alliage jusqu'à 50 at.%. Plus récemment Hong *et al.* [105] ont signalé l'obtention de dépôt de Ni-W ayant plus de 40 at. % en W à partir d'un électrolyte acide contenant de l'acide borique et du citrate de sodium à un potentiel fixe de -1,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Cependant, les propriétés électrocatalytiques et de résistance à la corrosion de ces alliages n'ont pas été étudiées.

Tasic *et al.* [106] ont étudié l'électrodéposition d'alliages de Ni-W à partir d'un bain à base de citrate et d'ammoniaque et l'effet de différentes concentrations de tungstate de sodium sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de HER. Ils ont constaté que les dépôts obtenus à des densités de courant de dépôt élevées avaient la surtension la plus faible pour HER et ont affirmé que cette bonne activité électrocatalytique revenait la grande rugosité de surface des revêtements.

Arul Raj et Venkatesan [107] ont montré que l'effet électrocatalytique de l'alliage électrodéposé Ni-Mo pour la réaction de dégagement d'hydrogène était très élevé par rapport au nickel et aux autres alliages binaires à base de nickel tels que Ni-Co, Ni-Fe et Ni-Cr.

Sanches *et al.* [108] ont étudié l'électrodéposition des alliages binaires de Ni-Mo en utilisant différents rapports molaires en solution Ni : Mo, dans un électrolyte acide (pH 4) au citrate de sodium. Ils ont constaté que le rapport molaire élevé de Ni : Mo favorisait la déposition du molybdène, tandis que les dépôts obtenus en solution riche en molybdate contenaient une teneur plus élevée de Mo, sous forme d'un mélange d'oxydes ou d'hydroxydes polyvalents de molybdène, principalement sous la forme de Mo (IV) Et Mo (V)) en plus du molybdène métallique.

Krstajic *et al.* [109] ont rapporté que l'alliage de NiMo déposé à partir d'un bain à base de pyrophosphate sur un substrat en Ni présentait une meilleure activité catalytique pour le dégagement d'hydrogène dans une solution molaire de NaOH que l'électrode de Ni pure.

Cependant, la stabilité du dépôt dans une solution alcaline concentrée (33% en masse) était très faible et le revêtement se détachait du substrat après 2 heures de dégagement d'hydrogène.

Xu et ses collègues [110] pensaient que l'effet catalytique remarquable du revêtement Ni-Mo pour la réaction d'hydrogène pouvait être attribuée à la fois à la densité de courant d'échange élevée et à une plus grande surface réelle d'électrode.

M. Manazuglu *et al.* [111] ont électrodéposé des alliages de Ni-Mo à partir d'un bain alcalin au citrate et concentré en molybdate ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mo(VI)} = 1/12$) et étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique leurs activités vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER). Ils ont conclu que l'alliage contenant 38% en masse de Mo présentait une grande activité électrocatalytique en solution aqueuse 1M de NaOH, cette activité serait due à l'augmentation de surface active de l'électrode.

Navarro-Flores *et al.* [112] ont étudié l'influence de l'alliage de nickel avec Mo, Fe et W sur l'activité électrocatalytique envers HER en milieu acide. Ils ont affirmé que les électrodes formées des alliages NiW, NiMo et NiFe étaient plus efficaces pour la production d'hydrogène que le nickel pur. On a constaté que l'alliage Ni-Mo avait l'activité électrocatalytique globale la plus élevée, principalement en raison de la rugosité de surface la plus élevée, tandis que Ni-W avait l'activité intrinsèque la plus élevée en raison de la modification de la densité électronique dans les orbitales « d » sur l'alliage de nickel avec du tungstène.

Conway et ses collègues [113] ont étudié l'activité catalytique des alliages ternaires électrodéposés de NiMoCd contenant 1 at.% en Cd. Ils ont affirmé que la faible pente de Tafel (26-30 mV) obtenue à des températures élevées peut être expliquée de la formation d'une phase d'hydrure.

Eliaz et Gileadi [114] ont publié un article-revue sur les alliages de Mo et de W avec des métaux de transition. L'augmentation de la concentration de citrate a été rapportée pour diminuer le rendement global du courant. Les bains au citrate permettent des teneurs en W plus élevées par rapport à ceux contenant du tartrate ou du malate. D'autre part, ils ont montré que l'effet de la température dépendait de la composition de la solution et que l'augmentation de la densité de courant conduit à une teneur en W plus élevée pour la plupart des électrolytes utilisés. Si l'électrodéposition des alliages binaires NiMo et NiW a déjà été abordée, à notre connaissance, très peu de travaux de recherche sur la synthèse des alliages NiMoW ternaires par électrodéposition qui ont été menées, encore moins sur leurs pouvoirs catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER).

Cesiulis et ses collègues [115] ont étudié l'effet du rapport des concentrations molaires de Na_2MoO_4 et de Na_2WO_4 dans un bain au pyrophosphate sur la composition des alliages ternaires en Ni-Mo-W. Ils ont avancé que les dépôts étaient exempts de fissures pour une teneur en W inférieure à 5 ~ 6 at.% et que, dans tous les cas, la somme des teneurs en Mo et en W dans les alliages n'excédait pas 15 at. %.

Plus récemment, Sun *et al.* [116] ont étudié l'effet de la densité de courant sur la composition des alliages de Ni-W-Mo déposés électrodéposés sur substrat en cylindre tournant à partir d'une solution au citrate et à l'acide borique. Ils ont constaté que (mais sans expliquer clairement pourquoi) lors de la déposition d'alliages de NiWMo en solution équimolaire ($\text{MoO}_4/\text{WO}_4=1$), le contenu de Mo dans le dépôt est substantiellement plus élevé que le contenu de W. Cependant, l'influence des paramètres de déposition (composition d'électrolyte, potentiel de dépôt ou densité de courant, etc.) sur les propriétés anticorrosives et l'activité électrocatalytique des revêtements ternaires NiMoW vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène n'ont pas été étudiées. En outre, le mécanisme de nucléation et de croissance de ces alliages ternaires n'a jamais été traité.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixé pour objectif d'élucider les aspects électrochimiques du processus de déposition et les mécanismes de nucléation et de croissance des alliages NiMo, NiW et NiMoW. La seconde étape était d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la concentration des sels de métaux dans l'électrolyte, le pH, la température d'électrolyse, le potentiel appliqué et la présence de citrate de sodium comme ligand de complexations dans le processus de synthèse de dépôts électrolytiques Ni, NiMo, NiW et NiMoW et de tester leurs propriétés électrocatalytiques dans la production de l'hydrogène par électrolyse en milieu alcalin concentré. La tenue à la corrosion des revêtements obtenus a également été testée en milieu chloruré. A cette fin, a utilisé un bain de Watts modifié à base de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour l'alliage Ni-W et du molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour l'alliage Ni-Mo. Pour l'étude et la synthèse de l'alliage ternaire Ni-Mo-W on a utilisé du tungstate et du molybdate de sodium dans différentes proportions.

Chapitre II

Conditions et techniques expérimentales

INTRODUCTION

L'élaboration de matériaux fonctionnels où décoratifs est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales d'élaboration électrochimique et de caractérisation structurales et morphologiques utilisées pour l'étude des dépôts de Nickel et certains de ses alliages NiMo, NiW et NiMoW au cours de ce travail. Les techniques électrochimiques sont utilisées pour leur intérêt et leurs performances prouvées dans l'étude du mécanisme d'électrodéposition des alliages de Nickel et évaluer l'activité électrocatalytique de ces derniers vis-à-vis à la réaction de dégagement d'hydrogène. Les méthodes d'analyse et de caractérisation (morphologiques et structurales) permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1. TECHNIQUES D'ELABORATION

II.1.1. MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

L'ensemble de nos expériences sont effectuées à l'aide d'une chaîne électrochimique composée d'un Potentiostat-Galvanostat Voltalab PGZ301 commandé par un logiciel VoltaMaster 4, permettant de contrôler les données en fonction du type de la technique choisie (**Figure (II.1)**). Le dispositif offre la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E) où la tension mesurée est automatiquement débarrassée du terme de la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II.1.1.1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule d'électrolyse classique avec un couvercle en verre à 4 orifices permettant le passage des électrodes, cette cellule est en verre PYREX de 75 ml à double parois pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

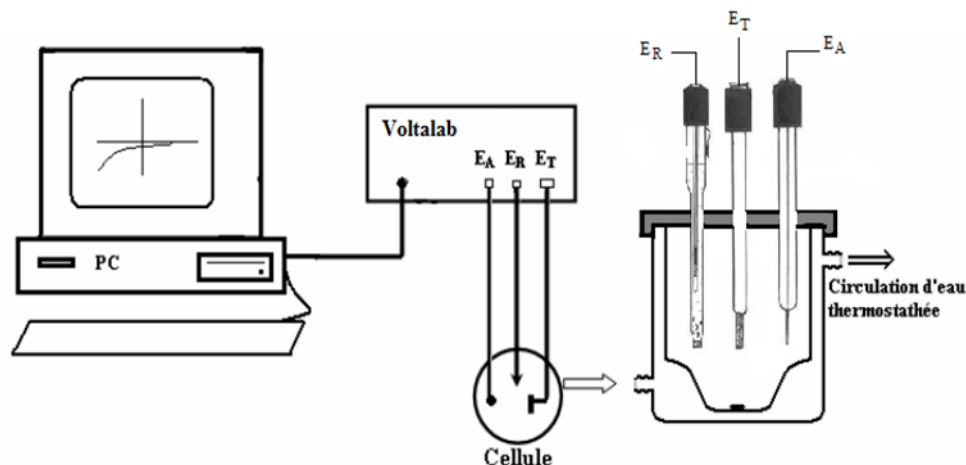


Figure II.1. Montage électrochimique : Potentiostat-Galvanostat « Voltalab » avec cellule thermostatée à double enveloppe.

II.1.1.2. ELECTRODES

Durant cette étude, un système à trois électrodes a été utilisé :

A) ELECTRODE DE TRAVAIL

Pour l'étude préliminaire, l'électrode de travail est un fil de platine de 0.5 cm² de surface environ.

Pour la réalisation des dépôts, l'électrode de travail est une plaque plane rectangulaire en cuivre de 1 cm² de surface environ.

L'électrode de travail est soumise à un traitement préalable avant chaque expérience. On le décape (fil de platine ou plaque de cuivre) avec de l'acide nitrique concentré HNO₃ pendant 2-3 secondes, puis avec l'acide chlorhydrique 10% HCl pendant 3-4 secondes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

B) ELECTRODE AUXILIAIRE

La contre électrode utilisée était une plaque de platine de surface supérieure à celle de l'électrode de travail. Elle est placée parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne distribution du courant. Sa surface importante est justifiée par l'élimination des problèmes délicats de positionnement de l'électrode de référence dans la cellule d'électrolyse. En effet, les lignes de

champ électrique, dans ce cas, sont très concentrées au voisinage de l'électrode de travail et la résistance de l'électrolyte R_e se trouve ainsi localisée au voisinage immédiat de celle-ci ; à ce moment R_e reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule. En plus de la localisation de la résistance R_e , une grande surface de la contre électrode présente l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minimale [117].

C) ELECTRODE DE REFERENCE

Une électrode de référence a un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et le type de la jonction électrolytique.

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène dite normale (ENH). Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V/ENH.

Pour notre travail, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCL (ECS) dont le potentiel est de 242 mV/ENH à température standard. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution.

II.1.1.3. ELECTROLYTES

Les solutions électrolytiques utilisées pour les études préliminaires et la préparation des dépôts sont des solutions à base de citrate de sodium di-hydraté tri-sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme électrolyte support, dont la composition est mentionnée dans le **tableau II.1**.

Pour étudier les propriétés électrocatalytiques des électrodes préparées et évaluer leur tenue à la corrosion, nous avons utilisé des solutions de potasse (30% KOH) et chlorurée (3.5% NaCl) respectivement.

Tableau II.1. La composition des bains électrolytiques utilisés.

<i>Bains</i>	<i>Composition</i>	<i>Concentration</i>	<i>pH</i>
Ni/Ni²⁺	Sulfate de nickel. NiSO ₄ .7H ₂ O Chlorure de nickel. NiCl ₂ .6H ₂ O Citrate de sodium. Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.25 M 0.05 M 0.4 M	3, 6 et 9
Ni-Mo	Sulfate de nickel. NiSO ₄ .7H ₂ O Chlorure de nickel. NiCl ₂ .6H ₂ O Molybdate de sodium. Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O Citrate de sodium. Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.25 M 0.05 M 0.2 M 0.4 M	3, 6 et 9
Ni-W	Sulfate de nickel. NiSO ₄ .7H ₂ O Chlorure de nickel. NiCl ₂ .6H ₂ O Tungstate de sodium. Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O Citrate de sodium. Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.25 M 0.05 M 0.2 M 0.4 M	3, 6 et 9
Ni-Mo-W	Sulfate de nickel. NiSO ₄ .7H ₂ O Chlorure de nickel. NiCl ₂ .6H ₂ O Molybdate de sodium. Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O Tungstate de sodium. Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O Citrate de sodium. Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.25 M 0.05 M 0.2 M 0.2 M 0.4 M	6.25 et 8.25

II.2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode-électrolyte, ce qui est le cas en électrodéposition des métaux et de leurs alliages, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant et permettent de recueillir de précieuses informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique.

II.2.1. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

II.2.1.1. ASPECTS THEORIQUES ET PRINCIPE

De toutes les méthodes disponibles pour étudier les processus à l'électrode, les méthodes à balayage de potentiel sont probablement les plus utilisées. Ils consistent d'appliquer une variation continue de potentiel en fonction de temps à l'électrode de travail [118].

Les origines de la technique voltammétrique se trouvent dans la méthode appelée polarographie inventée par *Jaroslav Heyrovsky* (1922) [119]. Aujourd'hui, la voltampérométrie cyclique est probablement la technique électroanalytique la plus importante pour les études des espèces électroactives. Cette technique n'est pas utilisée uniquement pour étudier le comportement d'une espèce redox en solution, mais aussi pour analyser la surface d'une électrode.

Kissinger et Heineman [120] définissent la voltampérométrie cyclique comme la mesure de courant (i) résultant d'un balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique. Le potentiel appliqué est contrôlé par rapport à une électrode de référence (dont le potentiel est constant) tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Donc, trois électrodes sont généralement nécessaires pour réaliser cette technique. Une autre définition de cette technique est donnée par Evans *et al* [121] qui considèrent que la voltampérométrie cyclique est une méthode simple et directe pour mesurer le potentiel d'une demi-réaction quand les deux formes (oxydée et réduite) sont stables pendant le temps nécessaire à obtenir le voltampérogramme cyclique (la courbe courant-potentiel). Et d'après Grosser [122], le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation.

Cette technique consiste donc à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final) selon la relation suivante :

$$\text{Pour une oxydation (balayage aller) : } E(t) = E_i + vt \quad \text{II-1}$$

$$\text{Pour une réduction (balayage retour) : } E(t) = E_i - vt \quad \text{II-2}$$

Avec $v = dE/dt$ représente la vitesse de balayage entre les deux limites de potentiel.

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes (**Figure (II.2)**).

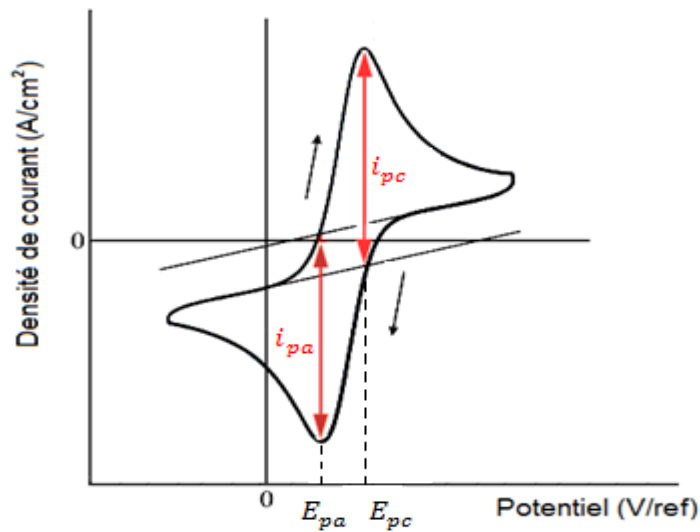


Figure II.2. Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

En effet, lors du balayage aller ($E_i < E(t) < E_f$), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ($E_f < E(t) < E_i$), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

Le courant I dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique I_f , et le courant capacitif I_c [123]. Le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$I = I_f + I_c = (dQ_f/dt) + (dQ_c/dt) \quad \text{II-3}$$

Q_f et Q_c , les charges faradique et capacitive

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant $i = I/A$.

La **figure (II.3)** représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes [124]. Le sens de balayage en potentiel est représenté par des flèches sur les graphiques

De l'observation de ces courbes, il est possible de constater que pour un système "rapide" l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on voit que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

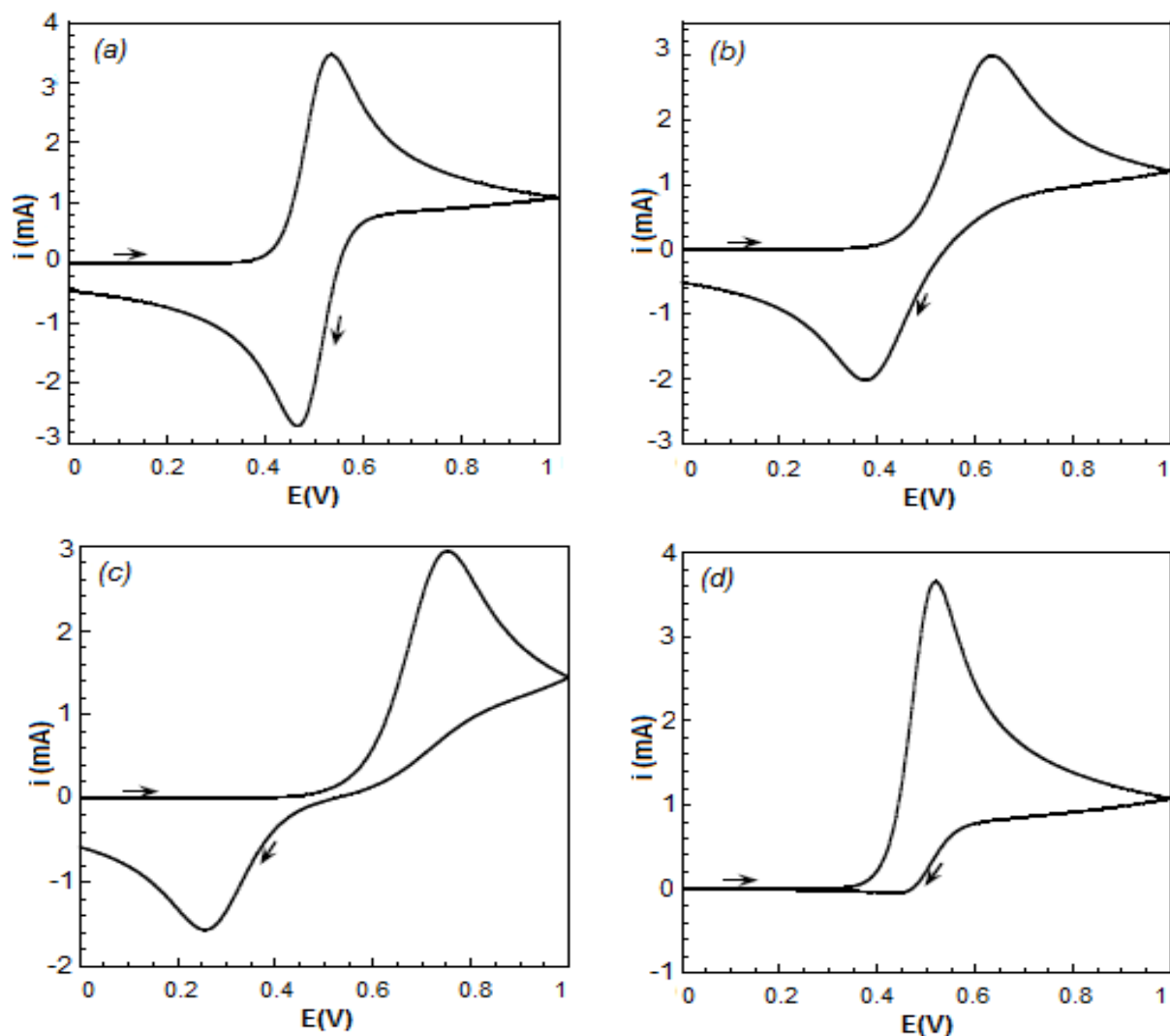


Figure II.3. Différents aspects des voltampérogrammes cycliques. (a) Cas d'un système "rapide", (b) Cas d'un système "quasi-rapide", (c) cas d'un système "lent", (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique [124].

II.2.1.2. CRITERES D'ANALYSE ET DE DISCRIMINATION DES DIFFERENTS SYSTEMES EN VOLTAMETRIE

Les caractéristiques de la courbe (I, E) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électro-actives en présence. L'évolution des pics cathodiques et anodique pouvant apparaître sur l'allure du voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par la diffusion ;
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption ;
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe dont la cavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge ;
- Si $E_p = f(\log v)$ est une droite, de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mv), il s'agit d'un transfert lent ;
- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ une droite, ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électro-active.

II.2.2. CHRONOAMPEROMETRIE

Les techniques transitoires et pulsionnelles sont aujourd'hui une partie essentielle de l'armurerie des techniques employées par les chimistes. Parmi ces techniques on cite la chronoampérométrie. C'est une technique de mesure électrochimique qui consiste, à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Le terme potentiostatique vient du fait que le potentiel est maintenu constant pendant le temps d'observation. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation puis de croissance cristalline du dépôt [125]. Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels nous permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage, ainsi que la vitesse de réaction électrochimique. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de *Cottrell* (absence de complication cinétique) :

$$i(t) = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{II-4}$$

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
 n : Nombre d'électrons d'échange.
 F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
 C : Concentration (mol/cm^3).
 D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
 t : Temps (s).

Pour la germination tridimensionnelle, la **figure II.4** représente une courbe courant-temps qui comprend trois zones distinctes [126-127] :

- Zone (A) : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.
- Zone (B) : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- Zone (C) : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction de déposition.

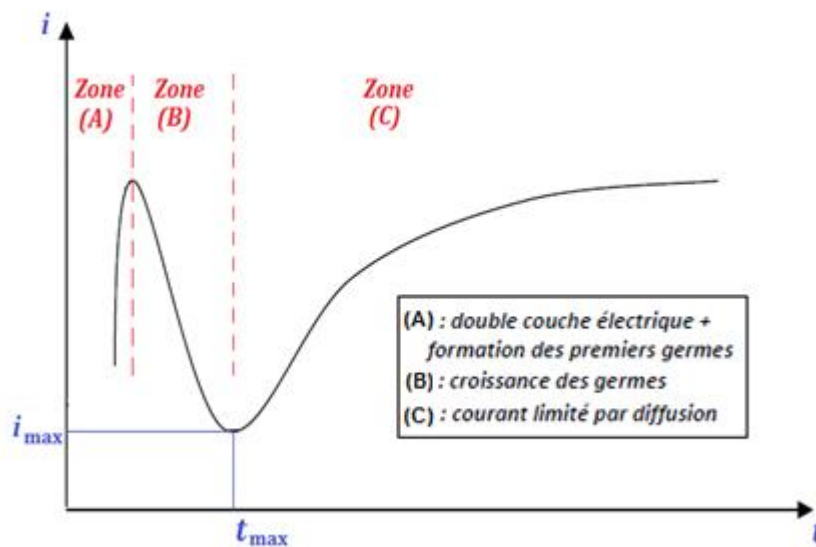


Figure II.4. Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et il est fonction linéaire de $t^{1/2}$. Le coefficient de diffusion D est déduit de la mesure de la pente de la droite. Quand il y a un phénomène de germination et croissance des germes formes, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction linéaire de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II.2.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante, non destructive, et instructive [128], pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion [129-130], la caractérisation des couches minces; les revêtements et les polymères conducteurs [131], le comportement d'adsorption des couches minces inorganiques [132], les piles à combustibles et les batteries [133-134], les capteurs et les biocapteurs [135-136].

Dans la dernière décennie, l'EIS a pris une importance croissante dans les domaines des technologies liées à la cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène [137-138]. Cette popularité est due à son aptitude à fournir un bon nombre d'informations. Elle permet une meilleure et plus complète compréhension d'un système électrochimique que les autres techniques électrochimiques.

Cette technique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [139]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. En général, Cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «

boite noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ [figure (II.5)].



Figure II.5. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ .

En termes d'impédance, à l'instant t , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{II-5}$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| e^{j\omega t} \quad \text{II-6}$$

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{II-7}$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{II-8}$$

$$\text{Avec } j = \sqrt{-1}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé [Figure (II.6)].

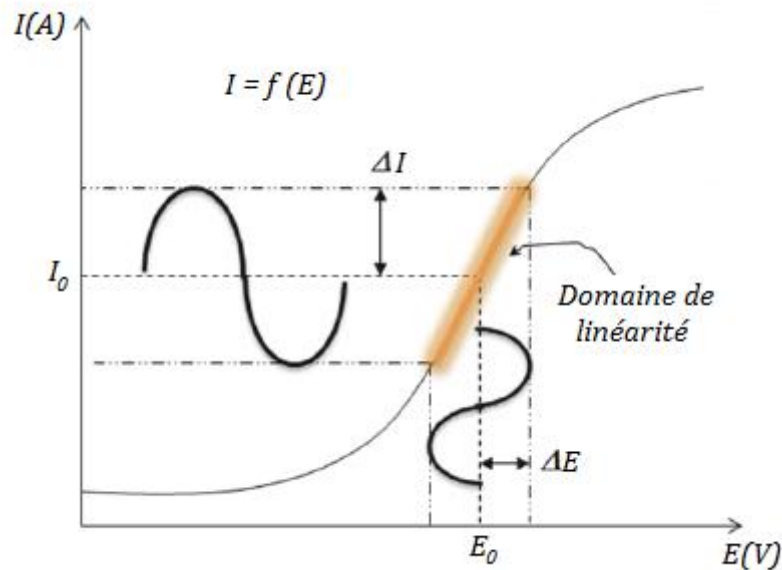


Figure II.6. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{II-9}$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{II-10}$$

$$\text{Ou : } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad \text{II-11}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{II-12}$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_j / Z_r) \quad \text{II-13}$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{II-14}$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi \quad \text{II-15}$$

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de *Randles* [140]. Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance de l'électrolyte due à la chute ohmique R_e , un condensateur représentant la capacité de double couche C_{dc} , une résistance de transfert de charge R_{tc} , et l'impédance de Warburg Z_w qui représente les phénomènes de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur **la figure II.7**.

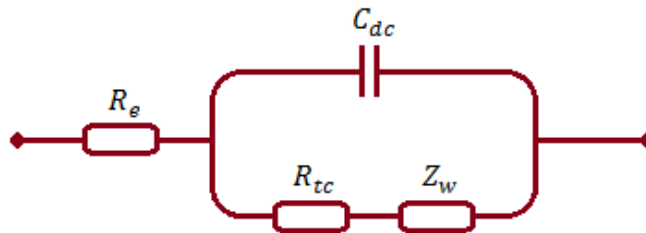


Figure II.7. Circuit équivalent de Randles.

L'impédance totale Z de ce circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dc} Z_F} = R_e + \frac{1 - j\omega C_{dc} Z_F}{1 + (\omega C_{dc} Z_F)^2} \quad \text{II-16}$$

$$\text{Avec : } Z_F = R_{tc} + \sigma(1 - j)\omega^{-0.5} \quad \text{II-17}$$

σ : Coefficient de Warburg.

Aux hautes fréquences, l'impédance de Warburg Z_w est négligeable, alors Z_F tend vers R_{tc} . L'expression de l'impédance équivalente est donnée par :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{II-18}$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \quad \text{II-19}$$

Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante par ce que le système est commandé par des processus de diffusion, l'impédance équivalente est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + R_{tc} + \sigma \omega^{-0.5} \quad \text{II-20}$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\sigma \omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad \text{II-21}$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(\omega)$ sont couramment utilisées :

A) Diagramme de Nyquist : Représentation graphique dans un plan complexe de la partie imaginaire $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ de la fonction de transfert.

Pour les hautes fréquences on a l'équation :

$$\left[Z_{Re}(\omega) - \left(R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + Z_{Im}(\omega)^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad \text{II-22}$$

C'est une équation d'un arc avec un rayon de $(R_{tc}/2)$. (**Figure (II.8)**)

Pour les basses fréquences on a l'expression suivante :

$$Z_{Im}(\omega) = -Z_{Re}(\omega) + R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad \text{II-23}$$

C'est une équation d'une droite de pente -1 (incliné de 45° par rapport à l'axe des abscisses, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est à $R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$. (**Figure (II.8)**).

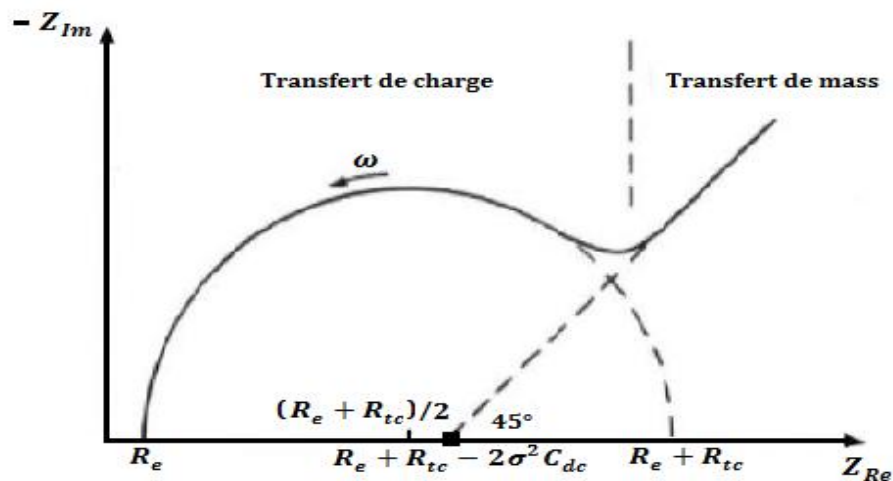


Figure II.8. Diagramme de Nyquist pour un système faradique.

B) Diagramme de Bode : Représentation graphique du logarithme du module de la fonction de transfert $\log |Z(\omega)|$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$ (**Figure (II.9)**).

Pour les hautes fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-24}$$

$$= \left[\left(R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-25}$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad \text{II-26}$$

$$= \arctg \frac{-\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}}{R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}} \quad \text{II-27}$$

$$= \arctg \frac{-\omega C_{dc} R_{tc}^2}{R_e [1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2] + R_{tc}} \quad \text{II-28}$$

Pour les basses fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-29}$$

$$= [(R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5})^2 + (\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc})^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-30}$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad \text{II-31}$$

$$= \text{arctg} \frac{\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc}}{R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5}} \quad \text{II-32}$$

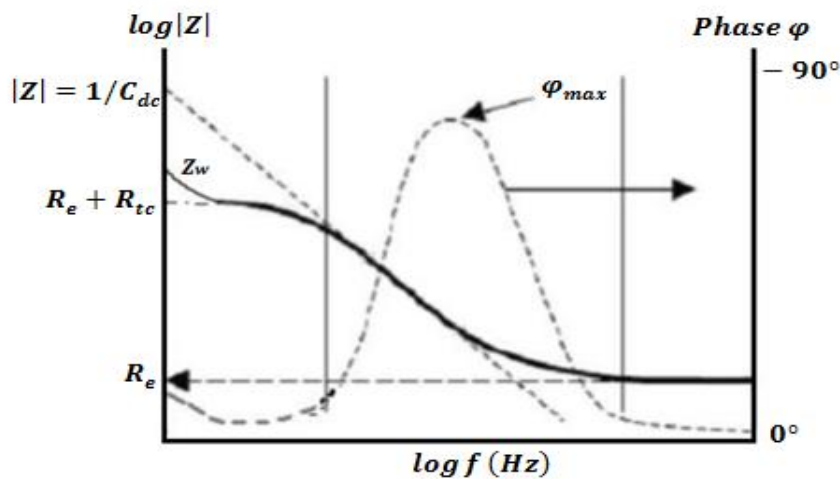


Figure II.9. Diagramme de Bode pour un système faradique.

II.2.4. EXTRAPOLATION DES DROITES DE TAFEL

La corrosion est un phénomène d'une très grande importance économique. En effet, la corrosion limite la durée de vie des matériaux occasionnant de nombreux frais de remplacement et des pertes de productivité ce qui pénalise fortement de nombreux secteurs de l'industrie.

Avec la très grande diversité de matériaux disponibles sur le marché, il en résulte que la nature même des problèmes de corrosion et leur solution sont étroitement liées aux choix des matériaux. La sélection de matériaux pour une application particulière dans un milieu corrosif doit être faite

en considérant non seulement la résistance à la corrosion mais également des paramètres comme les propriétés mécaniques, les propriétés de mise en forme, le coût et la disponibilité [1].

En raison de la nature électrochimique de nombreux processus de corrosion, les méthodes électrochimiques sont devenues un outil très usité pour l'étude de la corrosion. Dans notre étude la technique d'extrapolation des droites de Tafel a été employée.

Dans les réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, la vitesse de réaction en termes d'équivalent de courant est exprimée par la relation suivante [141] :

$$i = n.F.v \quad \text{II-33}$$

i : Densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2}),

n : Valence du métal

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

v : Vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Considérons un système redox :



La réaction d'oxydation donne un courant positif (i_a), et la réaction de réduction donne un courant négatif ($-i_c$). La densité de courant globale est donnée par :

$$i = i_a - i_c \quad \text{II-35}$$

Lorsque la réaction est à l'équilibre, la densité de courant global i est nulle. Cela signifie qu'il y a égalité des réactions partielles d'oxydation et de réduction :

$$|i_a| = |i_c| = i_0 \quad \text{II-36}$$

La surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode de travail et le potentiel thermodynamique associé à la réaction redox ayant lieu à la surface de cette électrode. La relation de *Butler-Volmer* permet de déterminer la densité de courant théorique (i) d'une réaction donnée en fonction de la surtension :

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Red}}{C_{Red}^0} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{Anodique}\right) - \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{Cathodique}\right) \right] \quad \text{II-37}$$

- i_o : Densité de courant d'échange,
 C_{Ox} : Concentration de l'espèce *Ox* au voisinage de l'électrode,
 C_{Red} : Concentration de l'espèce *Red* au voisinage de l'électrode,
 C_{Ox}^o : Concentration de l'espèce *Ox* au sein de la solution,
 C_{Red}^o : Concentration de l'espèce *Red* au sein de la solution,
 α : Coefficients de transfert de charge anodique,
 $(1 - \alpha)$: Coefficients de transfert de charge cathodique.

Si l'on considère que $\frac{C_{Red}}{C_{Red}^o}$ et $\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^o}$ sont proches de 1 (absence de gradient de concentration), la relation peut se simplifier et devient :

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{Anodique}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_{Cathodique}\right) \right] \quad \text{II-38}$$

Pour un processus anodique, $\eta_{Anodique} > 0$, la relation (II-38) devient :

$$i = |i_{Anodique}| = i_o \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{Anodique}\right) \quad \text{II-39}$$

$$\Rightarrow \log |i_{Anodique}| = \log(i_o) + \frac{\alpha n F}{2.3 RT} \eta_{Anodique} \quad \text{II-40}$$

Pour un processus cathodique, $\eta_{Cathodique} > 0$, la relation (II-38) devient :

$$i = |i_{Cathodique}| = i_o \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_{Cathodique}\right) \quad \text{II-41}$$

$$\Rightarrow \log |i_{Cathodique}| = \log(i_o) + \frac{-(1 - \alpha) n F}{2.3 RT} \eta_{Cathodique} \quad \text{II-42}$$

Les relations (II-40) et (II-42) sont les droites de *Tafel* anodique et cathodique respectivement. Ces équations décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de *Butler-Volmer* (II-38). La représentation de $\log|i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_o , β_a et β_c avec :

$$\beta_a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad \text{II-43}$$

$$\beta_c = \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha) n F} \quad \text{II-44}$$

L'intersection des droites de *Tafel* permet en effet, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la **Figure II.10**.

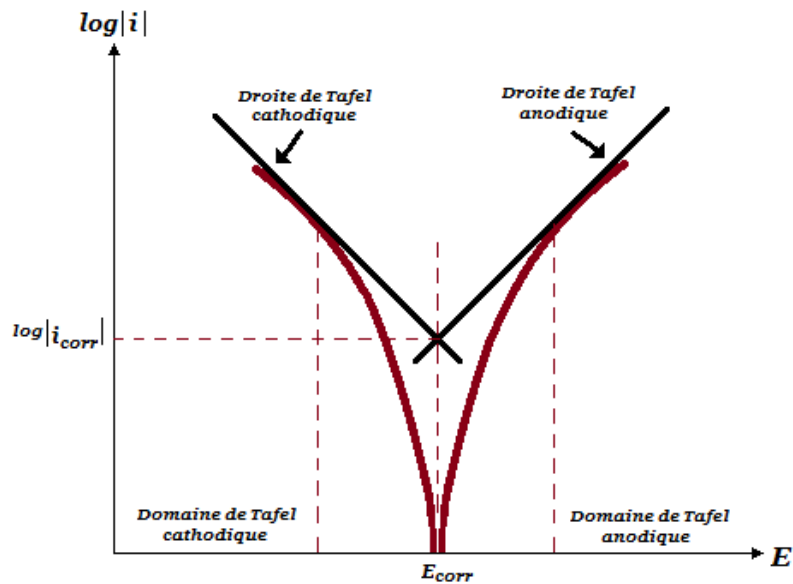


Figure II.10. Représentation schématisique de la courbe densité de courant-potentiel avec les droites de Tafel (échelle semi-logarithmique).

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire mais a toutefois des limitations

:

- Il est quelquefois difficile de trouver des parties linéaires sur les courbes $E = f(\log i)$. Les tracés de courbes peuvent être perturbés par des dégagements gazeux (H_2) ou des phénomènes de migration (polarisation de concentration).
- D'autres réactions électrochimiques peuvent se produire si on s'éloigne trop de E_{corr} faussant ainsi les résultats.
- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode sont parfois relativement importants (généralement plus de 100 mV, soit plus de 50 mV de part et d'autre de E_{corr}). On peut donc avoir une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} . Ainsi un suivi de i_{corr} en fonction de la durée d'immersion dans un milieu corrosif est impossible à mettre en œuvre dans la pratique [142].

II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.3.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ; MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces [143]. Cette technique est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Elle permet d'observer la morphologie des films préparés en explorant leur surface avec un faisceau d'électrons accélérés. Cette technique est utilisée dans une large gamme de domaines scientifiques: chimie, science des matériaux, géologie, biologie ou encore physique, parce que la surface des solides est fortement liée à leurs propriétés. Dès que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau. (**Figure (II.11)**).

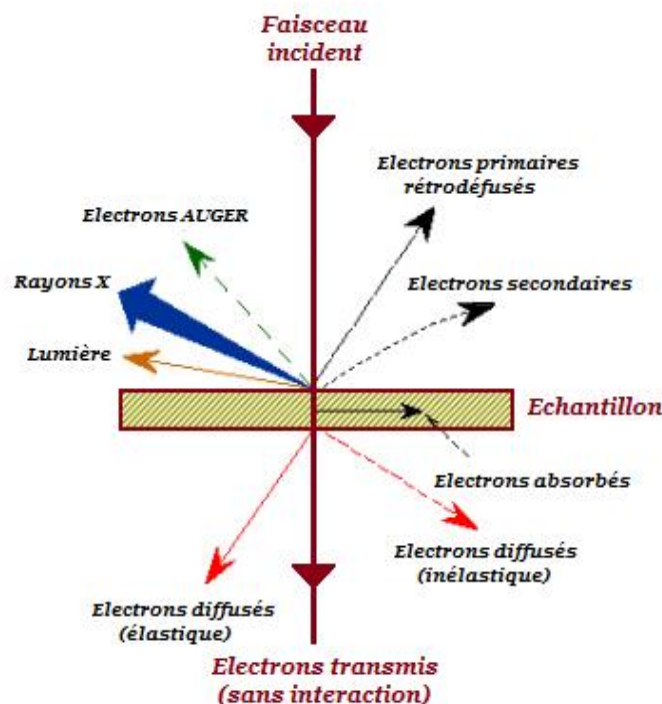


Figure II.11. Ensembles des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

Les principaux types d'électrons produits après l'impact sont les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis et les rayons X. La différence entre ces types d'électrons est reliée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les électrons secondaires. Ces derniers sont produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Le nombre d'électrons secondaires représente en général la moitié des électrons rétrodiffusés. Ces électrons secondaires sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau. Cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV. Les électrons secondaires sont produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident [144].

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : une canon d'électrons (faisceau), une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs permettant l'obtention d'un fin faisceau, un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal permet d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la **Figure (II.12)**.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un canon d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Le MEB dont dispose le centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (CMEBA) de l'université Rennes1 (France) et qui nous a servi à caractériser nos électrodépôts est un JOEL 7100F avec un grandissement pouvant atteindre 150.000 fois.

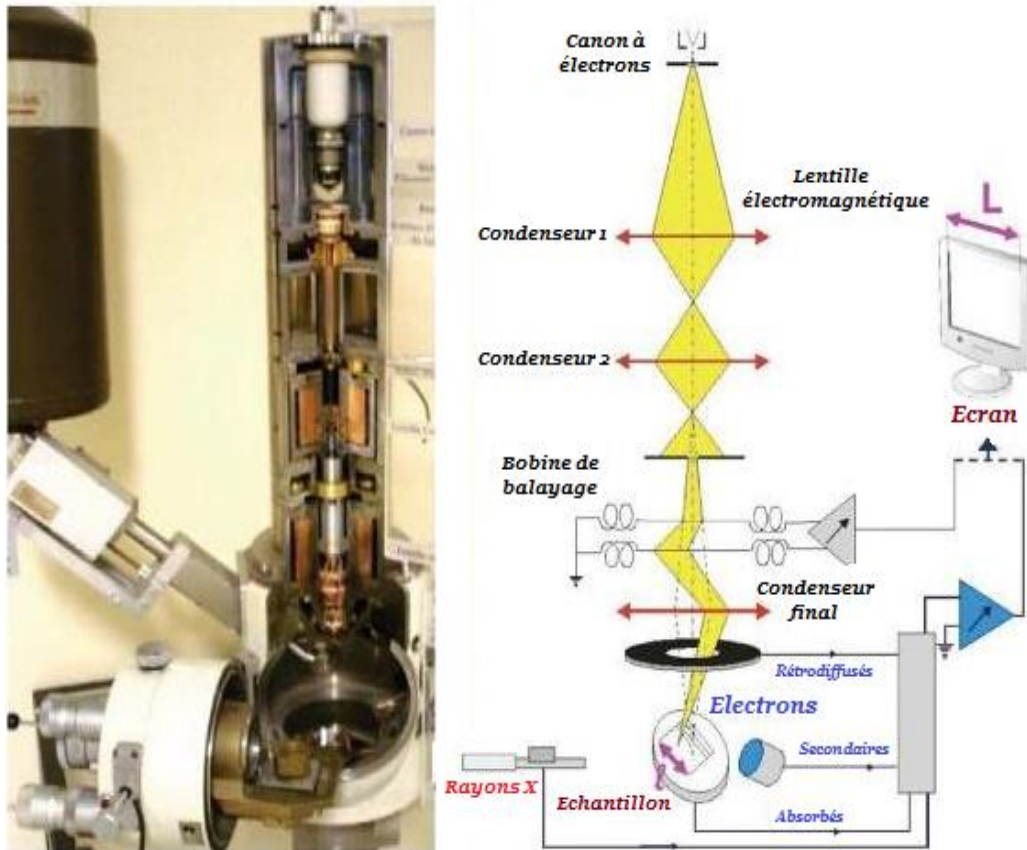


Figure II.12. Schéma de fonctionnement d'un MEB [145]

II.3.2. CARACTERISATION STRUCTURALE ; DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils, elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [146].

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière. Lors de cette interaction élastique, l'intensité diffusée par chaque atome dans des directions particulières est très petite, de ce fait le traitement de l'intensité diffusée se fait par la théorie cinématique. De même pour chaque atome constituant le cristal, nous nous trouvons avec un nombre infini de sources constituant des sources cohérentes. Les interférences

entre ces sources conduisent à la présence de taches ou de pics d'intensité suffisamment élevée : c'est le phénomène de diffraction [147].

Les rayons X ainsi diffractés permettent d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, ce qui est appelé diffractogramme.

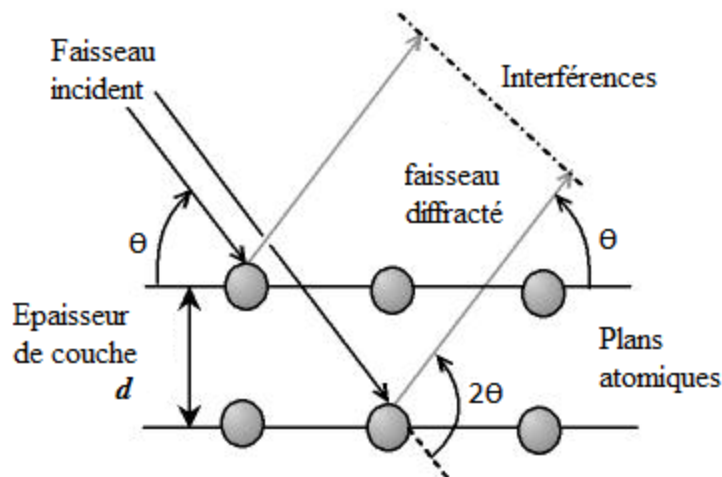


Figure II.13. Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plan réticulaire d'indices hkl . Ainsi, *Bragg* a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [148] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II-45}$$

d_{hkl} : La distance entre deux plans réticulaires (Å).

θ : Angle de diffraction des rayons X (degré).

n : Ordre de la diffraction (entier naturel).

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å).

L'estimation de la taille moyenne des cristallites est effectuée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de *Scherrer* [149] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II-46}$$

D : La taille moyenne des cristallites (nm).

0.9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å).

β : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg.

- λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å).
 θ : Angle de diffraction des rayons X (degré).

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type : Philips X-Pert Pro (Université de Bejaïa). Les rayons X ont été produits à partir d' une source de radiation Cu K α , ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Chapitre III

Systemes NiMo, NiW et NiMoW
-études électrochimiques-

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus durant notre travail. Ce chapitre comporte trois parties. La première est relative à une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme la réaction de dégagement d'hydrogène et l'apparition de sites de nucléation. Une seconde partie est consacrée à l'étude de la solution électrolytique par spectroscopie d'impédance électrochimique. Une troisième partie est destinée à l'étude de l'électrocrystallisation des électrodépôts de Ni et ses alliages par la technique chronoampérométrique qui offre des informations sur le processus de la cinétique du nucléation et croissance des dépôts électrolytiques.

III.1. CHOIX DES BAINS ELECTROLYTIQUES

La composition du bain électrolytique joue un rôle important dans l'élaboration des métaux et des alliages par voie électrochimique. Les bains électrolytiques utilisés pour la préparation des dépôts sont des solutions à base de citrate de sodium tri-sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme électrolyte support. Le bain électrolytique utilisé pour l'électrodéposition du Nickel seul est composé d'une solution aqueuse de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le citrate de sodium est une substance non toxique et non polluante. En plus de son bon pouvoir complexant de plusieurs cations métalliques, y compris ceux du nickel, de molybdène et de tungstène, elle peut jouer le rôle de tampon, de nivelant et de brillanteur [103]. L'alliage Ni-Mo a été déposé à partir d'une solution de sulfate de nickel, de chlorure de nickel, de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de citrate de sodium. La même solution électrolytique a été utilisée pour déposer l'alliage Ni-W en remplaçant le molybdate de sodium par le tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pour déposer l'alliage ternaire, le bain électrolytique utilisé est une solution aqueuse composée de sulfate de nickel, de chlorure de nickel, de molybdate, de tungstate et de citrate de sodium. La composition de chacun des bains électrolytiques est mentionnée dans le **Tableau (II.1)** du chapitre II. Pour étudier les propriétés électrocatalytiques des électrodes préparées vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et évaluer leur résistance à la corrosion, nous avons utilisé des solutions 30% KOH, 3.5% NaCl respectivement.

III.2. ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

III.2.1. VOLTAMOGRAMME DE L'ELECTROLYTE SUPPORT

Le domaine de stabilité de l'électrolyte support est une caractéristique importante dans l'étude des systèmes électrochimiques. **La figure (III.1)** montre un voltampérogramme typique de la solution électrolyte dans un bain électrolytique qui contient 0.4 M de citrate de sodium. En l'absence des ions métalliques actifs, on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique aux extrémités d'un large domaine d'inactivité. Le dégagement de l'oxygène est observé à partir de + 0.6 V/ECS. Un courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 0.5 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [150].

III.2.2. VOLTAMOGRAMMES POUR LES SYSTEMES Ni, NiMo, NiW ET NiMoW

Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de nos solutions de déposition. **La figure (III.2)** présente une série des voltamogrammes cycliques pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW dans des solutions de déposition tracés sur électrode de platine à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ et température ambiante.

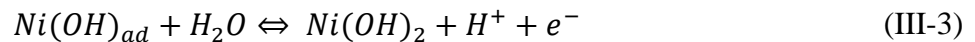
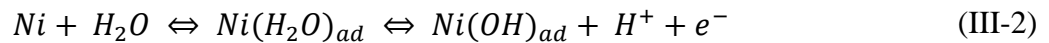
Il est bien établi que le citrate forme plusieurs ions complexes avec les cations Ni(II). En milieu très acide ($pH \leq 3$), la solution contient principalement l'espèce $NiCitH$ en plus des cations libres Ni(II). Avec l'augmentation du pH, les complexes sont progressivement déprotonés et l'ion Ni(II) libre disparaît. Par exemple, à pH allant de 5 à 7, la forme dominante du citrate est l'ion triplement chargé, Cit^{3-} , que l'on admet former le complexe le plus prédominants $NiCit^-$ [151]. D'autre part, d'après Cruywagen *et al.* [152], en présence des ions citrate, l'ion tungstate WO_4^{2-} forme des complexes du type $[(WO_4)_p(Cit)_qH_r]^{(2p+3q-r)-}$ malgré le fait tous les deux soient chargés négativement, où le nombre de protons, r, dépend du pH de la solution. Pour un pH de 2 à 4, le complexe dominant est $[(WO_4)(Cit)(H)_3]^{2-}$. Le complexe de la forme moins protonée, $[(WO_4)(Cit)(H)_2]^{3-}$ prédomine à pH=6, alors qu'à pH 8.5, c'est le complexe $[(WO_4)(Cit)(H)]^{4-}$ qui prévaut.

La figure (III.2-a) montre un voltamogramme de Ni dans une solution de déposition de pH=6, enregistré dans un intervalle de potentiel entre +1.2 V/ECS et -1.2 V/ECS, commençant à

partir du potentiel de circuit ouvert (PCO). Au cours du balayage aller (vers la partie cathodique), un pic de réduction principal à environ -0,8 V/ECS attribué à la réduction des ions Ni^{2+} selon la réaction (III-1) :



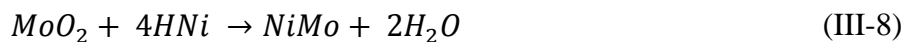
Au balayage retour, deux pics anodiques sont observés à -0.075 et +0.6 V/ECS respectivement. Ces deux pics peuvent être décrits à travers la séquence de deux possible réactions qui se dérouleraient en milieu quasi-neutre ainsi : la réaction anodique implique de fortes interactions entre la molécule d'eau (H_2O) et le substrat en nickel (Ni), conduisant à l'apparition d'adsorbats primaires de type $Ni(H_2O)_{ad}$ en équilibre avec $(NiOH)_{ad}$ [153]. La dissolution du dépôt en nickel procède comme [154] :



Un croisement entre les branches anodiques et cathodiques a été également observé, caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance [155].

La **figure (III.2-b)** montre un voltamogramme de NiMo dans la solution de déposition. Avec l'addition des ions du molybdates au bain de nickelage, la partie cathodique du voltamogramme de NiMo est déplacée vers des valeurs plus négatives, ce qui indique une difficulté pour le processus de réduction. Le balayage anodique présente un pic principal plus large (+0.075 V/ECS) entre les deux réponses d'oxydation du nickel. Ce comportement suggère que des changements fondamentaux se sont produits à la surface de l'électrode avec un transfert de charge plus lent dû probablement à la réduction des anions molybdates et la formation de l'oxyde de molybdène. En effet plusieurs approches théoriques ont été proposées pour l'explication du mécanisme de la co-déposition des alliages NiMo. Par exemple, d'après Fukushima et ses co-auteurs [156], le mécanisme de la co-déposition du molybdène avec le nickel est basé sur la capacité du nickel d'adsorber une quantité importante en hydrogène atomique à la surface. Les ions molybdate sont partiellement réduits en oxyde, qui serait réduit à son tour en métal grâce à l'hydrogène adsorbé par le nickel :



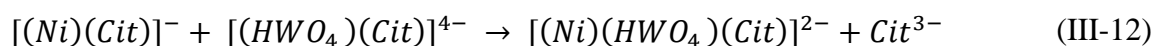


Podlaha et Landolt [100] travaillant sur l'électrodéposition des alliages de molybdène ont proposé un autre mécanisme qui serait applicable pour les alliages NiMo, CoMo et FeMo. Ils ont postulé que le molybdène est déposé à partir d'un complexe métallique intermédiaire contenant du nickel métallique, du citrate et un oxyde de molybdène partiellement réduit. La formation de l'alliage NiMo se ferait suivant les réactions suivantes :

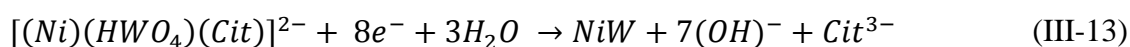


Cependant, d'après la forme du pic anodique relatif à l'alliage NiMo (**figure III.2**), le courant anodique ne s'annule pas totalement, indiquant la présence d'une forme de passivation (forme oxydée). En plus, le mécanisme proposé par Fukushima admet l'augmentation du pH en fonction du temps, ce qui n'a pas été observé durant notre étude.

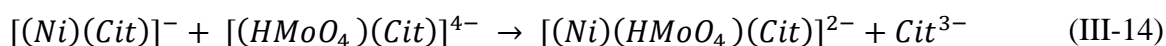
La déposition de l'alliage NiW se ferait par ajout du tungstate au bain de nickelage à travers la formation d'un précurseur du type $[(Ni)(HWO_4)(Cit)]^{2-}$ [157]. L'espèce nickel-citrate réagit avec le complexe tungstate-citrate pour former un complexe ternaire en solution ou à la surface de l'électrode :



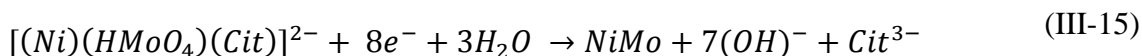
La réduction de ce précurseur ternaire conduit à la formation l'alliage NiW :



Par analogie, l'alliage NiMo se formerait de la même manière : D'abord, le complexe Nickel-citrate réagit avec molybdate-citrate pour former un complexe ternaire :



Ensuite la réduction de ce précurseur engendre l'alliage NiMo :



Cependant, ces complexes n'ont pas encore été détectés empiriquement.

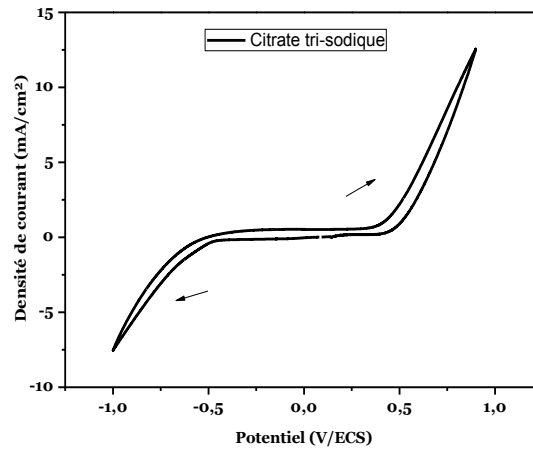


Figure III.1. Voltampérogramme relatif au sel support (0.4 M de citrate de sodium), Sur électrode en Pt. Température ambiante et $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

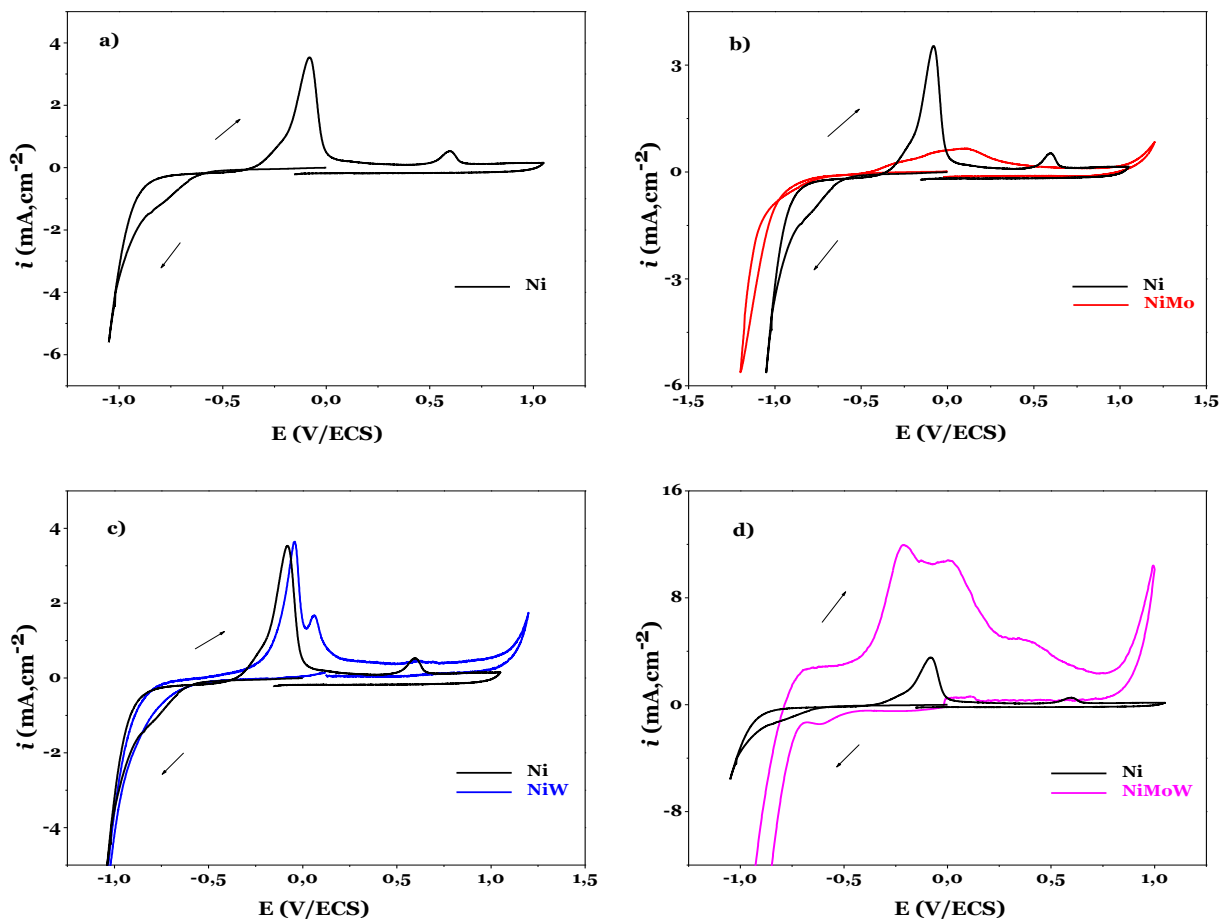


Figure III.2. Voltamogrammes cycliques tracés sur électrode de Pt plongée dans une solution contenant 0.4 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ avec addition de : a) 0.25 M sulfate de nickel + 0.05 M chlorure de nickel ; b) : solution (a)+ 0.1 M molybdate de sodium ; c) solution (a) + 0.1 M tungstate de sodium ; d) solution (a)+ 0.1 M molybdate de sodium + 0.1 M tungstate de sodium. Température ambiante, $\text{pH}=6.25$, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

L'influence du pH de la solution a également été abordée. Dans la **figure (III.3)**, nous présentons les parties cathodiques des voltamperogrammes tracés, pour le système de NiW à température ambiante et à pH 3, 6 et 9. En milieu acide, le courant de dégagement d'hydrogène apparaît à partir de ≈ -0.45 V/ECS lors du balayage cathodique. En augmentant le pH (6-9), la surtension de dégagement d'hydrogène est plus grande, et le courant cathodique diminue. En effet, il a été établi qu'en milieu aqueux contenant du citrate, les espèces actives dominantes dépendaient du pH de la solution. Les ions dominants à pH3 sont CitH_2^- et CitH_3 [158], alors qu'à pH alcalin, le citrate est progressivement déprotoné et l'ion Cit^{3-} qu'on croit s'adsorber et bloquer la surface de l'électrode [159] devient prédominant.

Le processus électrochimique se déroulant pour les systèmes étudié peut-être mieux élucidé lorsque les limites de balayage cathodiques sont plus étendues. Le potentiel appliqué était balayé entre +1.0 et -2.0 V/ECS, partant du potentiel à l'abandon (PCO) vers le côté cathodique. La **Figure (III.4 (a-c))** montre les parties anodiques des voltammogrammes correspondants aux systèmes NiMo, NiW et NiMoW. Il est clairement indiqué que les pics anodiques résultants des alliages sont nettement plus larges que ceux du nickel seul. Avec l'élargissement de l'étendue de balayage, des pics anodiques supplémentaires apparaissent à des potentiels plus positifs, indiquant que des changements importants se font lors de la formation des alliages. Par exemple, Obradovic et ses collaborateurs [160], en travaillant sur la synthèse des alliages NiW ont signalé l'apparition de plusieurs pics anodiques qu'ils ont attribués à la formation d'un mélange de Ni, de W et leurs oxydes, $(\text{Ni}(\text{OH})_2$ and WO_3 . D'autre part, en superposant les parties cathodiques de NiMo, NiW et NiMoW [figure (III.4-d)], on peut constater l'importance du courant cathodique pouvant être généré pour le ternaire NiMoW, comparé aux binaires NiMo et NiW.

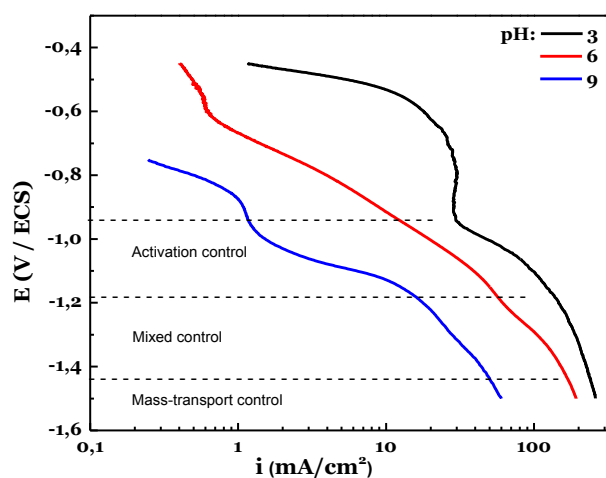


Figure III.3. Tracés de polarisation cathodique du système NiW obtenus en solution de déposition à différents pHs. Température ambiante et vitesse de balayage de 50 mV/Sec.

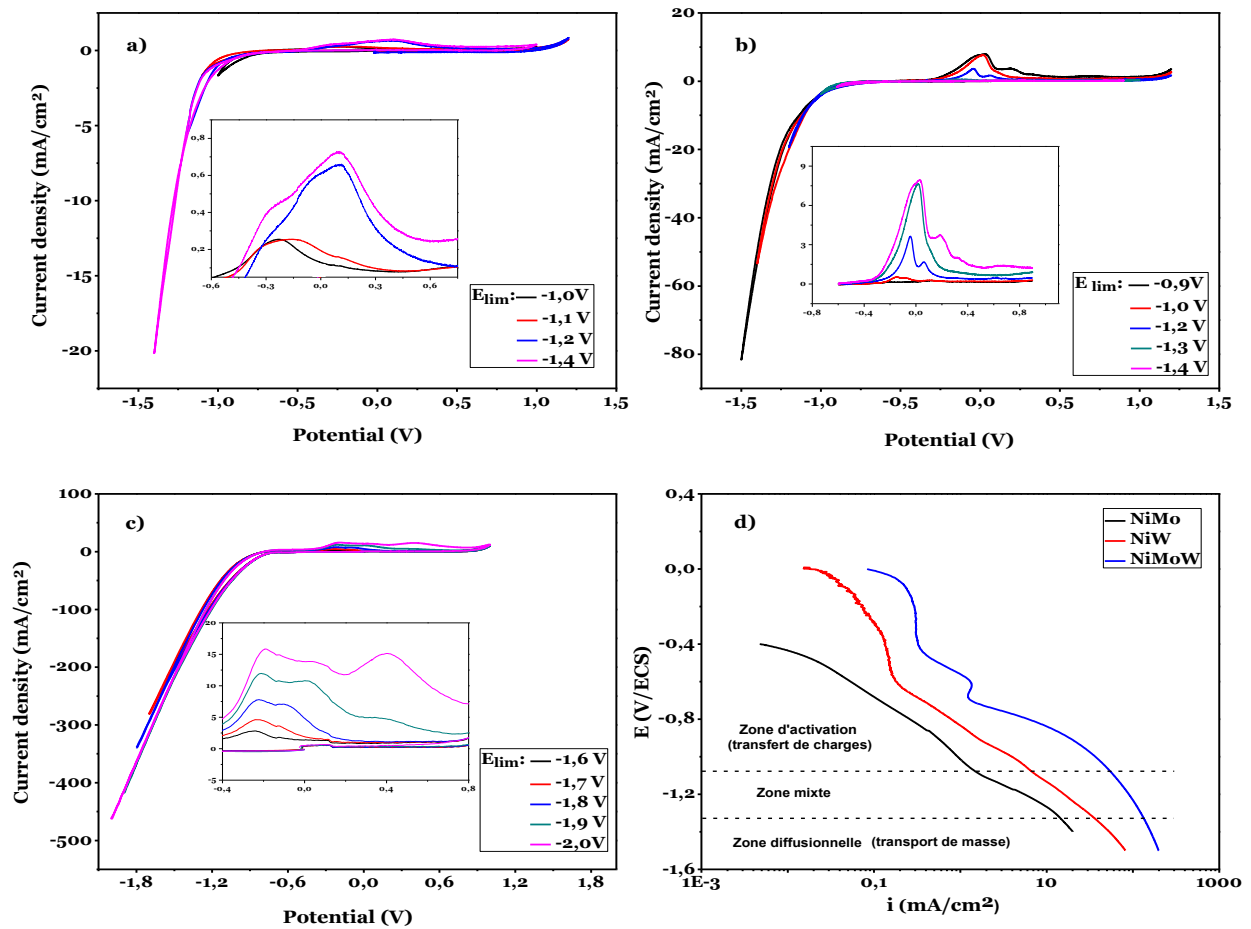


Figure III.4. Voltammogrammes cycliques tracés sur électrode de Pt à différentes limites cathodiques. Température ambiante, pH= 6.25 et $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) : NiMo ; b) : NiW ; c) : NiMoW ; d) branche cathodique des alliages NiMo, NiW et NiMoW.

III.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes ou l'électrode de travail est une plaque en cuivre. Les diagrammes d'impédances représentés dans les **figures (III.5, III.6, III.7 et III.8)** ont été tracés dans différentes solutions de dépôts et à différents potentiels appliqués pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW respectivement. La gamme de fréquence est comprise entre 10 mHz et 100 kHz avec une amplitude de 10 mV. Les Valeurs des résistances de transfert de charge R_{tc} et des capacités de la double couche C_{dc} relevées à partir des diagrammes d'impédances pour les solutions de dépôts de Ni, NiMo, NiW et NiMoW sont rassemblées dans les **tableaux (III.1, III.2, III.3 et III.4)** respectivement.

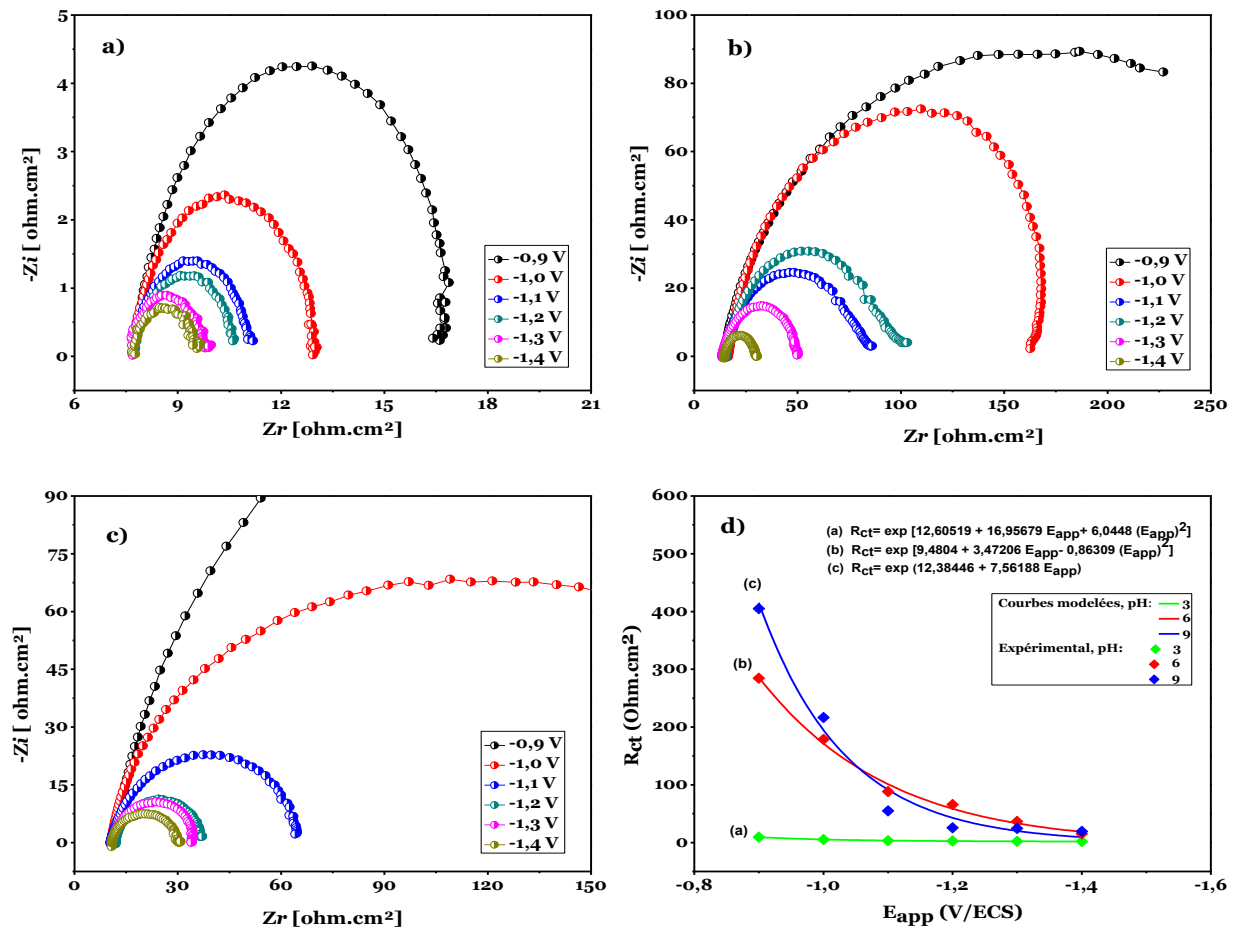


Figure III.5. Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de Ni sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{ct} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).

Tableau III.1. Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance, solution de dépôt de Ni.

	E (V)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)
Solution de Ni pH=3	-0.9V	09.43	26.66
	-1.0V	05.36	29.65
	-1.1V	03.44	36.94
	-1.2V	02.83	29.41
	-1.3V	02.25	39.48
	-1.4V	01.93	46.17
Solution de Ni pH=6	-0.9V	284.8	45.54
	-1.0V	178.7	35.60
	-1.1V	88.24	67.71
	-1.2V	65.81	50.85
	-1.3V	36.78	38.77
	-1.4V	15.28	37.07
Solution de Ni pH=9	-0.9V	405.1	17.59
	-1.0V	236.5	84.76
	-1.1V	54.93	36.50
	-1.2V	25.57	39.32
	-1.3V	24.54	46.15
	-1.4V	19.53	54.61

Les diagrammes d'impédances tracés dans la solution de dépôt de Ni à trois pH différents : 3, 6 et 9 et représentés sur la **figure (III.5)** ont presque la même forme pour les trois bains de dépôt. Chaque courbe est composée d'un demi-cercle déformé observée dans la région des hautes à moyennes fréquences résultant de la combinaison parallèle de résistance transfert de charge et de capacité de la double couche. On observe aussi une diminution des boucles faradiques avec l'augmentation de potentiel de dépôt, dû à l'augmentation de la vitesse de dépôt. La présence d'une seule boucle principale dans les diagrammes de *Nyquist* indique que le processus de dépôt des dépôts de Ni est sous contrôle d'activation. Aux basses fréquences, une très faible boucle inductive est également observée pour quelques potentiels appliqués. L'apparition de la boucle inductive à basses fréquences est généralement attribuée à l'existence d'un processus de relaxation d'intermédiaires adsorbés pendant l'électrodépôt [161], tels que les ions complexes d'hydrogène NiH^+ [162].

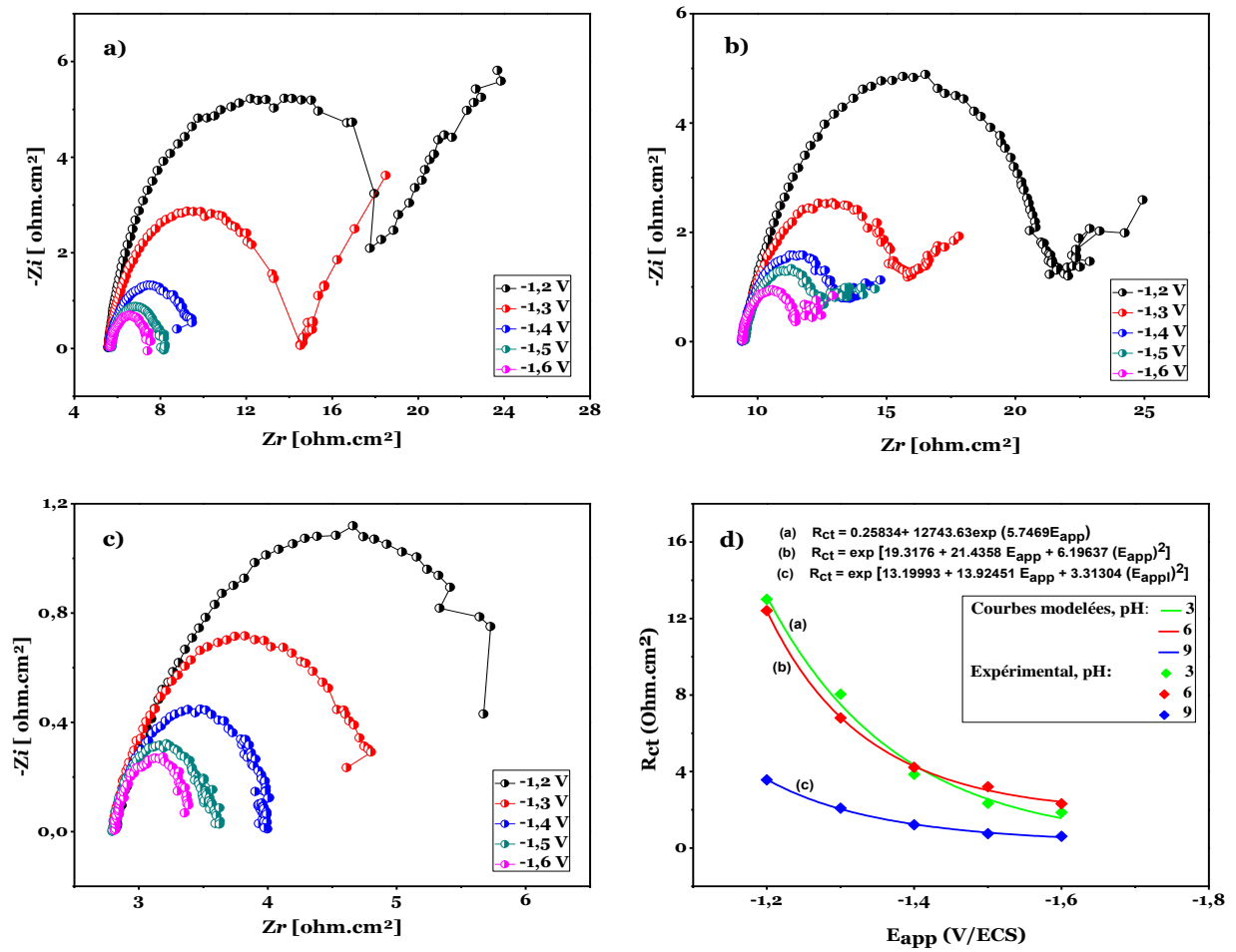


Figure III.6. Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de l'alliage NiMo sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{ct} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).

Tableau III.2. Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiMo.

	E (V)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)
Solution de NiMo pH=3	-1.2	13,01	256.3
	-1.3	08,04	263.4
	-1.4	03,85	148.4
	-1.5	02,34	120.6
	-1.6	01,86	110.3
Solution de NiMo pH=6	-1.2	12,41	178.0
	-1.3	06,80	325.2
	-1.4	04,22	333.1
	-1.5	03,20	258.1
	-1.6	02,32	262.9
Solution de NiMo pH=9	-1.2	03,57	854.2
	-1.3	02,09	443.7
	-1.4	01,22	231.9
	-1.5	0,754	664.7
	-1.6	0,615	941.3

Pour la **figure (III.6)** les diagrammes d'impédances réalisées dans la solution de déposition de NiMo ont presque la même forme pour les trois bains de déposition. Les courbes d'impédances sont assez similaires pour tous les échantillons et présentent une boucle principale dans la région des hautes fréquences sous la forme d'un demi-cercle déformé résultant d'une combinaison de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche et indiquant que le processus d'électrodéposition est principalement sous contrôle d'activation [66]. Pour quelques potentiels appliqués, le demi-cercle est suivi d'une petite ligne en pente dans le domaine des basses fréquences représentant l'impédance de Warburg (Z_w) à la suite du phénomène de diffusion de diverses espèces de la solution à l'interface électrode-électrolyte.

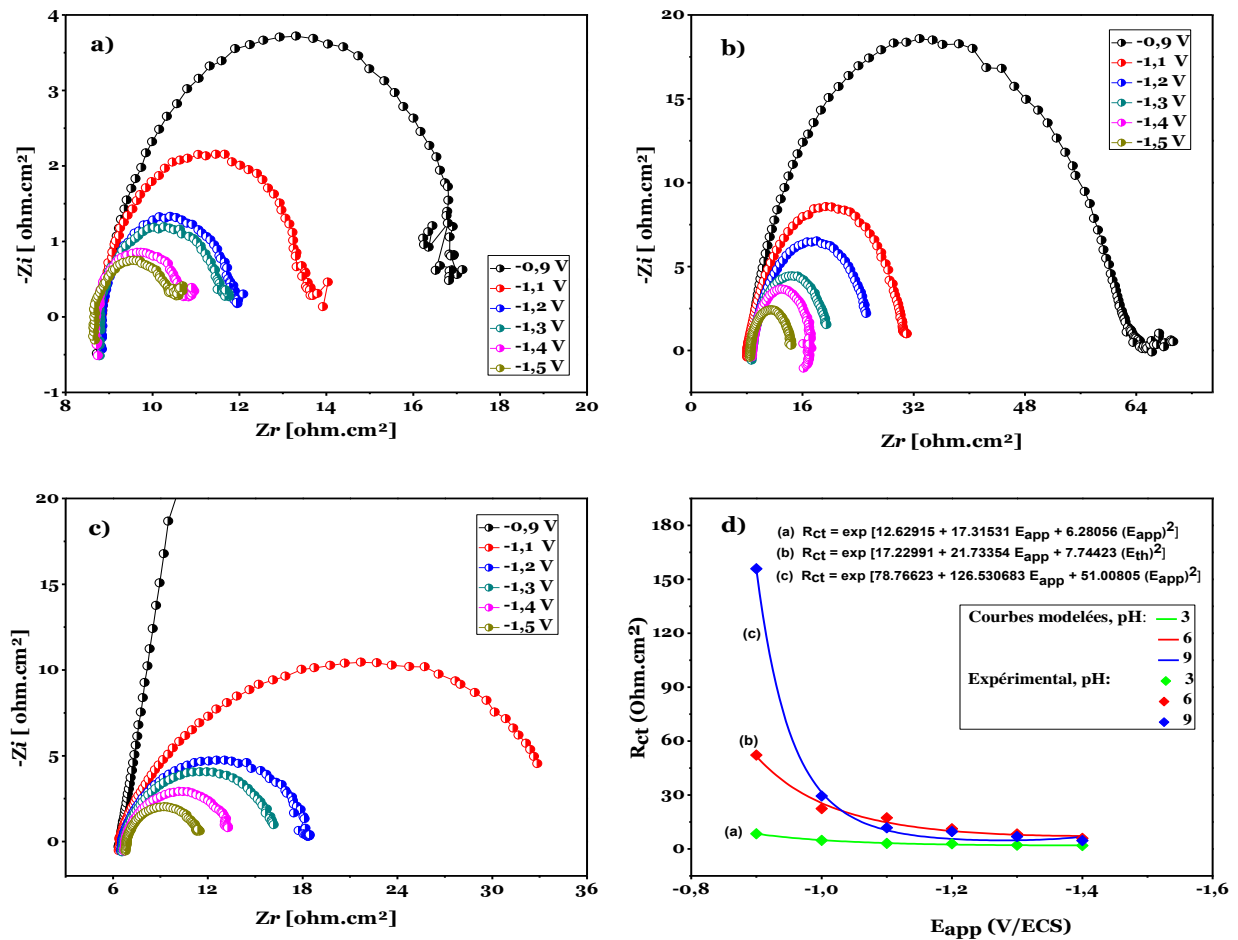


Figure III.7. Diagrammes de Nyquist relatifs à la déposition de l'alliage NiW sur substrat en Cu en fonction du potentiel imposé et à différents pH : 3 (a), 6 (b) et 9 (c). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{ct} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).

Tableau III.3. Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiW.

	E (V)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)
Solution de NiW pH=3	-0.9V	08.50	29.58
	-1.0V	04.76	42.12
	-1.1V	03.11	57.33
	-1.2V	02.87	49.65
	-1.3V	02.08	61.08
	-1.4V	01.88	67.39
Solution de NiW pH=6	-0.9V	52.22	152.3
	-1.0V	22.48	97.51
	-1.1V	17.33	58.01
	-1.2V	11.21	56.77
	-1.3V	08.34	53.38
	-1.4V	05.93	53.66
Solution de NiW pH=9	-0.9V	155.9	290.41
	-1.0V	29.47	120.90
	-1.1V	11.81	95.94
	-1.2V	09.72	36.65
	-1.3V	06.93	51.43
	-1.4V	04.70	60.19

Pour la **figure (III.7)**, les diagrammes d'impédances réalisés dans la solution de déposition de NiW ont aussi presque la même forme pour les trois bains de déposition. Chaque courbe est composée d'un demi-cercle déformé observée dans la région des hautes à moyennes fréquences résultant d'une combinaison de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche. On observe aussi une diminution des boucles faradiques avec l'augmentation de potentiel de déposition cela est dû à l'augmentation de la vitesse de déposition. La présence d'une seule boucle principale dans les parcelles de Nyquist indique que le processus de déposition des films de NiW est sous contrôle d'activation. Aux basses fréquences, une très faible boucle inductive est également observée pour quelques potentiels appliqués. L'apparition de la boucle inductive à basses fréquences est généralement attribuée à l'existence d'un processus de relaxation d'intermédiaires adsorbés pendant l'électrodéposition [161], tels que les ions complexes d'hydrogène NiH^+ [162].

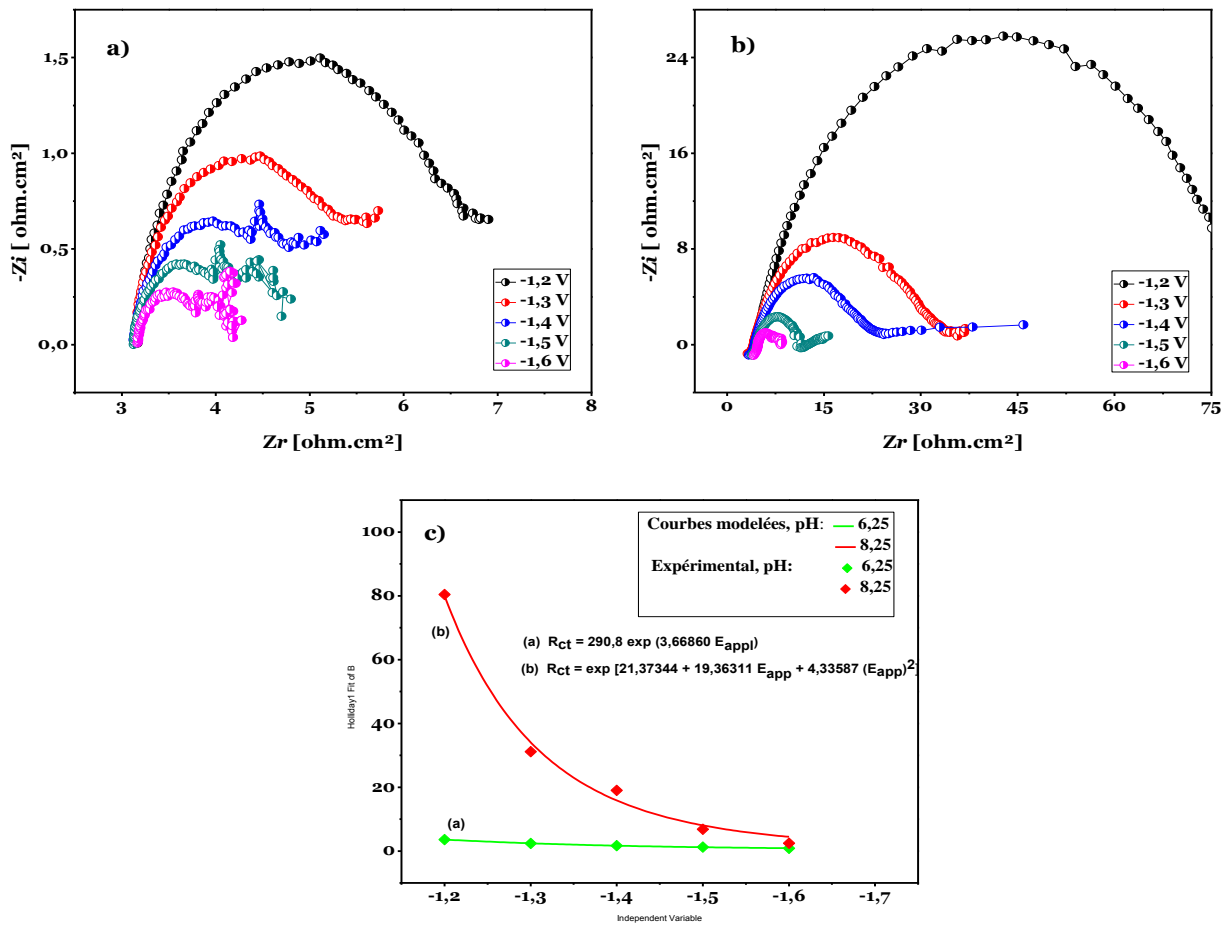


Figure III.8. Diagrammes de Nyquist pour la déposition du ternaire NiMoW sur une électrode en Cu. pH : 6.25 (a) et 8.25 (b). La gamme de fréquence est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. (d) : la variation de R_{ct} en fonction de potentiel appliqué, valeurs expérimentales (symboles) et courbes modelées (lignes continues).

Tableau III.4. Valeurs de R_{tc} et C_{dc} relevées du diagramme d'impédance pour la solution de déposition de NiMoW.

	E (V)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)
Solution de NiMoW pH=6.25	-1.2	03,59	1.982
	-1.3	02,40	2.967
	-1.4	01,70	1.664
	-1.5	01,21	2.071
	-1.6	0,850	2.098
Solution de NiMoW pH=8.25	-1.2	80.40	266.1
	-1.3	31.16	174.0
	-1.4	21.04	175.4
	-1.5	06.83	133.6
	-1.6	02.46	322.2

La même chose pour la **figure (III.8)**, les diagrammes d'impédances réalisés dans la solution de dépôt de NiMoW ont aussi presque la même forme pour les deux bains de dépôt. Les courbes d'impédances sont assez similaires pour tous les échantillons et présentent une boucle principale dans la région des hautes fréquences sous la forme d'un demi-cercle déformé résultant d'une combinaison de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche et indiquant que le processus d'électrodépôt est principalement sous contrôle d'activation [66]. Le demi-cercle est suivi d'une petite ligne en pente dans le domaine de basse fréquence représentant l'impédance de Warburg (Z_w) à la suite du phénomène de diffusion de diverses espèces de la solution à l'interface électrode-électrolyte.

Les diagrammes de Nyquist nous ont permis de constater que la dépôt à pH acide est plus aisée, comparée aux milieux neutre et alcalin, probablement dû à l'adsorption des espèces bloquantes, telles que les hydroxydes de nickel et oxydes de molybdène et de tungstène.

D'autre part, les tracés de l'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel appliqué pour la dépôt des différents alliages montrent une décroissance exponentielle pour la plupart des cas.

En effet La vitesse d'une réaction de réduction à l'interface électrode-électrolyte sous contrôle d'activation, telle que $Ox + ne^- \rightarrow Red$ peut-être écrite en différentiant la loi de Faraday pour l'électrolyse $m = I_c t / nF$ par rapport au temps, t :

$$dm / dt = (I_c / nF) \quad (III-16)$$

Où m (en moles), est la quantité du produit résultant de l'électrolyse ; dm/dt représente la vitesse de sa formation ; i , la densité de courant et F , la constante de Faraday. Comme les réactions électrochimiques sont des processus de surface, il convient de relier la vitesse d'une réaction à la surface de l'électrode, S [163], l'équation susmentionnée peut-être réécrite ainsi :

$$dm/Sdt = i/nF \quad (III-17)$$

Cela représente un équilibre entre le flux de masse et celui des électrons à l'interface électrode-électrolyte. D'autre part, pour des surtensions d'activation cathodiques importantes η , la vitesse de réaction en terme de densité de courant i_c , peut-être exprimée se basant sur l'équation de Butler-Volmer [164]:

$$i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{III-18})$$

i_0 et β étant la densité de courant d'échange et le coefficient de transfert cathodique respectivement,

En combinant les équations (III-17) et (III-18), la réaction entre la constant de vitesse de la réaction électrochimique $Ox + ne^- \rightarrow Red$ et la surtension appliqué η peut-être décrite comme suit :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{III-19})$$

Où K et K_0 représentent les constantes de vitesse de réduction à E et $E_{i=0}$, par rapport à l'électrode de référence respectivement. Par conséquent, plus le potentiel cathodique appliqué est grand, le flux de courant qui en résulte sera plus important, et la constant de vitesse de la réaction électrochimique K à l'interface électrode-électrolyte sera plus grande. Cela explique la décroissance exponentielle de la résistance de transfert de charge R_{ct} , avec l'augmentation la surtension appliquée.

III.4. LA CINETIQUE DE NUCLEATION ET CROISSANCE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

La cinétique de la nucléation (formation des premiers germes) et de la croissance (grossissement et recouvrement des germes) sur un substrat métallique sont des étapes importantes qui déterminent les propriétés physicochimiques des électrodépôts [165]. La formation des premiers germes d'un dépôt se fait par la succession de plusieurs étapes. Les ions diffusent du cœur de l'électrolyte (plein bain) vers le substrat puis s'adsorbent à la surface de l'électrode sur les sites disponibles et par la suite diffusent à la surface du substrat, c'est la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la nucléation de nouveaux grains, soit par la croissance des grains déjà existants. Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimique et électrochimique, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modes de nucléation : la nucléation bidimensionnelle 2D (Modèle de *Bewick*) et la nucléation tridimensionnelle 3D (Modèle de *Scharifker et Hills*). Pour chaque mode de nucléation, deux type peuvent être distingués :

- Nucléation instantanée : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.
- Nucléation progressive : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

Afin de distinguer entre ces deux processus de nucléation (instantanée et progressive) pour les deux modes (2D et 3D), les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant (i/i_{max}) en fonction de (t/t_{max}) pour le mode de nucléation 2D, et $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) pour une nucléation 3D. [Figure (III.9)]

Nucléation instantanée 2D :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad (\text{III-20})$$

Nucléation progressive 2D :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad (\text{III-21})$$

Nucléation instantanée 3D :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \quad (\text{III-22})$$

Nucléation progressive 3D :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (\text{III-23})$$

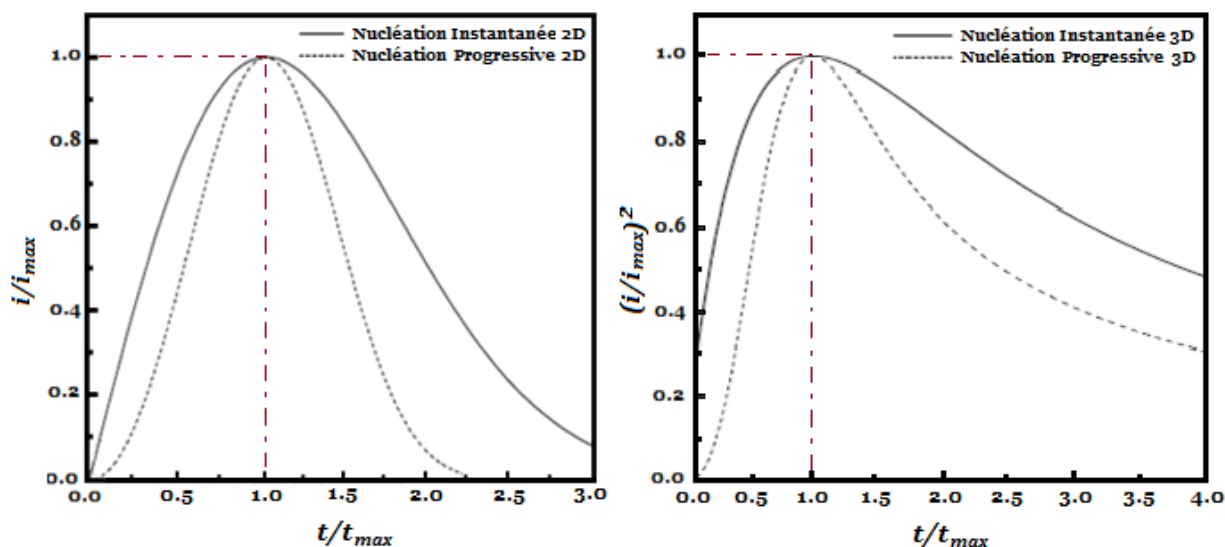


Figure III.9. a) Courbes théoriques d'une nucléation bidimensionnelle 2D.
b) Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.

III.4.1. DETERMINATION DE TYPE DE NUCLEATION PAR CHRONOAMPERPOMETRIE

L'étude de la nucléation et la croissance électrochimique et la détermination de certains paramètres cinétiques de dépôt peut se faire par l'analyse des courbes de densité de courant $i(t)$ (courbes de transitions). La technique chronoampérométrique reste de loin un excellent choix pour l'étude du mécanisme d'électrocristallisation (nucléation et croissance) des métaux et des alliages, par l'utilisation des modèles théoriques appropriés. Cette technique offre des informations sur le processus de nucléation-croissance qui n'est pas habituellement disponible avec d'autres techniques.

Afin d'étudier en détail le mécanisme de dépôt du nickel et de ces alliages NiMo, NiW et NiMoW sur des substrats de platine, une série de transitoires du courant en fonction du temps a été réalisée à différents potentiels de dépôt pour chaque dépôt électrolytique. Les courants de transition relatifs à l'électrodéposition de Ni, NiMo, NiW et NiMoW sont présentés dans les **figures (III.10, III.11, III.12 et III.13)** respectivement.

Toutes les courbes chronoampérométriques montrent le même comportement. Initialement on note une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface du substrat. Ensuite, le courant augmente jusqu'à un courant maximal (i_{max}) correspondant à un temps

maximal (t_{max}), ce qui correspond à l'augmentation du nombre de germes formés. Lorsque le temps augmente ($t > t_{max}$) les courants diminuent graduellement avec le temps pour atteindre le courant limite, ce qui correspond à un régime de diffusion linéaire qui limite le processus [78]. Cette étape caractérise la croissance des premiers germes déjà formés sur le substrat durant la première étape.

Pour chaque courbe on peut aussi remarquer qu'à des potentiels plus cathodiques l'amplitude du courant augmente rapidement avec une diminution de temps (i_{max} augmente, t_{max} diminue) ce qui indique l'augmentation de la vitesse de nucléation, ceci est caractéristique d'une croissance d'une nouvelle phase contrôlée par la diffusion [78 -79]. Ces courbes chronoampérométriques donnent des informations sur le phénomène de nucléation et croissance [78, 166].

Les valeurs des densités du courant maximales (i_{max}) ainsi que les temps maximaux (t_{max}), à différentes valeurs des potentiels appliqués pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW sont mentionnés dans les **tableaux (III.5, III.6, III.7 et III.8)** respectivement. D'après les valeurs de ces tableaux, il est important de noter que lorsque le potentiel augmente, le temps maximum est considérablement diminué, et par conséquent tend vers des temps faibles et la densité de courant maximale augmente. Ceci est caractéristique également à l'augmentation de la vitesse de nucléation.

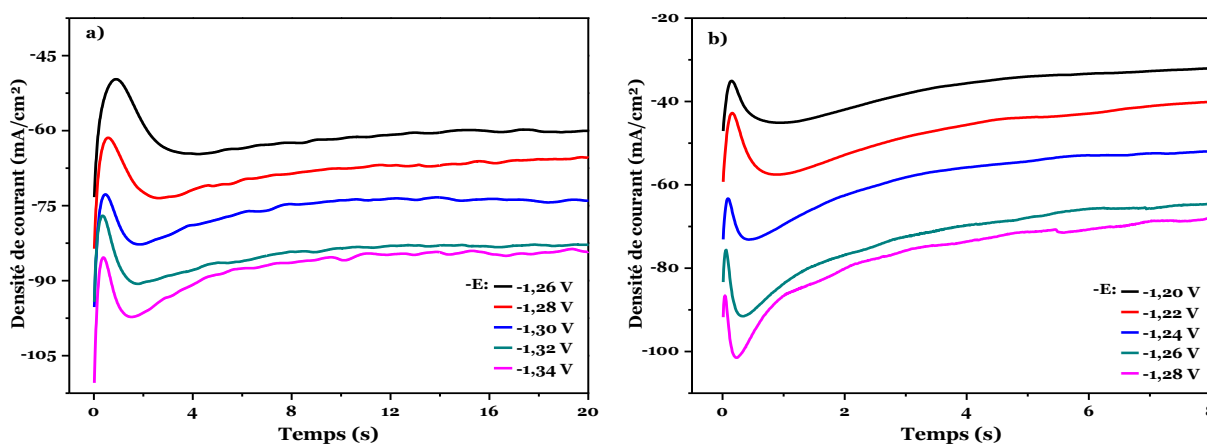


Figure III.10. Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni sur substrat de Pt. A température ambiante et pH : 6 (a) et 9 (b).

Tableau III.5. Valeur de i_{\max} et t_{\max} pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.

	-E (V/ECS)	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm ²)
Ni/Pt : pH=6	1.26	3.76	60.578
	1.28	2.63	73.501
	1.30	1.88	87.750
	1.32	1.78	89.642
	1.34	1.47	96.263
Ni/Pt : pH=9	1.20	0.99	47.205
	1.22	0.80	55.042
	1.24	0.42	73.132
	1.26	0.30	90.574
	1.28	0.23	101.47

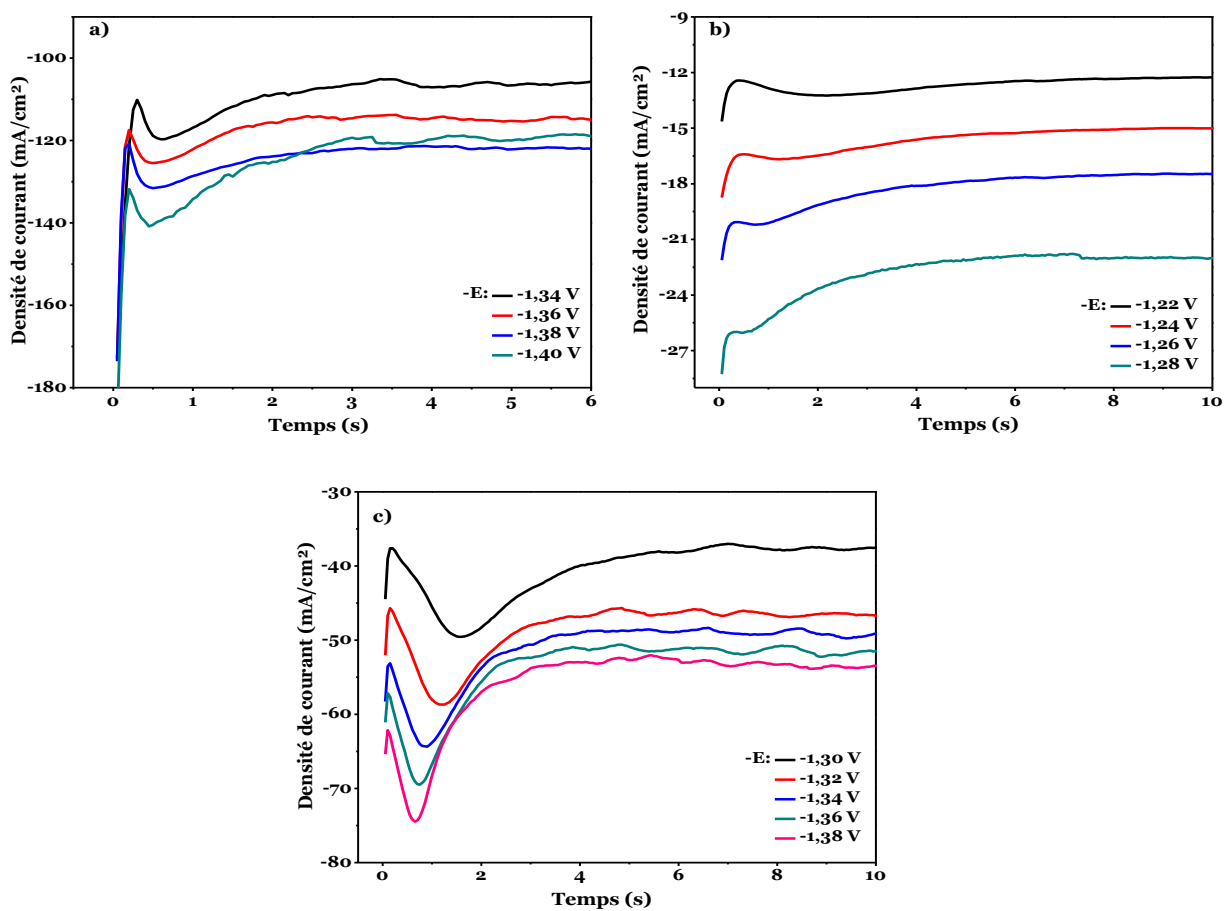
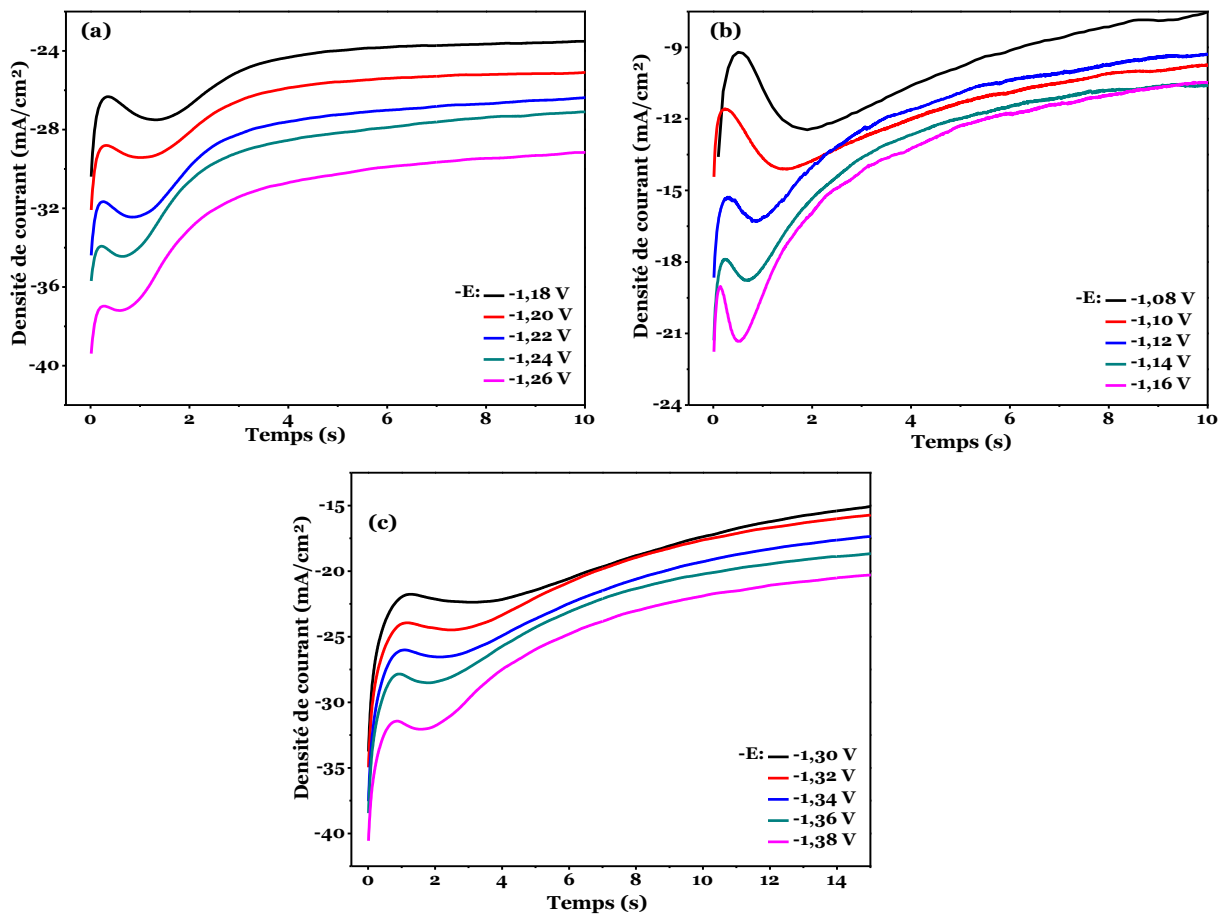
**Figure III.11.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-Mo sur substrat en Pt à température ambiante et pH = : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).

Tableau III.6. Valeur de i_{\max} et t_{\max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.

	-E (V/ECS)	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm ²)
Ni-Mo/Pt : pH=3	1.34	0.60	118.69
	1.36	0.52	129.45
	1.38	0.50	131.82
	1.40	0.45	140.84
Ni-Mo/Pt : pH=6	1.22	2.20	13.240
	1.24	1.20	16.680
	1.26	0.75	20.209
	1.28	0.45	26.048
Ni-Mo/Pt : pH=9	1.30	1.60	49.553
	1.32	1.20	58.676
	1.34	0.90	64.353
	1.36	0.75	69.507
	1.38	0.65	74.466

**Figure III.12.** Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-W sur substrat en Pt à température ambiante et pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).

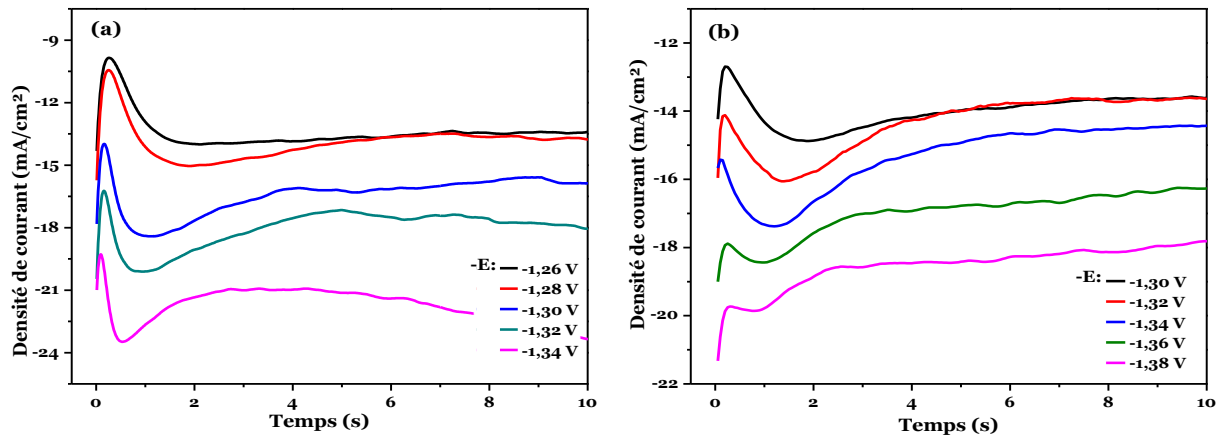


Figure III.13. Courbes des courants transitoires pour l'électrodéposition de Ni-Mo-W sur substrat de Pt à température ambiante et pH = : 6.25 (a), 8.25 (b).

Tableau III.7. Valeur de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.

	-E (V/ECS)	t_{max} (s)	i_{max} (mA/cm ²)
Ni-W/Pt : pH=3	1.18	1.30	27.502
	1.20	1.03	29.421
	1.22	0.84	32.450
	1.24	0.65	34.448
	1.26	0.59	37.194
Ni-W/Pt : pH=6	1.08	1.90	12.456
	1.10	1.37	14.102
	1.12	0.82	16.281
	1.14	0.67	18.773
	1.16	0.50	21.331
Ni-W/Pt : pH=9	1.30	3.19	22.376
	1.32	2.48	24.490
	1.34	2.12	26.552
	1.36	1.82	28.517
	1.38	1.55	32.060

Tableau III.8. Valeur de i_{\max} et t_{\max} pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.

	-E (V/ECS)	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm²)
Ni-Mo-W/Pt : pH=6.25	1.26	2.11	14.504
	1.28	1.70	15.042
	1.30	1.09	18.419
	1.32	0.88	20.008
	1.34	0.53	24.478
Ni-Mo-W/Pt : pH=8.25	1.30	1.85	14.873
	1.32	1.37	16.059
	1.34	1.20	17.378
	1.36	0.95	18.441
	1.38	0.75	19.855

III.4.2. SIMULATION AVEC LE MODELE DE *BEWICK* (2D)

Pour mettre en évidence le mode de nucléation et de croissance intervenant au cours de l'électrodéposition de nickel et de ces alliages NiMo, NiW et NiMoW, les courbes transitoires obtenues ont été comparées premièrement aux courbes théoriques de Bewick (nucléation bidimensionnelle 2D) [76]. Ces comparaisons des courbes transitoires avec le modèle bidimensionnelle sont présentées dans les **figures (III.14, III.15, III.16 et III.17)** respectivement. On observe que les tracés expérimentaux sont en désaccord total avec les courbes théoriques de la nucléation bidimensionnelle 2D pour tous les systèmes étudiés (Ni et ses alliages). D'après cette observation on conclut que le mode de nucléation de Ni et de ces alliages NiMo, NiW et NiMoW ne fait pas intervenir une nucléation de type bidimensionnelle 2D.

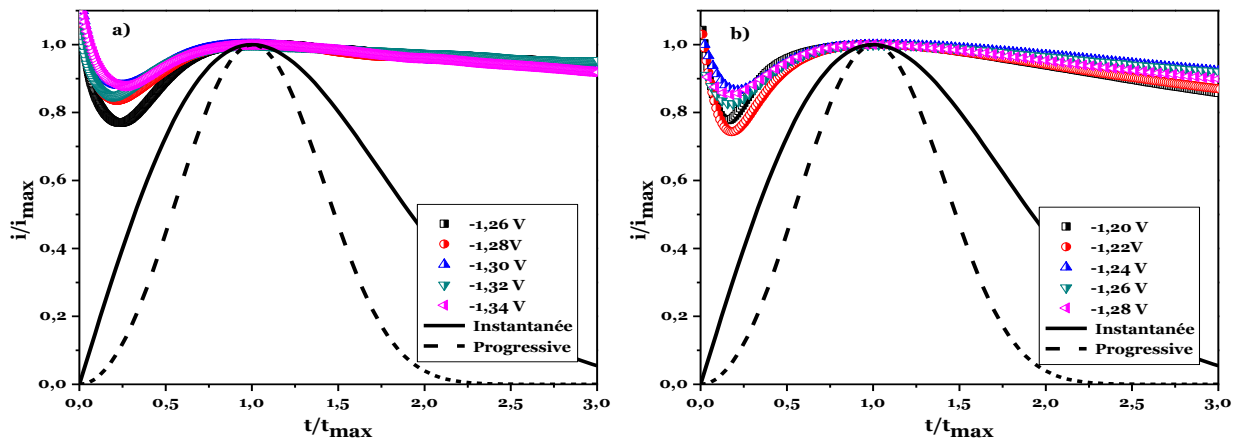


Figure III.14. Transitoires des courants normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de Ni à différents potentiels sur électrode de Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D : a) pH=6, b) pH=9.

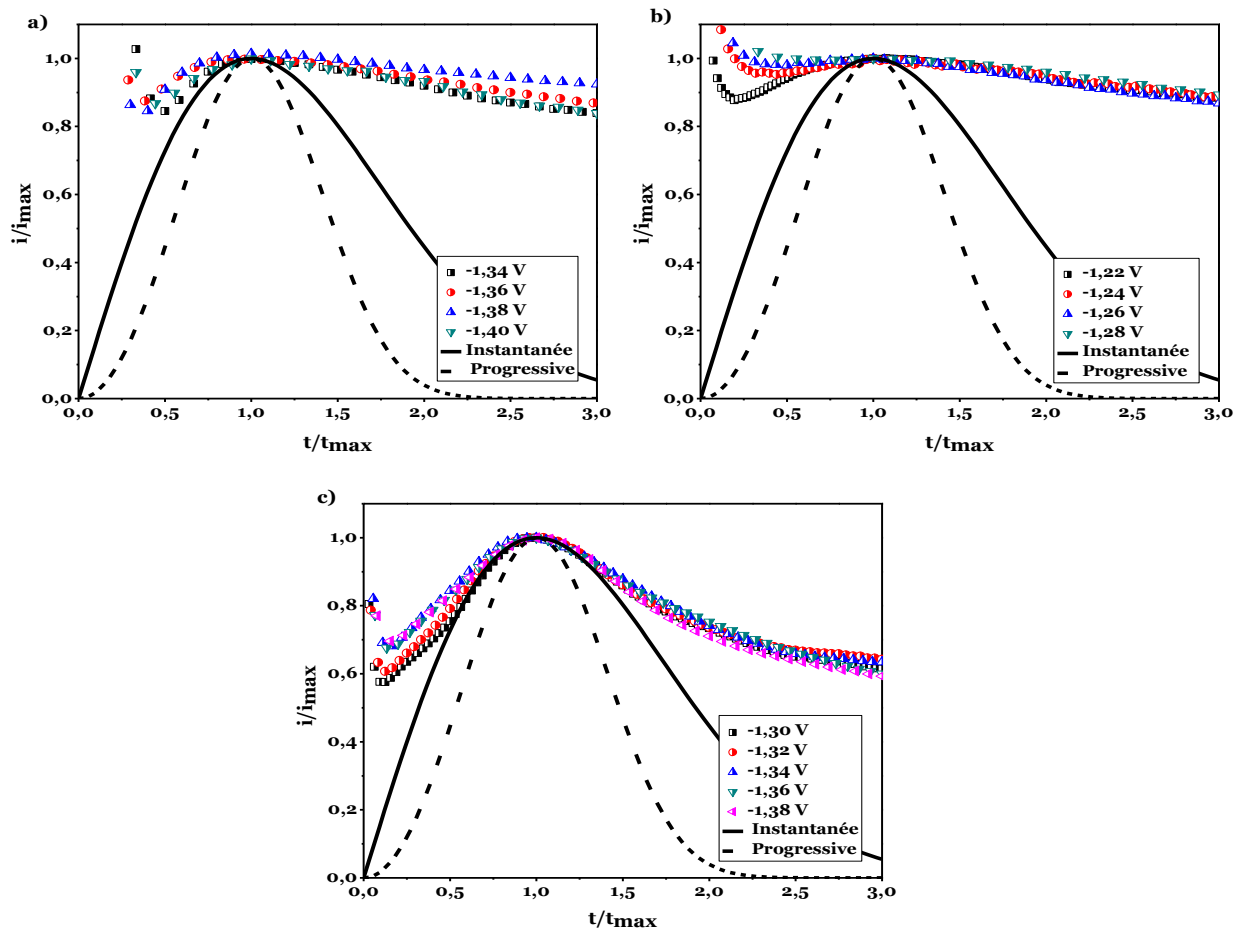


Figure III.15. Transitoires des courants normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo à plusieurs potentiels sur substrat du Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D ; pH=: 3 (a), 6 (b) et 9 (c).

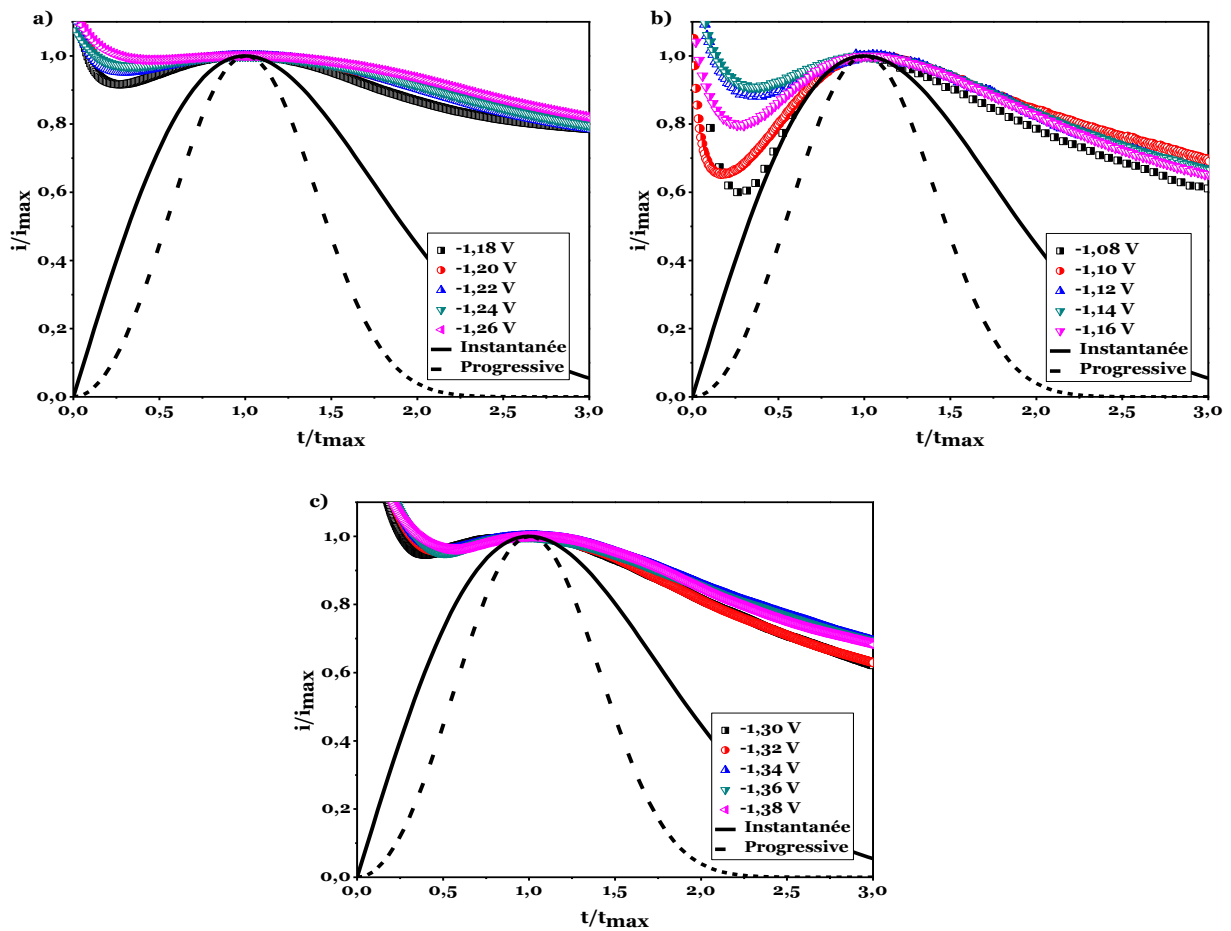


Figure III.16. Transitoires des courants normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D ; pH= : 3 (a), 6 (b) et 9 (c).

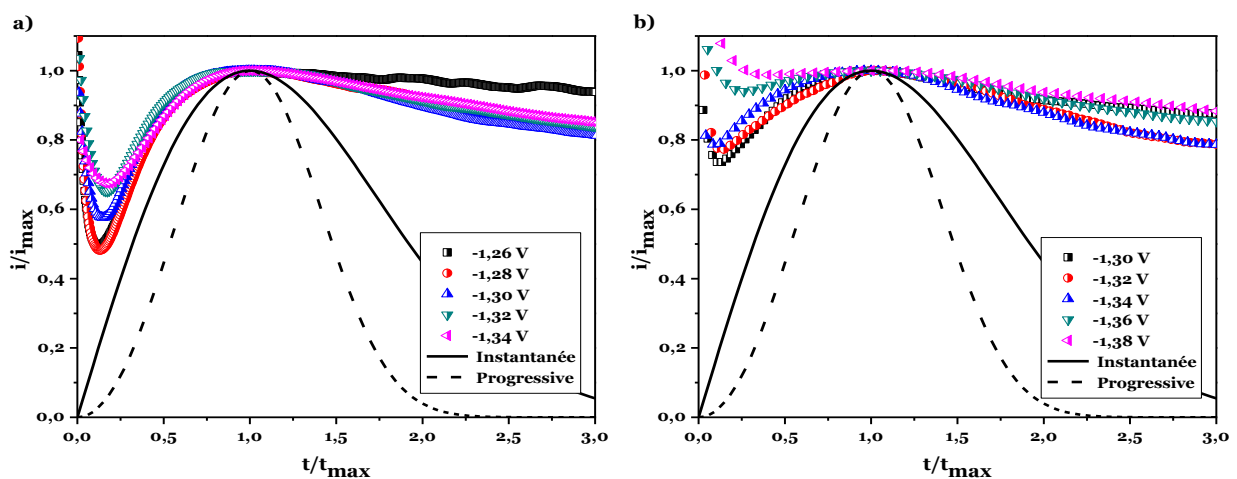


Figure III.17. Transitoires des courants normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo-W à différents potentiels sur substrat de Pt. Comparaison avec le modèle de nucléation bidimensionnelle 2D : a) pH=6.25, b) pH=8.25.

III.4.3. SIMULATION AVEC LE MODELE DE *SCHARIFKER-HILLS*

Après les travaux de Bewick [76], Scharifker et Hills [78] ont par la suite développé la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle 3D. Les **figures (III.18, III.19, III.20 et III.21)**, représentent les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Ni, NiMo, NiW et NiMoW respectivement ; ces courbes sont comparées avec le modèle théorique de Scharifker-Hills (Nucléation tridimensionnelle 3D). La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle 3D présente une indication pour une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Pour certaines courbes expérimentales on observe une divergence par rapport aux courbes théoriques à partir de $t_{max} > 1.5$; cette déviation a été observée par plusieurs auteurs et a été expliquée par l'existence de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène [167]. Lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [168]. Le mode de nucléation instantané peut se produire quand l'énergie superficielle des substrats est très différente de celui des dépôts. Donc, pour tous les dépôts, lorsque le potentiel augmente, la surface du substrat est plus rapidement recouverte ce qui peut vouloir dire que le potentiel appliqué augmente le nombre des sites actifs ou agit sur l'accroissement des germes déjà déposés. Dans le modèle d'une nucléation instantanée, les atomes occupent généralement tous les sites actifs disponibles sur le substrat de manière instantanée, le nombre de germes ainsi formés sur la surface du substrat est supérieur à la valeur maximale des sites disponibles sur la surface de l'électrode.

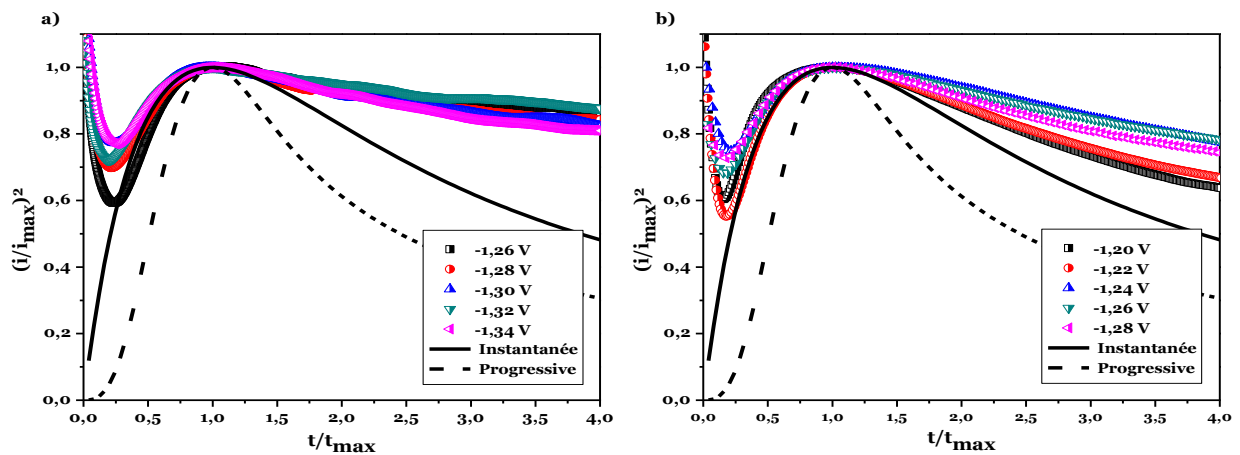


Figure III.18. Transitoires des courants normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de Ni à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D : a) pH=6, b) pH=9.

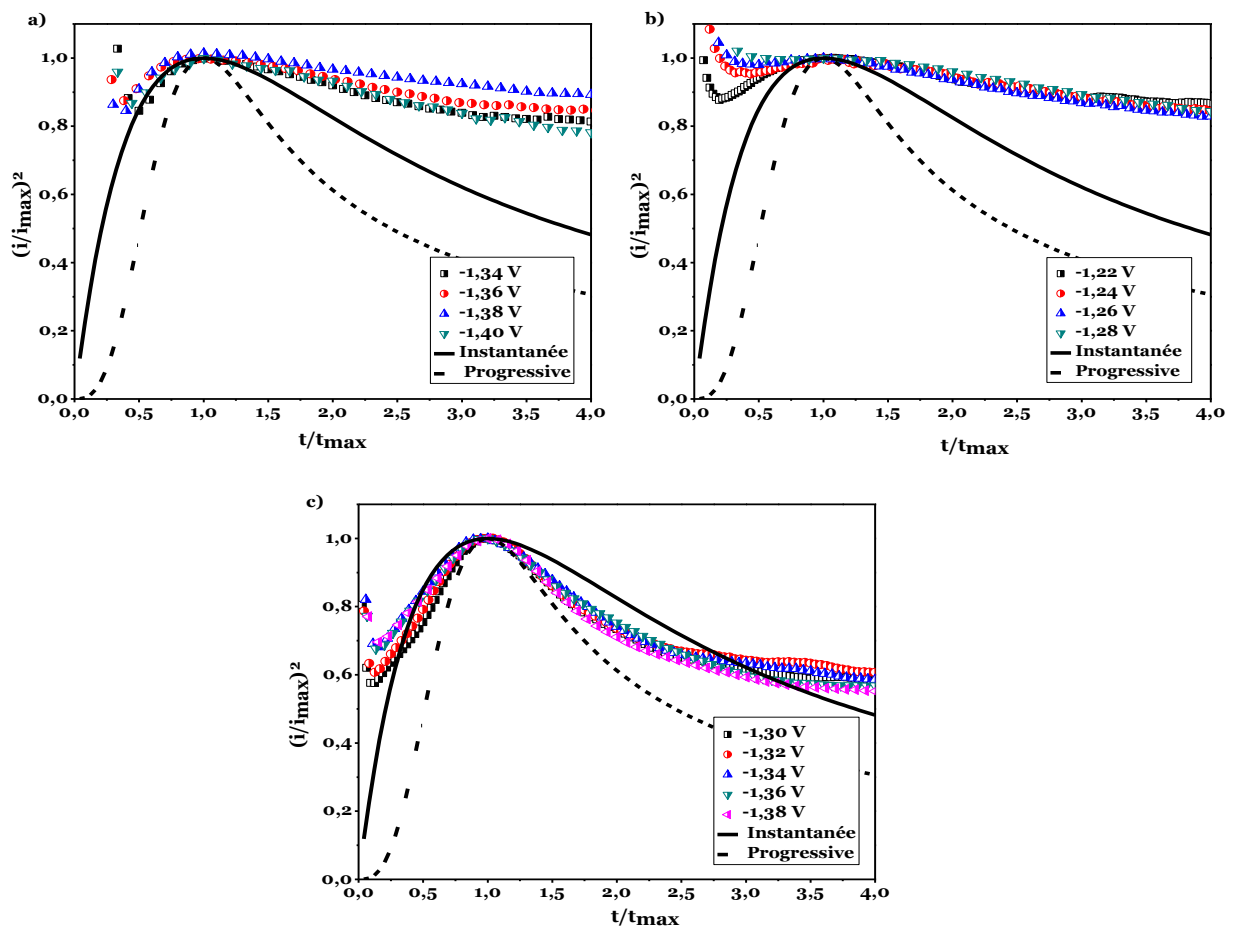


Figure III.19. Transitoires des courants normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D ; pH= : 3(a), 6 (b) et 9 (c).

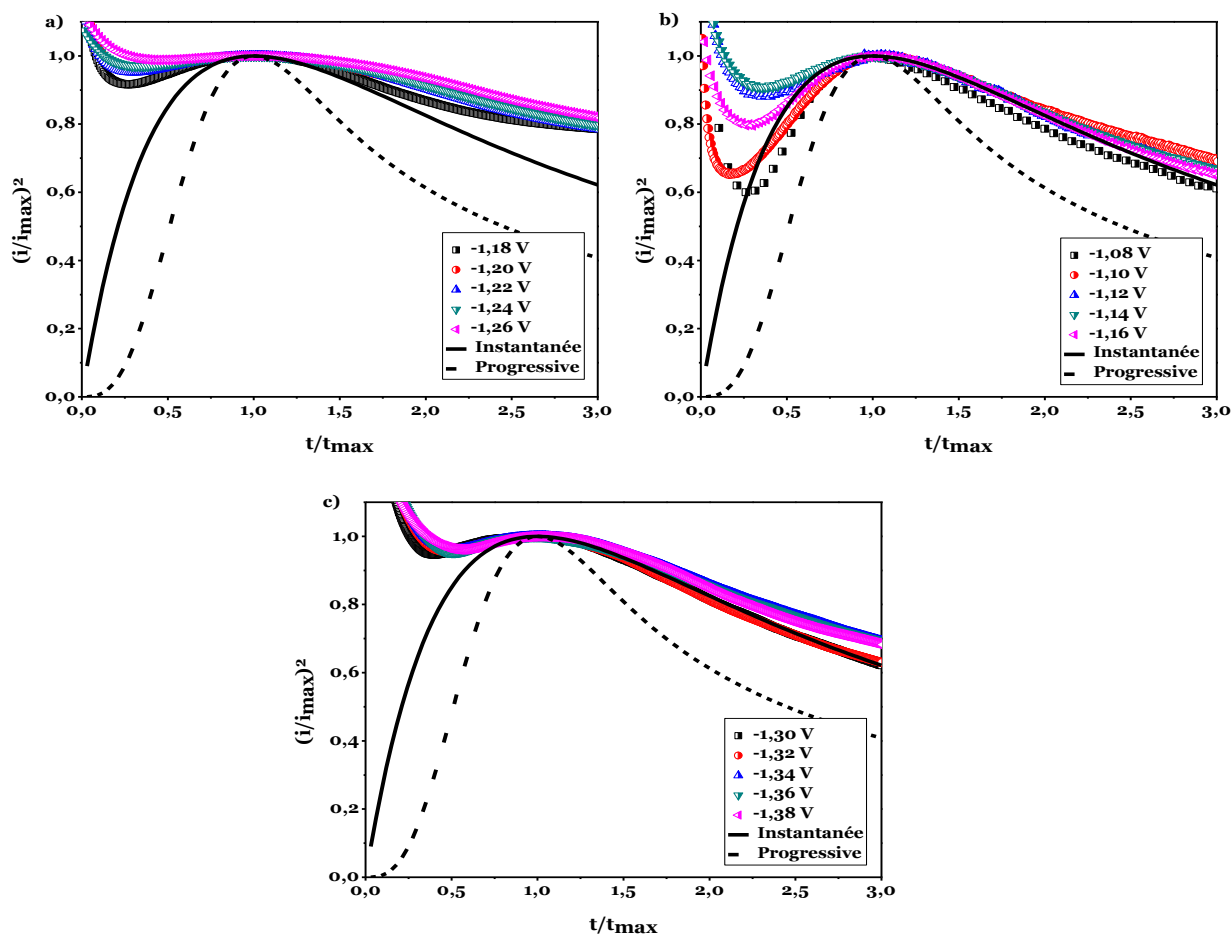


Figure IV.20. Transitoires des courants normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).

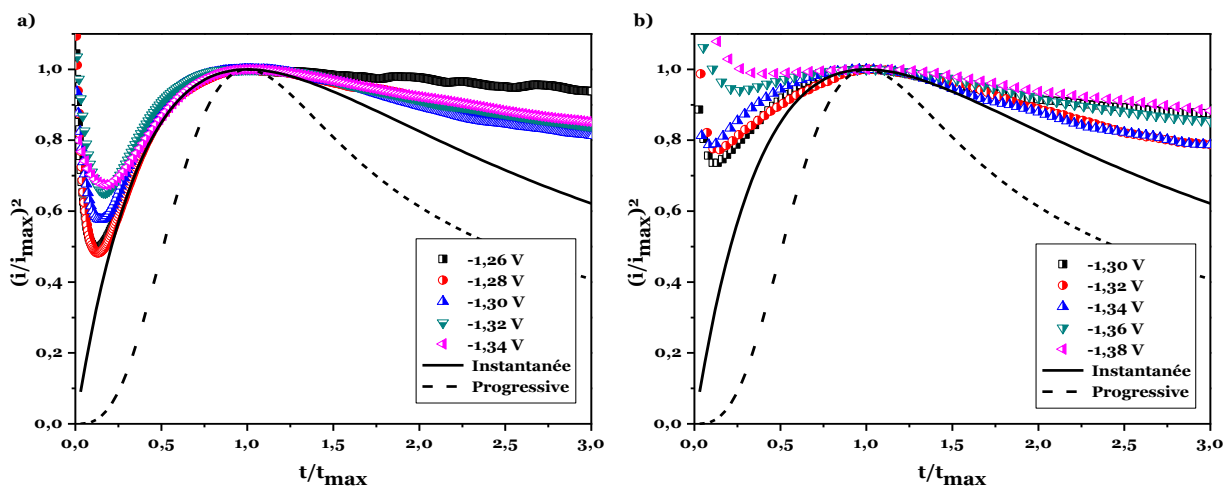


Figure IV.21. Transitoires des courants normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de l'alliage Ni-Mo-W à plusieurs potentiels sur substrat du Pt, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D : a) pH=6.25, b) pH=8.25.

Selon le modèle classique de la nucléation électrochimique développé par Scharifker et Hills, une autre analyse plus poussée pour l'analyse des premiers stades de la déposition électrochimique des métaux et des alliages est possible par la représentation de la première portion des courants de transition en fonction de temps. Selon Gunawardena *et al.* [79] la relation (i vs. t) à des temps très courts :

Pour la nucléation instantanée :

$$i(t) = nFD^{3/2}C^{1/2}N_0kt^{1/2} \quad (\text{III-24})$$

Pour la nucléation progressive :

$$i(t) = nFD^{3/2}C^{1/2}AN_0k't^{3/2} \quad (\text{III-25})$$

Nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations (III-24) et (III-25) qui relient la densité du courant (i) à ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ($t < t_{max}$).

- $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par la diffusion.
- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par la diffusion.

Les **figures (III.22, III.23, III.24 et III.25)**, représentent les tracés de la densité du courant (i) en fonction de ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW respectivement. Ces tracés montrent une linéarité de $i = f(t^{1/2})$ et non linéarité de $i = f(t^{3/2})$. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations de Ni, NiMo, NiW et NiMoW sur des substrats de Pt suivent une nucléation de type instantanée. Durant cette étape, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site ; le rayon de ces zones augmente avec le temps [170].

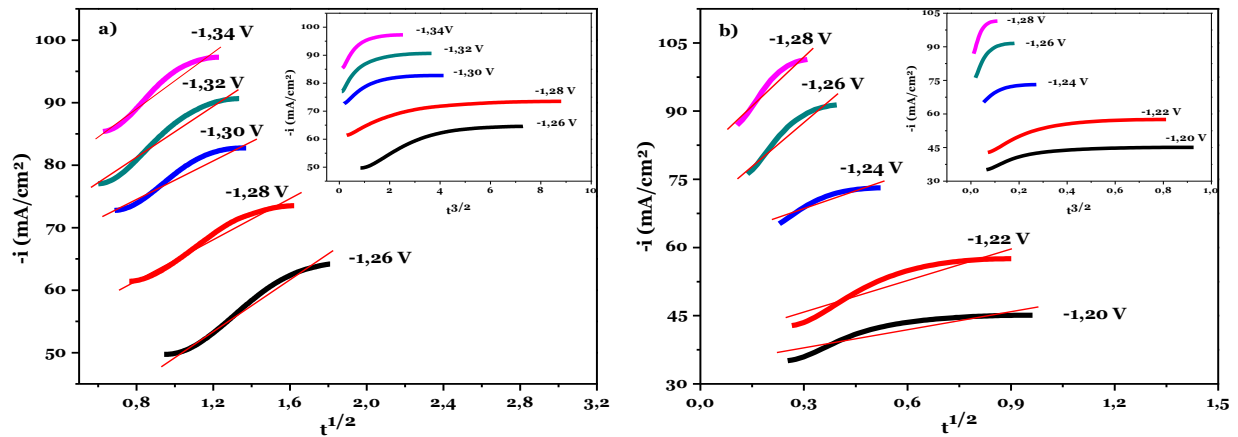


Figure III.22. Dépendance de courant transitoire en fonction de ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni sur substrat de Pt : a) pH=6, b) pH=9.

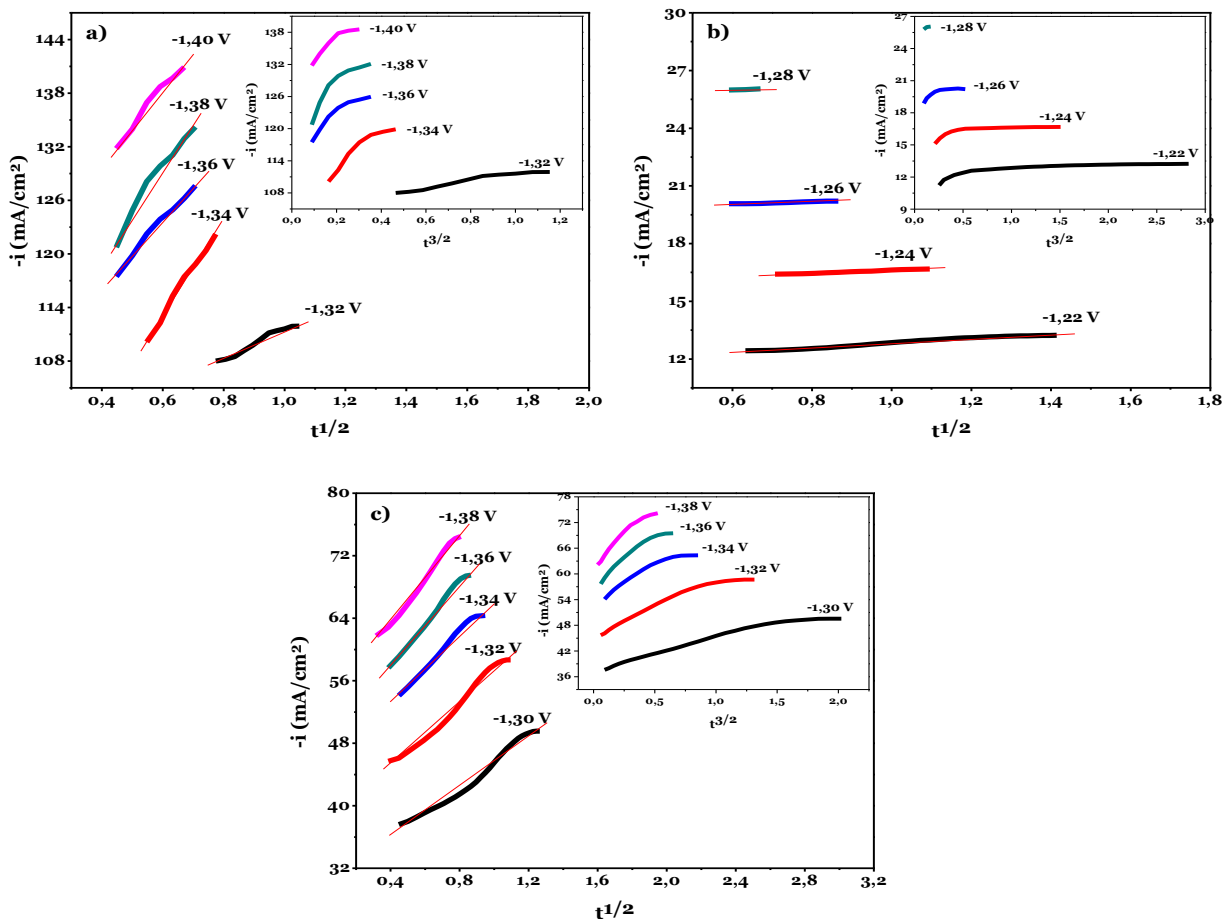


Figure III.23. Dépendance de courant transitoire en fonction de ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-Mo sur substrat de Pt ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).

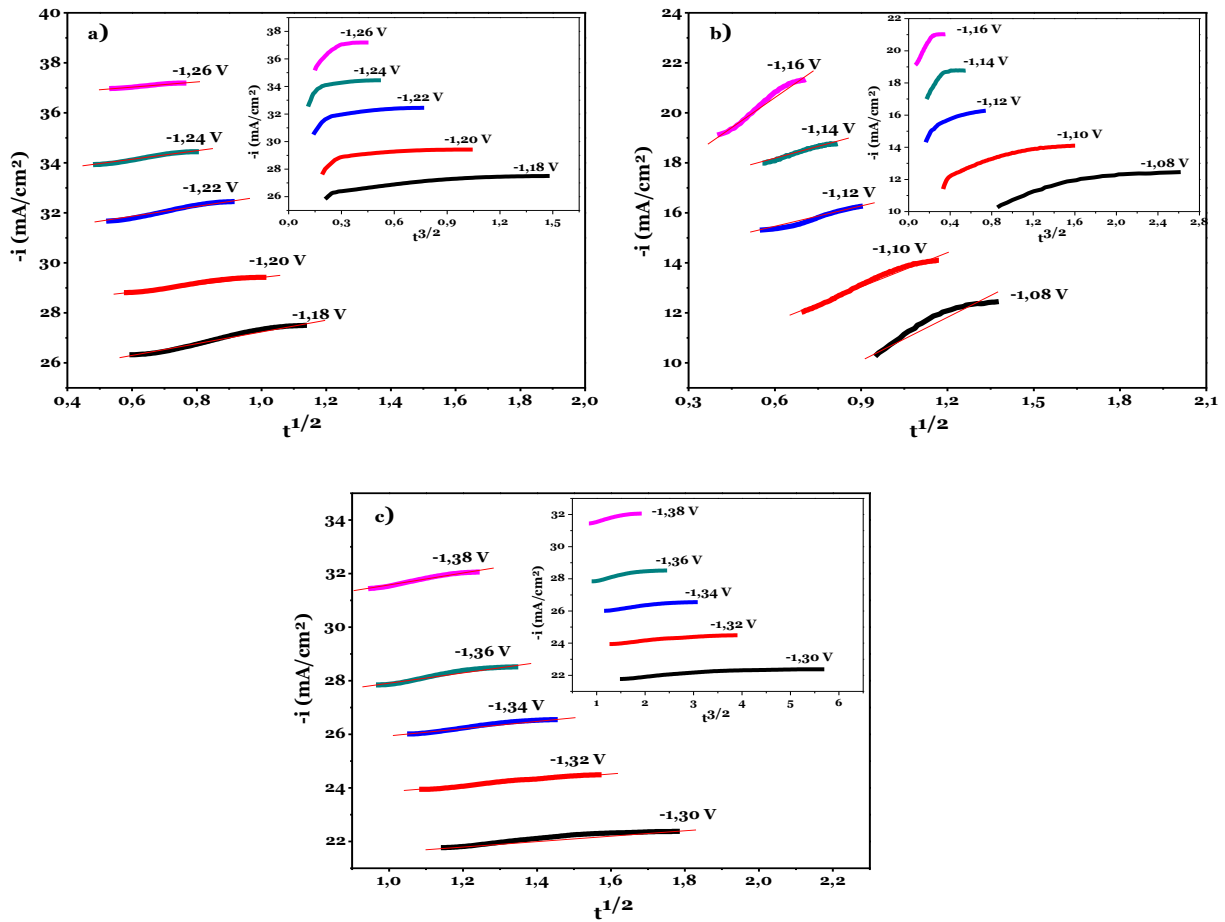


Figure III.24. Dépendance de courant transitoire en fonction de ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-W sur substrat de Pt ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).

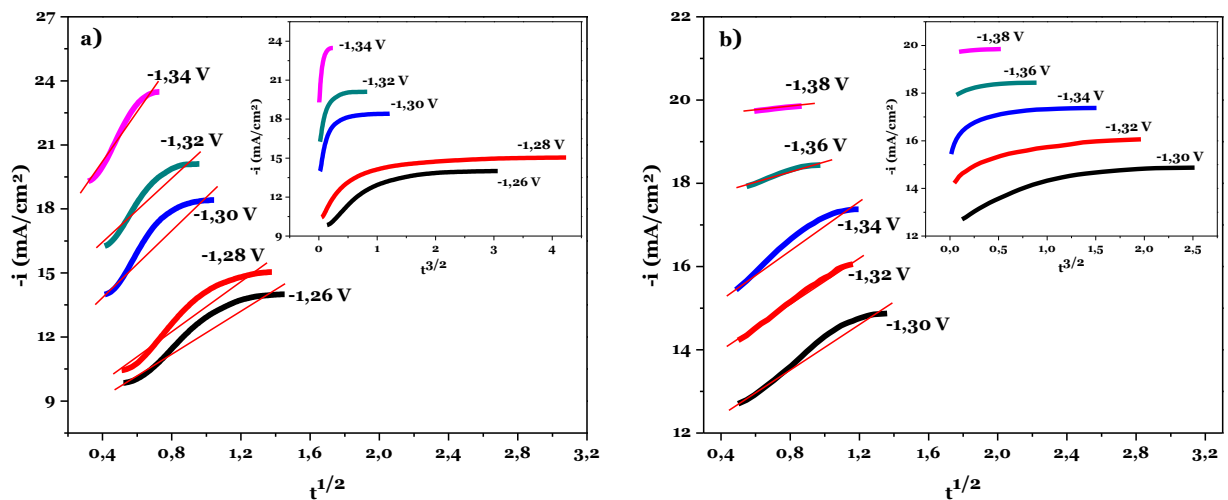


Figure III.25. Dépendance de courant transitoire en fonction de ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Ni-Mo-W sur substrat de Pt : a) pH=6.25, b) pH=8.25.

III.4.4. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES ELECTROCHIMIQUES

D'après les résultats obtenus par les expériences chronoampérométriques et lorsque le mécanisme de nucléation suit un model instantané pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW, ces résultats sont appliqués pour déterminer le coefficient de diffusion D des espèces électroactives et la densité de nucléation N_0 (c'est le nombre de sites actifs par unité de surface) selon les relations [79] :

$$D_{inst} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (III-26)$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (III-27)$$

Les **tableaux (III.9, III.10, III.11 et III.12)** rassemblent les résultats expérimentaux du produit $i_{max}^2 t_{max}$, les valeurs de coefficients de diffusions (D) et les valeurs de densité de courant pour l'électrodéposition de Ni, NiMo, NiW et NiMoW respectivement à différentes valeurs des potentiels appliqués. À partir de ces valeurs, il est important de noter que le nombre des nucléons augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ceci est également caractéristique d'un processus électrochimique gouverné par une nucléation tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [170-171]. Le modèle de nucléation tridimensionnelle (3D) exige que le produit $i_{max}^2 t_{max}$ soit indépendant du processus de nucléation et de croissance selon l'équation (III-28) [172].

$$i_{max}^2 t_{max} = 0.1629(nFC)^2 D_{inst} \quad (III-28)$$

Tableau III.9. Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.

	$-E$ (V/ECS)	$i_{max}^2 t_{max}$ (A ² cm ⁻⁴ s)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹)	$10^4 N_0$ (cm ⁻²)
Ni/Pt : pH=6	1.26	13.79805E-03	2,52662E-05	1,88432681
	1.28	14.20830E-03	2,60174E-05	2,61615690
	1.30	14.47611E-03	2,65078E-05	3,59212822
	1.32	14.30352E-03	2,61918E-05	3,83971243
	1.34	13.62185E-03	2,49435E-05	4,88211860
Ni/Pt : pH=9	1.20	2.206029E-03	4,03955E-06	44,7626085
	1.22	2.423697E-03	4,43813E-06	50,4189031
	1.24	2.246282E-03	4,11326E-06	103,621124
	1.26	2.461095E-03	4,50661E-06	132,407375
	1.28	2.368117E-03	4,33636E-06	200,231810

Tableau III.10. Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.

	$-E$ (V/ECS)	$i_{max}^2 t_{max}$ (A ² cm ⁻⁴ s)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹)	$10^4 N_0$ (cm ⁻²)
Ni-Mo/Pt : pH=3	1.34	8.452390E-03	1,54775E-05	19,2766259
	1.36	8.713797E-03	1,59562E-05	21,5750089
	1.38	8.688256E-03	1,59094E-05	22,5039708
	1.40	8.926157E-03	1,63451E-05	24,3379906
Ni-Mo/Pt : pH=6	1.22	0.385654E-03	7.06188E-07	115,2233367
	1.24	0.333866E-03	6.11357E-07	244,0097583
	1.26	0.306302E-03	5.60884E-07	425,5490299
	1.28	0.305324E-03	5.59092E-07	711,5214308
Ni-Mo/Pt : pH=9	1.30	3.928799E-03	7.19419E-06	15,55184465
	1.32	4.131447E-03	7.56526E-06	19,71870036
	1.34	3.727177E-03	6.82499E-06	29,14332942
	1.36	3.623417E-03	6.63499E-06	35,97345610
	1.38	3.604370E-03	6.60011E-06	41,72717797

Tableau III.11 : Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.

	$-E$ (V/ECS)	$i_{max}^2 t_{max}$ (A ² cm ⁻⁴ s)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹)	$10^5 N_0$ (cm ⁻²)
Ni-W/Pt : pH=3	1.18	0.983268E-03	1.8005E-06	7.6479760
	1.20	0.891563E-03	1.63258E-06	10.645657
	1.22	0.884522E-03	1.61968E-06	13.157512
	1.24	0.771332E-03	1.41242E-06	19.498762
	1.26	0.816202E-03	1.49458E-06	20.300745
Ni-W/Pt : pH=6	1.08	0.294788E-03	5.39800E-07	17.454096
	1.10	0.272446E-03	4.98889E-07	26.191430
	1.12	0.217358E-03	3.98013E-07	54.849405
	1.14	0.236125E-03	4.32378E-07	61.793787
	1.16	0.227505E-03	4.16595E-07	85.940789
Ni-W/Pt : pH=9	1.30	1.597186E-03	2.92467E-06	1.9187372
	1.32	1.487405E-03	2.72365E-06	2.6502134
	1.34	1.494618E-03	2.73686E-06	3.0852870
	1.36	1.480059E-03	2.7102E-06	3.6292035
	1.38	1.593157E-03	2.9173E-06	3.9588709

Tableau III.12 : Valeurs de $(i_{max}^2 t_{max})$, (D) et (N_0) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.

	$-E$ (V/ECS)	$i_{max}^2 t_{max}$ (A ² cm ⁻⁴ s)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹)	$10^5 N_0$ (cm ⁻²)
Ni-Mo-W/Pt : pH=6.25	1.26	0.443872E-03	8,12793E-07	10.438096
	1.28	0.384645E-03	7,04339E-07	14.950398
	1.30	0.369792E-03	6,77143E-07	24.253626
	1.32	0.352282E-03	6,45077E-07	31.534727
	1.34	0.317561E-03	5,8150E-07	58.084222
Ni-Mo-W/Pt : pH=8.25	1.30	0.409231E-03	7,49360E-07	12.912822
	1.32	0.353311E-03	6,46963E-07	20.196850
	1.34	0.362393E-03	6,63594E-07	22.480175
	1.36	0.323067E-03	5,91581E-07	31.852654
	1.38	0.295665E-03	5,41406E-07	44.085870

Les valeurs de N_0 sont caractéristiques d'une nucléation de type instantanée, qui est caractérisée par un nombre limité (faible) de sites actifs (N_0). Les valeurs de N_0 rassemblés dans ces tableaux ont été employées pour tracer la dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de potentiel imposé lors de

l'électrodéposition de Ni, NiMo, NiW et NiMoW ; ces tracés sont présentés dans les **figures (III.26, III.27, III.28 et III.29)** respectivement. D'après ces figures, le nombre de densité des sites actifs est assez typique avec le model de nucléation instantanée qui est caractérisée par le petit nombre de sites actifs [173]. Le nombre de densité des sites actifs augmente de façon exponentielle avec le potentiel. L'augmentation exponentielle de N_0 avec le potentiel est généralement admise comme une augmentation des sites de nucléation actifs avec le potentiel. Ceci est en total accord avec le modèle de la nucléation classique ou $N_0 \propto \exp(-e\Delta U/kT)$ [173-174], tel que ΔU est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue.

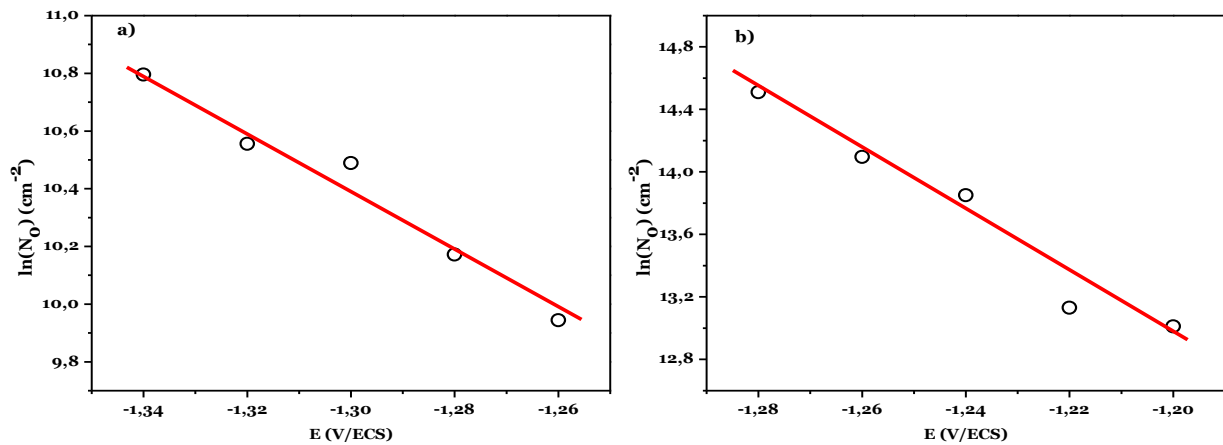


Figure III.26. Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de Ni sur substrat en Pt à 25°C : a) pH=6 b) pH=9.

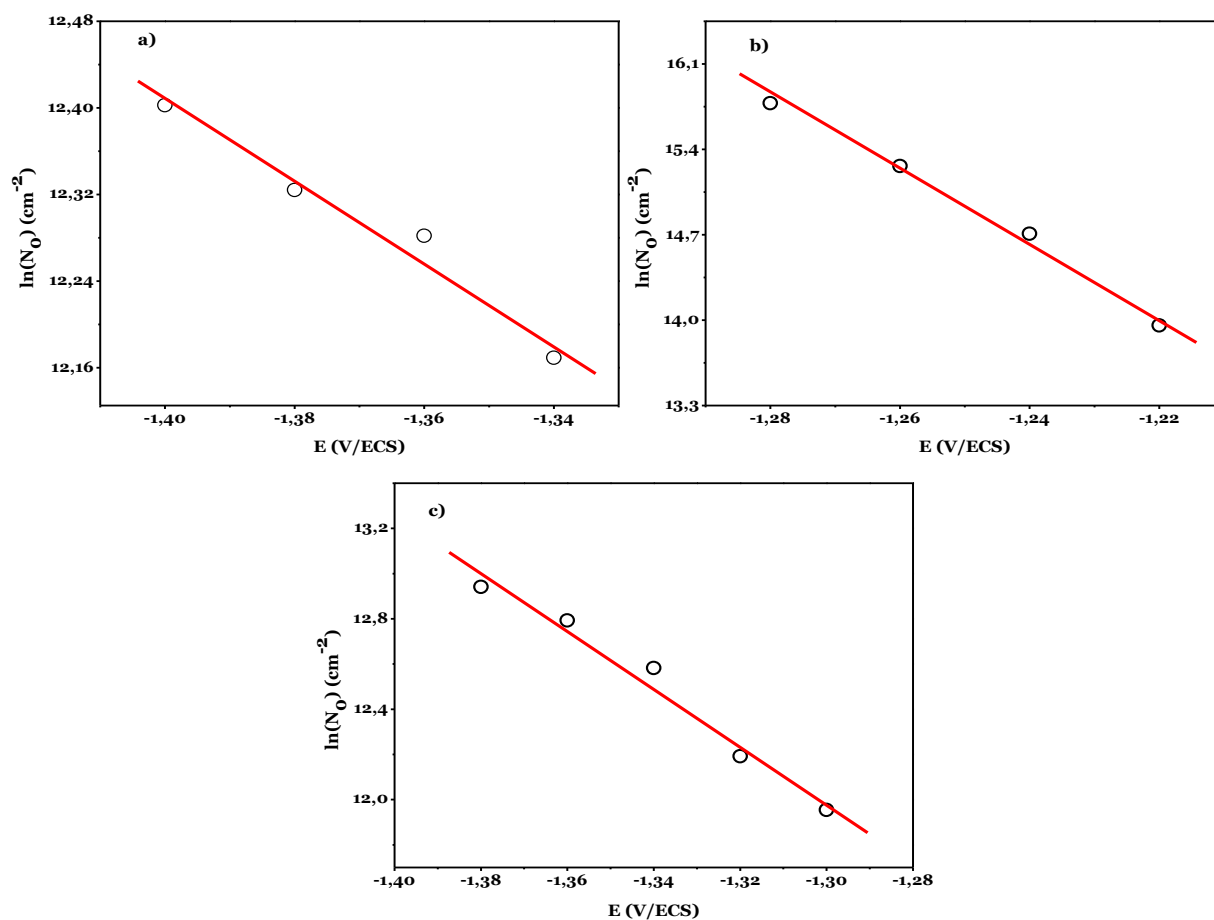


Figure III.27. Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiMo sur substrat du Pt à 25 C° ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).

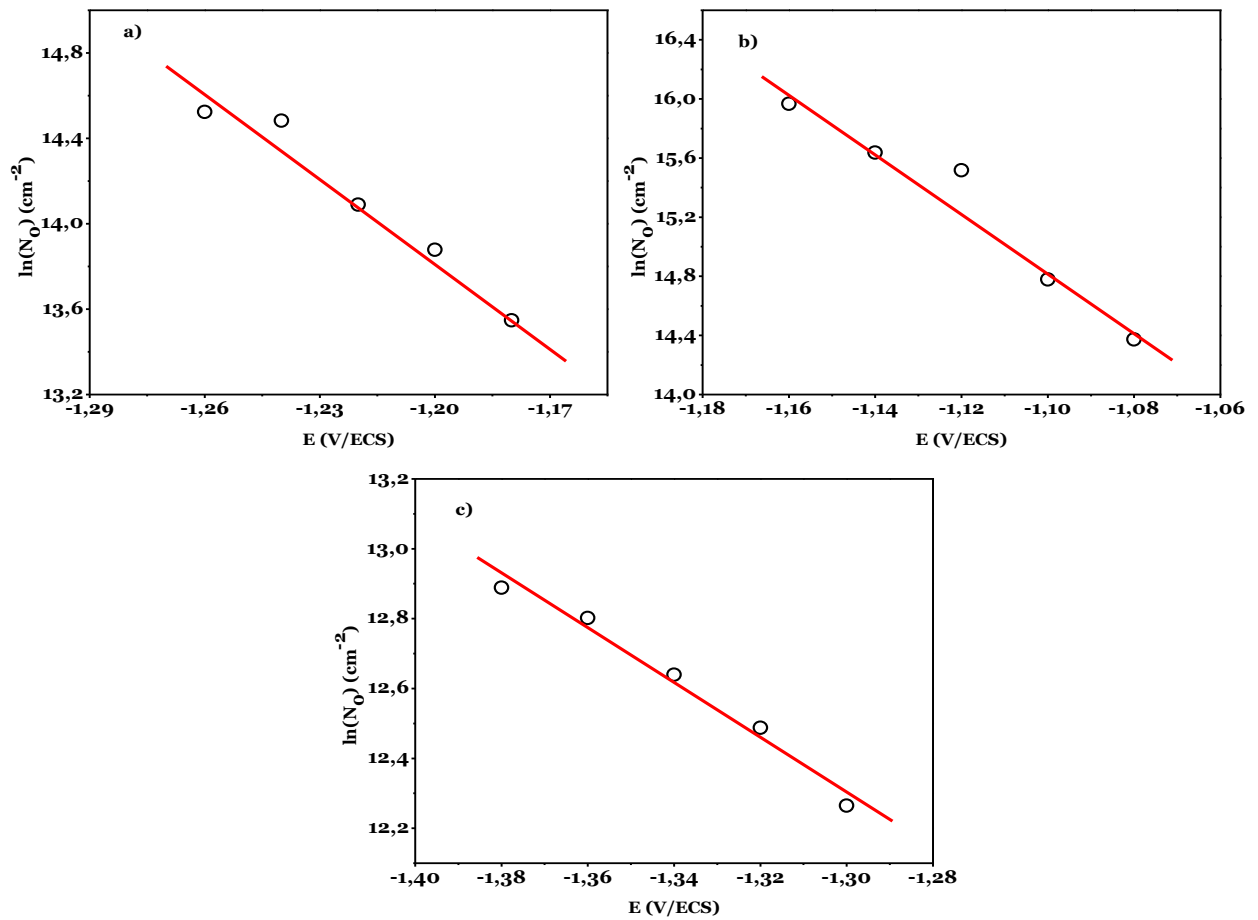


Figure III.28. Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiW sur substrat du Pt à 25°C ; pH= 3(a), 6 (b) et 9 (c).

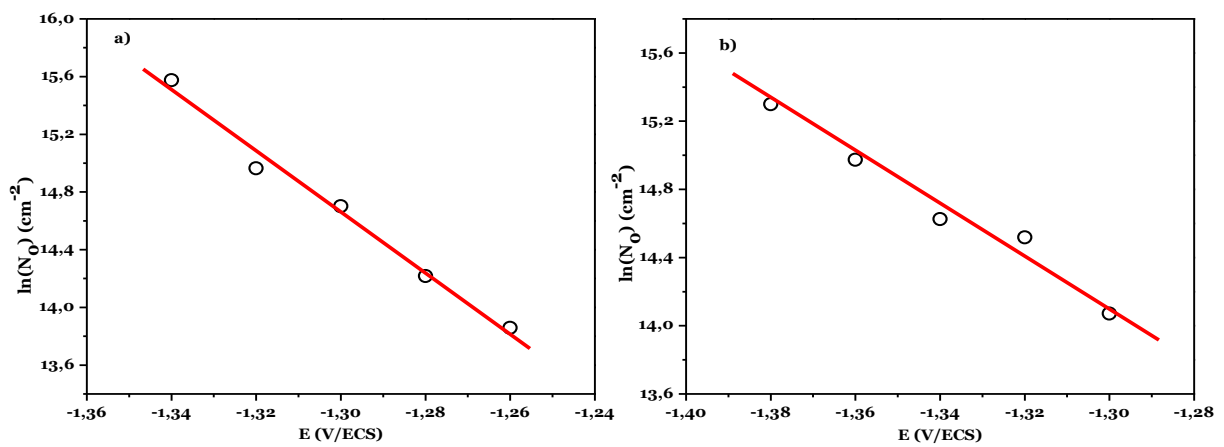


Figure III.29. Dépendance de $\ln(N_0)$ en fonction de E pour l'électrodéposition de l'alliage NiMoW sur substrat de Pt à 25°C : a) pH=6.25, b) pH=8.25.

Le coefficient de diffusion (D) peut être aussi déterminé à partir des résultats chronoampérométriques par l'analyse de la décroissance du courant pour des temps plus longues que t_{max} ($t > t_{max}$) en utilisant l'équation de Cottrell [175] :

$$D^{1/2} = \frac{I \cdot t^{1/2} \cdot \pi^{1/2}}{zFC} \quad (\text{III.29})$$

Les coefficients de diffusion calculés de cette manière sont indépendants du potentiel, confirmant en partie que la forme du modèle est correcte. Les **tableaux (III.13, III.14, III.15 et III.16)** rassemblent les résultats des coefficients de diffusions calculés par les deux équations (III.26) et (III.29) pour le Ni, NiMo, NiW et NiMoW respectivement à différents potentiels de déposition. Il est clair qu'un accord satisfaisant entre les valeurs calculées des coefficients de diffusion en utilisant les deux différentes méthodes est obtenu lors de la déposition de Ni, NiMo, NiW et NiMoW sur des substrats de Pt.

Tableau III.13. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués au système Ni/Ni²⁺.

	-E (V/ECS)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹) Eq (III.26)	D_{inst} (cm ² .s ⁻¹) Eq (III.29)
Ni/Pt : pH=6	1.26	2,52662E-05	1,29238E-05
	1.28	2,60174E-05	1,33081E-05
	1.30	2,65078E-05	1,35589E-05
	1.32	2,61918E-05	1,33972E-05
	1.34	2,49435E-05	1,27588E-05
Ni/Pt : pH=9	1.20	4,03955E-06	2,06625E-06
	1.22	4,43813E-06	2,27013E-06
	1.24	4,11326E-06	2,10396E-06
	1.26	4,50661E-06	2,30516E-06
	1.28	4,33636E-06	2,21807E-06

Tableau III.14. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{\max} et t_{\max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo.

	-E (V/ECS)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.26)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.29)
Ni-Mo/Pt : pH=3	1.34	1,54775E-05	7,91684E-06
	1.36	1,59562E-05	8,16169E-06
	1.38	1,59094E-05	8,13776E-06
	1.40	1,63451E-05	8,36059E-06
Ni-Mo/Pt : pH=6	1.22	7.06188E-07	3,61219E-07
	1.24	6.11357E-07	3,12713E-07
	1.26	5.60884E-07	2,86895E-07
	1.28	5.59092E-07	2,85979E-07
Ni-Mo/Pt : pH=9	1.30	7.19419E-06	3,67987E-06
	1.32	7.56526E-06	3,86968E-06
	1.34	6.82499E-06	3,49102E-06
	1.36	6.63499E-06	3,39384E-06
	1.38	6.60011E-06	3,37600E-06

Tableau IV.15. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{\max} et t_{\max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-W.

	-E (V/ECS)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.26)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.29)
Ni-W/Pt : pH=3	1.18	1.8005E-06	9,20968E-07
	1.20	1.63258E-06	8,35073E-07
	1.22	1.61968E-06	8,28478E-07
	1.24	1.41242E-06	7,2246E-07
	1.26	1.49458E-06	7,64487E-07
Ni-W/Pt : pH=6	1.08	5.39800E-07	2,76111E-07
	1.10	4.98889E-07	2,55185E-07
	1.12	3.98013E-07	2,03586E-07
	1.14	4.32378E-07	2,21164E-07
	1.16	4.16595E-07	2,13091E-07
Ni-W/Pt : pH=9	1.30	2.92467E-06	1,49599E-06
	1.32	2.72365E-06	1,39316E-06
	1.34	2.73686E-06	1,39992E-06
	1.36	2.7102E-06	1,38628E-06
	1.38	2.9173E-06	1,49221E-06

Tableau III.16. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{\max} et t_{\max} (éq. III.26) et suivant l'équation de Cottrel (éq. III.29) pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage Ni-Mo-W.

	-E (V/ECS)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.26)	D_{inst} (cm².s⁻¹) Eq (III.29)
Ni-Mo-W/Pt : pH=6.25	1.26	8,12793E-07	4,15748E-07
	1.28	7,04339E-07	3,60274E-07
	1.30	6,77143E-07	3,46363E-07
	1.32	6,45077E-07	3,29961E-07
	1.34	5,8150E-07	2,97441E-07
Ni-Mo-W/Pt : pH=8.25	1.30	7,49360E-07	3,83302E-07
	1.32	6,46963E-07	3,30925E-07
	1.34	6,63594E-07	3,39432E-07
	1.36	5,91581E-07	3,02597E-07
	1.38	5,41406E-07	2,76932E-07

IV.5. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons utilisé des techniques électrochimiques simples pour préparer en régime potentiostatique des dépôts de Ni et de ses alliages NiMo, NiW et NiMoW à partir d'une solution aqueuse à base de citrate tri-basique.

L'étude par voltamétrie cyclique a montré qu'en absence des ions métalliques électroactifs dans le bain électrolytique, on constate deux grands courants, un cathodique dû au dégagement d'hydrogène et l'autre anodique relatif au dégagement d'oxygène sur substrat en Pt. L'étude voltampérométrique des systèmes Ni, NiMo, NiW et NiMoW a permis de déterminer le potentiel de déposition dans des solutions aqueuses contenant des espèces électroactives pour chaque système à déposer.

Les impédances électrochimiques pour les solutions de déposition ont montré la même tendance que la voltampérométrie cyclique. La quasi-totalité des diagrammes d'impédance ont la même forme, à savoir un demi-cercle dans les régions de hautes fréquences dû à la combinaison parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche. On a remarqué aussi une diminution des boucles faradiques avec l'augmentation du potentiel de déposition ; cela revient à l'augmentation de la vitesse de déposition.

Pour l'élaboration des couches de Ni, NiMo, NiW et NiMoW, nous avons utilisé la méthode chronoampérométrique qui permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans l'électrocristallisation des couches à déposer. La comparaison entre les transitoires du courant des courbes expérimentales avec les courbes théoriques de Scharifker-Hills présente une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) pour tous les systèmes étudiés.

D'après les résultats obtenus par les expériences chrono-ampérométriques, le calcul du coefficient de diffusion (D) par deux méthodes a montré que ce dernier est presque stable avec l'augmentation du potentiel. Les valeurs de la densité de nucléation N_0 sont caractéristiques d'une nucléation de type instantanée, caractérisé par le nombre limité de sites actifs.

De ces résultats, des valeurs de potentiel dans le domaine allant de -0.9 à 1.4 V/ECS ont été pré-sélectionnées pour la déposition préliminaire des couches de nickel et de ses alliages avec le molybdène et le tungstène, afin de les caractériser en milieu alcalin concentré pour l'électrocatalyse et neutre chloruré pour la résistance à la corrosion.

Chapitre IV

Revêtements NiMo, NiW et NiMoW
-synthèse et caractérisation-

INTRODUCTION :

Ce chapitre porte principalement sur la synthèse par voie électrolytique des alliages de nickel, à savoir NiMo, NiW et NiMoW et leurs caractérisations par différentes techniques. La première partie est relative à la caractérisation morphologique et structurale des électrodépôts sur des substrats en cuivre. La deuxième partie est consacrée à l'étude de leurs propriétés anticorrosives dans une solution contenant 3.5% NaCl. La troisième et dernière partie est destinée à l'étude des activités électrocatalytiques des dépôts dans un milieu de 30% KOH et les paramètres cinétiques vis-à-vis à la réaction de dégagement d'hydrogène (en anglais : Hydrogen Evolution Reaction, HER).

IV.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, STRUCTURALE ET COMPOSITIONNELLE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES :

IV.1.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ELECTRODEPOTS DE NiMo :

La **Figure IV.1** présente la morphologie de la surface et les images microscopiques (MEB) de la couche NiMo déposée électrochimiquement sur des substrats en cuivre à température ambiante à partir d'une solution aqueuse de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en plus de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les dépôts obtenus étaient compacts et couvraient uniformément toute la surface du substrat.

Par ailleurs, elle a révélé la présence des microfissures typiques dont la densité augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué ainsi qu'en utilisant des températures d'électrolyse élevées. Ces fissures peuvent être dues soit à la relaxation de la contrainte de tension interne dans les couches déposées, soit à la libération d'hydrogène piégé dans les dépôts.

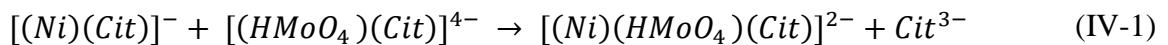
IV.1.2. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES DEPOTS DE NiMo :

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour mesurer le pourcentage de molybdène dans les dépôts de NiMo. Le **tableau (IV.1)** montre la teneur en Mo dans les alliages NiMo en fonction de la concentration en molybdate. Le spectre EDX relatif à un dépôt NiMo obtenu à -1.0 V/ECS (**figure IV.2**) montre la présence de l'oxygène atomique en quantité importante en plus du molybdène et du nickel, ce qui permet de prévoir la présence

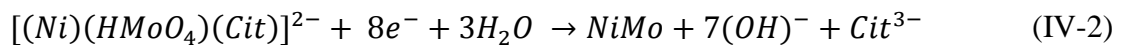
de formes métalliques oxydées, plus probablement de molybdène. On remarque également les pics relatifs au substrat (Cu-Zn).

Le citrate de sodium, en tant que ligand, forme plusieurs ions complexes avec le nickel. Dans un bain de citrate de $\text{pH} \leq 3$, la solution contient principalement des espèces de NiCitH en plus des ions de nickel. À $\text{pH} = 5$ à 7 , l'espèce prédominante de citrate est l'ion Cit^{-3} , qui former avec les ions de nickel les complexes NiCit^{-} et NiCit_2^{-4} . D'autre part, selon Cruywagen et al. [152], en présence d'ions de citrate, l'ion de molybdate MoO_4^{2-} forme des complexes sous la forme de $[(\text{MoO}_4)_p(\text{Cit})_q\text{H}_r]^{(2p+3q-r)-}$, où le nombre de protons, r dépend du pH . Dans la gamme de pH de 2 à 4 , le complexe prédominant est $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_3]^{2-}$, la forme moins protonée $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_2]^{3-}$ est prédominante à $\text{pH} 6$, tandis qu'à $\text{pH} 8,5$, le complexe dominant se présente sous la forme $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$.

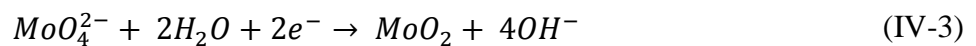
La déposition électrolytique de l'alliage NiMo se produire par la formation d'un précurseur intermédiaire de du type $[(\text{Ni})(\text{HMoO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ [114]. Le nickel-citrate réagit avec le molybdate-citrate pour former un complexe ternaire au cœur de l'électrolyte où à la surface de l'électrode selon :



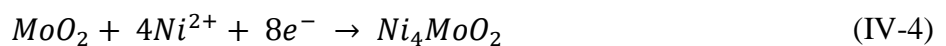
La réduction de ce précurseur ternaire conduit à la formation de l'alliage NiMo selon :



En plus du schéma proposé par Eliaz et Geleadi, une autre approche pour la déposition de Mo en tant que composé Ni_4MoO_2 est prévisible. Thermodynamiquement, les anions molybdates MoO_4^{2-} peuvent être réduits en oxyde de molybdène MoO_2 à $-1,2$ V/ECS [176] :



D'autre part, Chassaing *et al.* [177] ont rapporté qu'à faible potentiel (dans le domaine de $-1,35$ à $-1,45$ V/ECS), la présence d'ions Ni^{2+} permet la transformation possible de cet oxyde de molybdène MoO_2 en oxyde de mélange Ni-Mo selon :



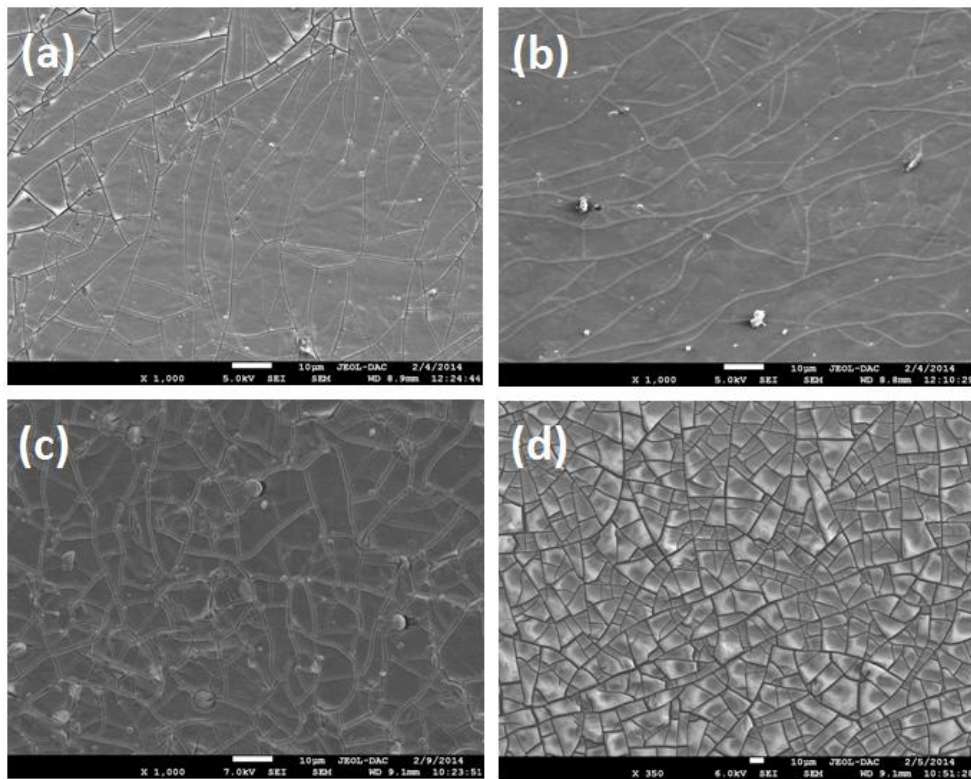


Figure IV.1. Morphologie de surface de l'alliage NiMo déposé à : -0.9 V/ECS, 25 C° (a) ; -1.0V/ECS, 25C° (b) ; -1.3V/ECS, 25C° (c) ; -1.0V/ECS, 45C° (d)

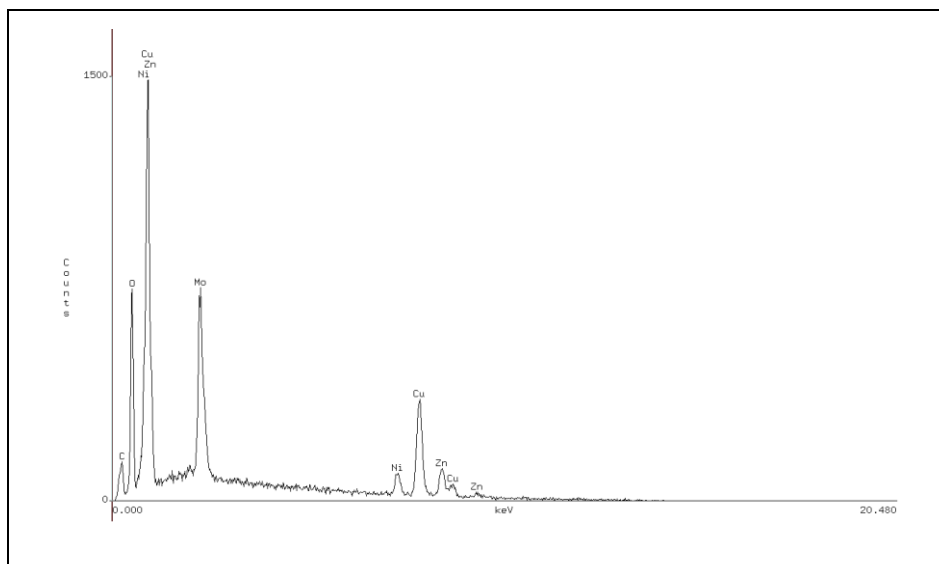


Figure IV.2. Spectre EDX de l'alliage NiMo déposé à -1.0 V/ECS sur substrat en laiton (Cu-Zn), température ambiante pendant 30 minutes.

Tableau IV.1. Composition de l'alliage NiMo déposé à -1.0 V/ECS en solution contenant deux teneurs différentes en molybdate.

Composition (at. %)	Ni	Mo	O
MoO ₄ ²⁻ =0.05M	8.32	14.23	77.43
MoO ₄ ²⁻ =0.1M	9.05	16.45	74.48

IV.1.3. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ELECTRODEPOTS DE NiW :

La **Figure (IV.3)** présente la morphologie de la surface et les images microscopiques (MEB) de la couche NiW déposée électrochimiquement sur des substrats en cuivre à température ambiante à partir d'une solution aqueuse de sulfate et de chlorure de nickel, de tungstate de sodium et de citrate de sodium. Les dépôts obtenus étaient compacts et couvraient uniformément toute la surface du substrat. L'image de MEB de vue de dessus de dépôt de NiW déposé à -1.2 V/ECS dans un électrolyte de pH=6 est présenté dans la **figure (IV.3-a)** ; cette figure montre des clusters sphériques avec des bordures circulaires ou quasi-circulaires, qui est très différent de la forme polygonale des polycristaux. Ceci est en accord avec les caractéristiques attendues pour la formation des alliages amorphes [178]. La même morphologie nodulaire a été observée par d'autres auteurs pour des couches NiW déposées à partir des bains à base d'ammonium, de glycine et de triéthanolamine [179]. Les alliages NiW obtenus à -1,3 V/ECS montrent une morphologie globulaire contenant de moins de défauts (**Figure (IV.3-b)**), tandis que les alliages déposés à -1,4 V/ECS (**Figure (IV.3 (c-d))**) sont denses et homogènes, même si les électrodépôts présentent des microfissures, qui est la nature inhérente des alliages électrolytiques de Tungstène. Les alliages déposés dans un électrolyte acide (pH = 3) (**Figure (IV.3-e)**) contiennent des fissures. Ces dernières peuvent traverser les grains indiquant qu'ils peuvent être dus soit à la relaxation de la contrainte de tension interne dans les couches déposés, soit à la libération d'hydrogène piégé dans les dépôts qui entraîne une forte contrainte de tension développant ainsi des microfissurations dans la structure NiW. Pour le bain de déposition à pH=9, la teneur en tungstène diminue et l'on observe une transition de la morphologie de surface d'une morphologie nodulaire vers une autre angulaire (**Figure (IV.3-f)**). Cela est en accord avec les résultats rapportés sur l'effet de la teneur en W sur la transition de texture de ces dépôts [180].

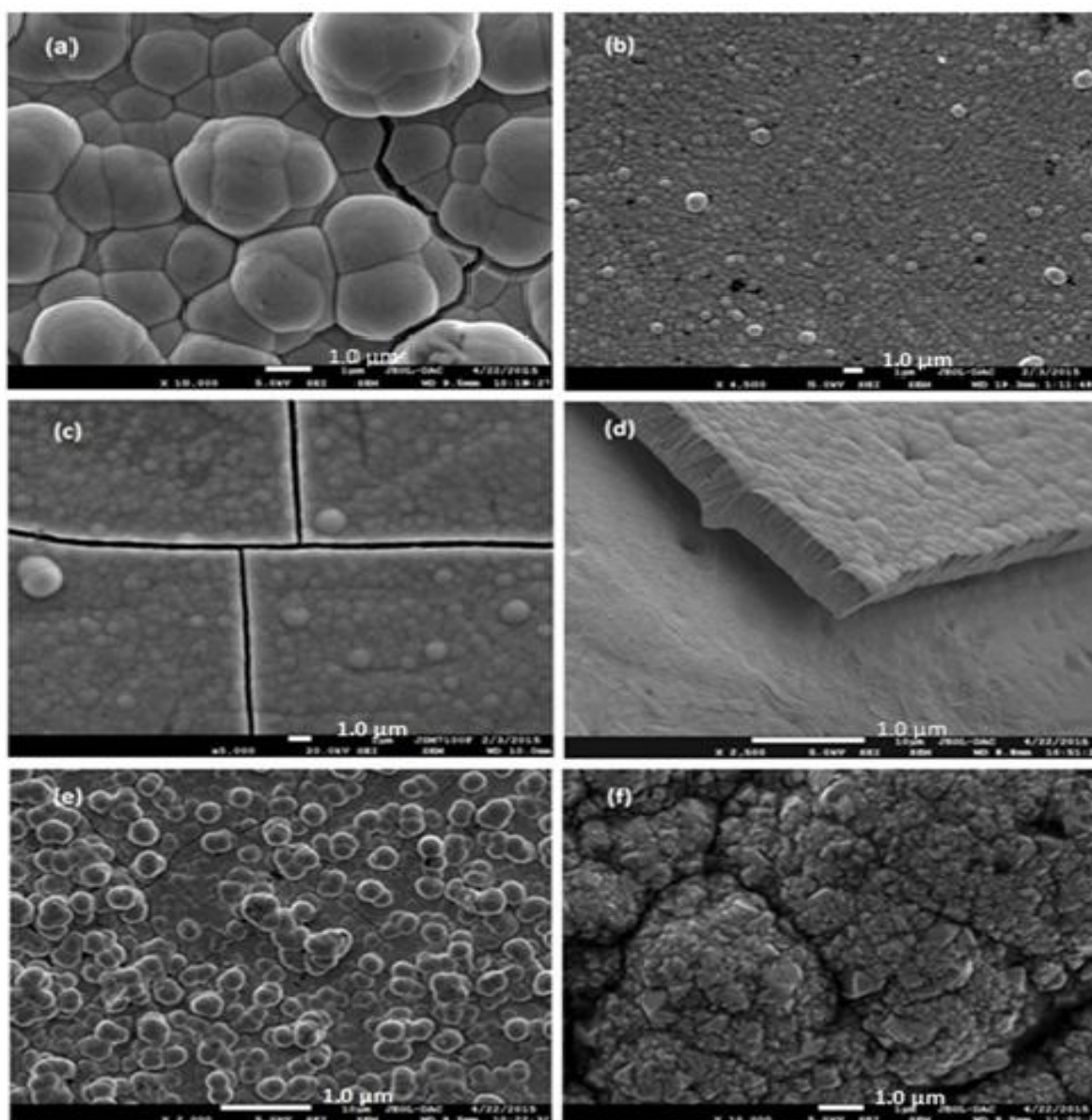


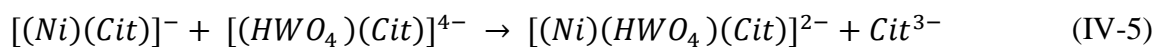
Figure IV.3 : Microscope électronique à balayage (MEB) pour les alliages de NiW. (a) : $E = -1.2$ V/ECS et $\text{pH} = 6$. (b) : $E = -1.3$ V/ECS et $\text{pH} = 6$. (c-d) : $E = -1.4$ V/ECS et $\text{pH} = 6$. (e) : $E = -1.4$ V/ECS et $\text{pH} = 3$. (f) : $E = -1.4$ V/ECS et $\text{pH} = 9$.

IV.1.4. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES ELECTRODEPOTS DE NiW :

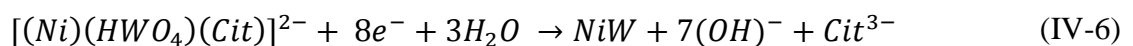
La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour mesurer le pourcentage de tungstène dans les dépôts de NiW. Le **tableau (IV.2)** montre la teneur en W dans les alliages Ni-W en fonction du potentiel appliqué. Comme on peut le constater, le contenu de W dans le dépôt augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué, jusqu'à ce qu'il atteigne

un maximum de 31,67 % (59,22% en poids) à -1,2 V/ECS. À potentiel -1.3 V/ECS et -1.4 V/ECS le contenu de W dans le dépôt diminue. Un comportement similaire a été observé par Elias *et al.* [66] pour les alliages NiW déposés sous régime galvanostatique. Il est bien établi que le citrate, en tant que ligand, forme plusieurs ions complexes avec le nickel. Dans un bain de citrate à pH faible ($\text{pH} \leq 3$), la solution contient principalement des espèces de NiCitH en plus des ions libres de nickel. Lorsque le pH du bain augmente, les complexes sont progressivement déprotonés et les ions libres de nickel se disparaissent [151]. À un pH = 5 à 7, l'espèce prédominante de citrate est l'ion Cit^{3-} , qui forme avec les ions de nickel les complexes NiCit^- et NiCit_2^{4-} . D'autre part, selon Cruywagen *et al.* [152], en présence d'ions de citrate, l'ion de tungstate WO_4^{2-} forme des complexes sous la forme de $[(\text{WO}_4)_p(\text{Cit})_q\text{H}_r]^{(2p+3q-r)-}$, où le nombre de protons, r dépend du pH. Dans la gamme de pH de 2 à 4, le complexe prédominant est $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_3]^{2-}$, la forme moins protonée $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_2]^{3-}$ est prédominante à pH 6, tandis qu'à pH 8,5, le complexe dominant se présente sous la forme $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$ [102].

La déposition électrolytique de l'alliage NiW se produit par la formation d'un précurseur intermédiaire de type $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ [157]. Le nickel-citrate réagit avec le tungstate-citrate pour former un complexe ternaire au cœur de l'électrolyte où à la surface de l'électrode selon :



La réduction de ce précurseur ternaire conduit à la formation de l'alliage NiW selon :



Les variations de la teneur en W dans les alliages NiW ont été également étudiées en variant le pH de 3 à 9. Les résultats sont présentés dans **tableau (IV.2)**. Comme on le voit, les changements de la teneur en W dans les alliages sont significativement corrélés avec le pH du bain. La quantité maximale de W dans le dépôt est obtenue à pH 6. À un pH inférieur ou supérieur, la quantité de W diminue considérablement. Le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte acide peut se produire par une décharge directe d'ions Ni (II) libres, d'espèces *NiCitH* et du complexe ternaire formé dans des bains de citrate sans ammoniacque. En présence d'ammoniacque, une diminution significative de la teneur en tungstène dans l'alliage a été observée. Cela a été également rapporté par Ernst *et al.* [181] qui ont signalé que l'addition de NH_3 dans des solutions contenant du citrate et des ions des métaux du groupe du fer (Ni, Fe, Co), conduit à la formation d'un complexe de la

forme $[M(HCit)(NH_3)_3]^-$, qui est réduit plus facilement que le complexe de citrate. Dans ces conditions, il est évident que la diminution relative de la teneur en W dans le dépôt est principalement due à la formation du complexe Ni-citrate-ammoniacque qui facilite le dépôt de Ni.

La **figure (IV.4)** montre les spectres de la diffraction des rayons X des alliages NiW déposés à différents potentiels et à température ambiante à partir d'un électrolyte à base de citrate de pH = 6. Pour un but de comparaison, les spectres de Ni pure et de l'alliage NiW déposé à pH=9 sont également insérés dans la figure. Les alliages obtenus à partir d'un bain acide (pH=3) ont montré une structure similaire à ceux déposés à partir de pH=6. On constate que, avec l'augmentation du potentiel, la surtension cathodique permis d'élargir les lignes de diffraction de Ni (111) avec un léger déplacement vers les angles inférieurs par rapport à le nickel pur. Dans le même temps, les intensités des signaux (200) et (220) ont nettement diminué, ce qui indique une cristallinité plus réduite des dépôts et soutient les résultats rapportés par d'autres groupes de recherche [182]. Les alliages NiW déposés à partir d'une solution alcaline de pH = 9 ont montré une meilleure cristallinité, probablement en raison de la composition réduite de W.

Tableau IV.2. La teneur en tungstène pour l'alliage NiW déposé à différents valeurs du potentiel appliqué et à différents pH.

pH	NiW								
	3		6					9	
-E_{dép} (V/ECS)	1.2	1.4	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.2	1.4
W (at. %)	18.47	09.27	28.66	30.98	31.67	18.46	14.11	22.37	09.03

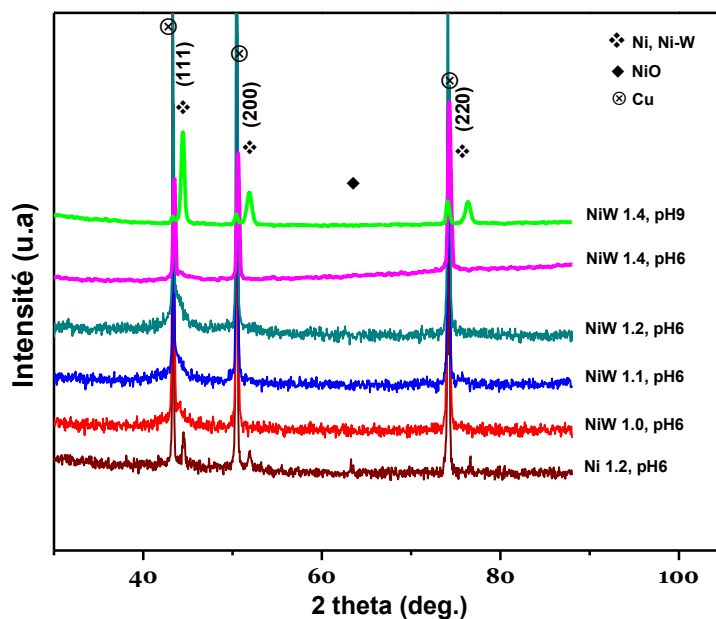


Figure IV.4. Spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-W déposés à différents potentiels cathodiques et à température ambiante et pH = 6. À titre de comparaison, les spectres de Ni pur et de l'alliage NiW déposés à partir d'un bain alcalin (pH = 9) y sont également insérés.

IV.1.5. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ELECTRODEPOTS DE NiMoW :

La caractérisation morphologique de surface et les images microscopiques (MEB) pour les alliages NiMoW déposés électrochimiquement à partir d'une solution aqueuse de sulfate et de chlorure de nickel, de tungstate, de molybdate et de citrate de sodium sur des substrats en cuivre à température ambiante sont représentées sur la **Figure (IV.5)**. Les films déposés à -1.4 V/ECS dans une solution de pH=6.25 avec un rapport $MoO_4^{-2}/WO_4^{-2} = 2$ [**Figure (IV.5-a)**] contient des microfissures, en raison de la relaxation de la contrainte de traction interne après le piégeage d'hydrogène dans les dépôts qui est caractéristique des alliages électrodéposés de Ni-Mo riches en Mo [183], tandis que pour un rapport $MoO_4^{-2}/WO_4^{-2} = 0.5$, les fissures ont disparu **Figure (IV.5-b)**. Les images de MEB de face (**Figure (IV.5 (a-b))**) montrent une morphologie globulaire ayant moins de défauts et une grande surface réelle composée de grains sphéroïdes de 0,5 à 1 μm , ce qui confirme la structure amorphe des alliages. Les images MEB en coupe transversale de l'alliage NiMoW déposé électrochimiquement dans un bain équimolaire $MoO_4^{-2}/WO_4^{-2} = 1$ sont présentées dans la **figure (IV.5 (c-d))**, indiquant des couches sans fissures, amorphes et uniformes avec une

épaisseur de 0,5 et 1 μm pour des potentiels de déposition de -1,2 et -1,4 V/ECS respectivement.

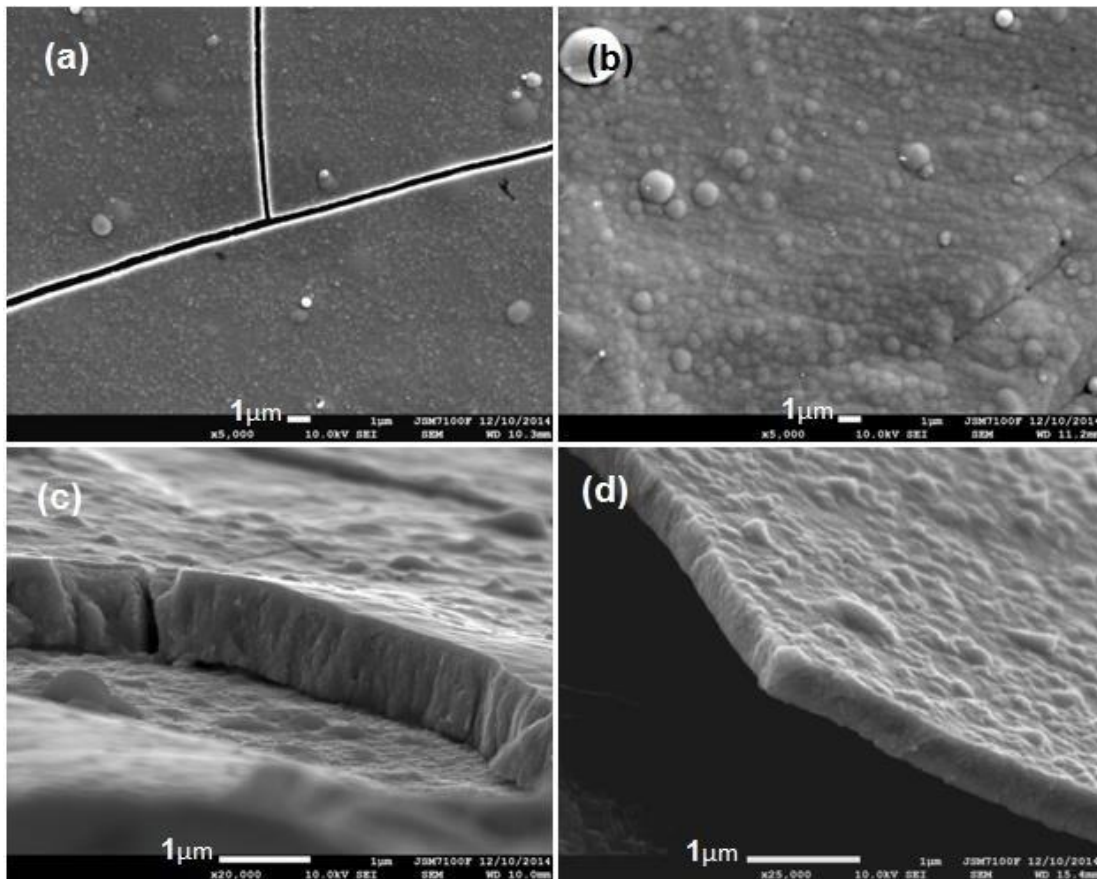


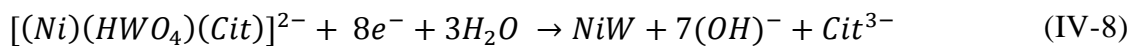
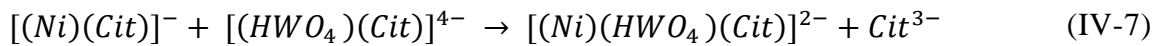
Figure IV.5. Microscope électronique à balayage (MEB) pour les alliages de NiMoW déposés sur des substrats en cuivre à température ambiante et à pH=6.25. (a) : $E = -1.4$ V/ECS et Mo/W=2. (b) : $E = -1.4$ V/ECS et Mo/W=0.5. (c) : $E = -1.4$ V/ECS et Mo/W=1. (d) : $E = -1.2$ V/ECS et Mo/W=1.

IV.1.6. ETUDE COMPOSITIONNELLE ET STRUCTURALE DES ELECTRODEPOTS DE NiMoW :

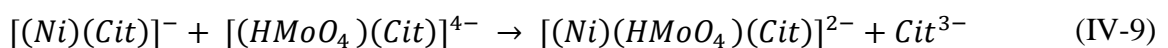
La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour mesurer le pourcentage de molybdène et de tungstène dans les films électrodéposés de NiMoW. Selon les résultats indiqués dans le **tableau (IV.3)**, à un potentiel de dépôt donné, l'augmentation du rapport Mo/W dans l'électrolyte a réduit la teneur en Ni et en W dans les dépôts. Pour une solution équimolaire $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} = 1$, à un potentiel donné, il y a plus de Mo que de W dans les dépôts, indiquant une co-déposition induite préférée de Mo par rapport à W. on remarque

aussi que lors de l'application des potentiels plus négatifs, le contenu Mo et W diminué, ce qui a conduit à l'amélioration de la quantité de Ni.

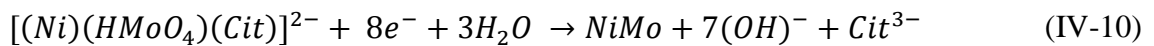
Selon Cruywagen *et al.* [152, 184], en présence d'ions de citrate, les ions de tungstate WO_4^{2-} et de molybdate MoO_4^{2-} forment des complexes sous la forme de $[(WO_4)_p(Cit)_qH_r]^{(2p+3q-r)-}$, et $[(MoO_4)_p(Cit)_qH_r]^{(2p+3q-r)-}$ respectivement où le nombre de protons, r dépend du pH. À pH=6.25, les complexes prédominants sont respectivement $[(WO_4)(Cit)(H)_2]^{3-}$ et $[(MoO_4)(Cit)(H)_2]^{3-}$. Dans la même période, Murase *et al.* [185] ont rapporté que, lors de l'ajout de citrate dans le bain de déposition de NiMo, les complexes $H_rMoO_4Cit^{(5-r)-}$ et $NiCit^-$ sont formés. Plus récemment, Eliaz et Gileadi [157] ont proposé un nouveau schéma selon lequel le dépôt d'alliages NiW se produit par la réduction d'un précurseur ternaire au cœur de l'électrolyte où à la surface de l'électrode selon :



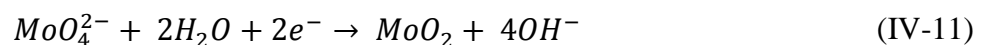
Les propriétés chimiques du tungstène sont sensiblement similaires à celles du molybdène et leurs alliages avec du Ni sont généralement obtenus à partir d'un même type d'électrolyte. En conséquence, le mécanisme proposé par Eliaz et Geleadi [114] pour la déposition de l'alliage NiW serait valable pour l'alliage NiMo, tout d'abord, le citrate de nickel réagit avec le citrate de molybdate pour former un complexe ternaire :



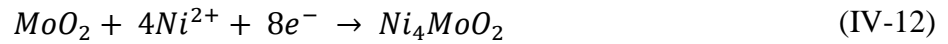
La réduction de ce complexe ternaire conduit à la formation de l'alliage NiMo :



Cependant, pour le dépôt de l'alliage NiMo, en plus du schéma proposé par Eliaz et Geleadi, une voie parallèle pour la déposition de Mo en tant que composé Ni_4MoO_2 est attendue. Cela pourrait expliquer la présence d'une quantité supérieure de Mo dans l'alliage par rapport à W (**tableau (IV.3)**). Thermodynamiquement, les anions molybdates MoO_4^{2-} peuvent être réduits en oxyde de molybdène MoO_2 à -1,2 V/ECS [176] :



D'autre part, Chassaing et al. [177] ont rapporté que à faible potentiel (dans la plage de -1,35 à -1,45 V/ECS), la présence d'ions Ni^{2+} permet la transformation possible de cet oxyde de molybdène MoO_2 en oxyde de mélange Ni-Mo selon :



Cette approche supplémentaire de la déposition de Mo ne convient pas pour la déposition de W puisque, selon Pourbaix [186] les oxydes de tungstène (WO_3 , WO_2 et W_2O_5) ne sont pas stables dans le pH du bain utilisée (pH = 6,25).

La **figure (IV.6)** montre deux spectres de la diffraction des rayons-X réalisés sur des alliages NiMoW déposés à -1.4 V/ECS, à température ambiante et à différents pH.

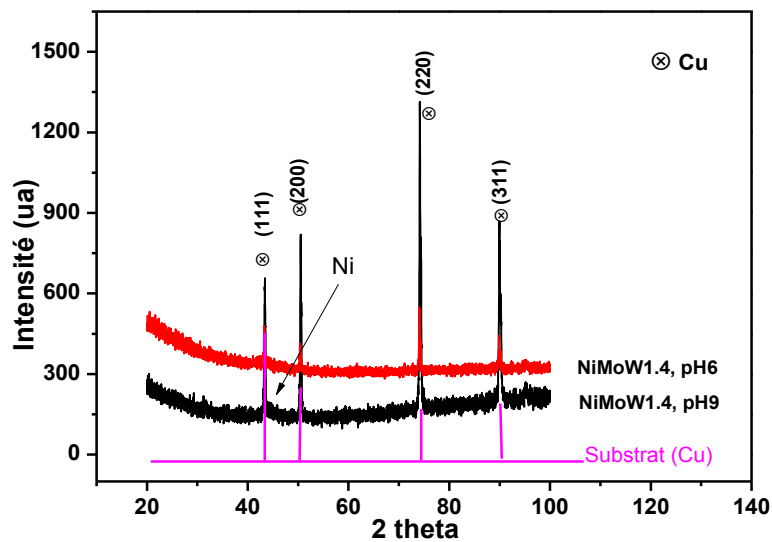


Figure IV.6. Spectres de diffraction des rayons X des alliages NiMoW déposés à température ambiante et à différents pH.

Les pics de diffraction du nickel sont très proches de ceux du substrat en cuivre situés respectivement (111) à 43.15 degrés, (200) à 50.31 degrés, (220) à 74.02 degrés et (311) à 89.88 degrés (96-710-1270). L'incorporation de tungstène ou de molybdène à faible teneurs dans la maille du nickel conduit à la formation de phase de solution de Mo ou de W dans le Ni tout en gardant la structure cristalline du nickel. Cependant, lorsque la quantité de Mo ou de W excèdent 20 % (at.), les alliages formés devient généralement amorphes. Les diffractogrammes obtenus sur des dépôts NiMoW obtenus en milieu quasi-neutre ou alcalin sont caractérisés par l'élargissement des pics de diffraction principaux indiquant leur aspect amorphe. Le traitement de ces spectres au

moyen du logiciel Match3 a révélé la présence d'un mélange de plusieurs phases dépendant du pH du bain de déposition. Par exemple, à pH=6.25, les composés majoritaires sont, en plus du Ni, les alliages NiMo 53.2% (96-231-0247), Ni_{2.92}Mo_{1.08} 8.4% (96-152-3376) et Ni₄W à 19.2 % (96-152-3561). En milieu alcalin (pH=8.25), ce sont les alliages Ni₄Mo à 68.3 % (96-152-3777), Mo_{0.35}W_{1.65}O₃₂ 15.3 % (96-153-4279), (Mo_{0.72}W_{0.28})₉O₂₅ à 9.9% (96-153-6726), et Mo₃O à 6.5 % (96-152-8029).

Tableau IV.3 : Teneurs en tungstène et en molybdène pour l'alliage NiMoW déposé à différents valeurs du potentiel appliqué et à différents rapports Mo/W, pH=6.25.

	MoO ₄ ²⁻ / WO ₄ ²⁻			-E _{dép} (V/ECS)			
	0.5	1.0	2.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Ni (at. %)	68.16	64.41	62.35	18.13	60.47	61.63	64.41
Mo (at. %)	28.52	33.70	36.59	73.34	35.87	35.88	33.7
W (at. %)	3.32	1.89	1.06	8.53	3.67	2.49	1.89

IV.2. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DES DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES :

Afin d'étudier la stabilité des dépôts électrolytiques des alliages NiMo, NiW et NiMoW dans une solution de 3.5% NaCl, nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques ; la première est le tracé des courbes de polarisation de Tafel qui nous a permis de retirer les paramètres électrochimiques tel que la densité de courant de corrosion, le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation. La deuxième méthode est la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui est employée pour étudier les processus correspondants qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte et à la surface de l'électrode [187]. Et aussi pour détailler les mécanismes intervenant dans le processus de corrosion car il ne perturbe pas la structure de la double couche à l'interface électrode/électrolyte [188]. Tous les alliages sont déposés sur des substrats en Cu pendant 20 minutes avec différents valeurs de potentiels appliqués.

IV.2.1. ETUDE DES PROPRIETES ANTICORROSIVES DES DEPOTS NiMo :

IV.2.1.1. METHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL :

Les courbes de Tafel obtenus pour les dépôts électrolytiques de NiMo dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et à différents pH sont mentionnées dans la **figure (IV.7)**. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), de densité de courant de corrosion (i_{corr}) le taux de corrosion sont présentés dans **le tableau (IV.4)**.

D'après la **figure (IV.7)**, la partie cathodique de la courbe de polarisation est caractérisée par un important dégagement gazeux de dihydrogène pour les trois bains, alors que dans la partie anodique on observe le phénomène de passivation. En comparant les paramètres cinétiques relevés des courbes de Tafel, on remarque que les dépôts obtenus en milieu acide résistent « mieux » par rapport aux autres pH. Cependant, cette supériorité ne serait pas réelle ; l'épaisseur de la couche métallique obtenue à pH très acide n'est pas importante et le substrat (en cuivre) intervient dans la détermination des valeurs relevées. D'autre part, à titre de comparaison, les couches déposées à -1.4 et à pH=6.0 résisteraient mieux à la corrosion que celles obtenues à pH franchement alcalin.

IV.2.1.2. METHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE :

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 3.5% NaCl avec une gamme de fréquence de 100 KHz jusqu'à 10 mHz et une amplitude de 10 mV sont représentés dans la **figure (IV.7)**. Les valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que de la capacité de la double couche qui ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans **le tableau (IV.4)**. L'analyse des résultats obtenus indiquent clairement que les dépôts obtenus en milieu quasi-neutre résisteraient mieux que ceux issus du bain alcalin, avec des vitesses et de taux de corrosion moindres, et des capacités faradiques supérieures. D'autre part, les dépôts formés à pH=6 et à potentiels plus cathodiques sont caractérisés par une meilleure résistance à la corrosion, dû plus probablement à l'augmentation de la couche de dépôt formée et à la présence d'oxydes, tel que rapporté dans la littérature.

Tableau IV.4. Paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et taux de corrosion pour les dépôts de NiMo dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.

	$E_{\text{dép}}$ (V)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)	Corrosion (mm/Y)
Dépôt de NiMo, pH=3	-1.4	-795.7	0.0037	52.28	34.86	0.428
Dépôt de NiMo, pH=6	-1.4	-969.6	0.4284	3.20	611.3	5.010
	-1.5	-906.5	0.4012	3.06	456.8	4.692
	-1.6	-945.4	0.3975	0.64	832.7	4.648
Dépôt de NiMo, pH=9	-1.4	-990.0	0.2108	0.38	504.5	2.465
	-1.4	-869.8	0.5270	3.16	92.42	6.163

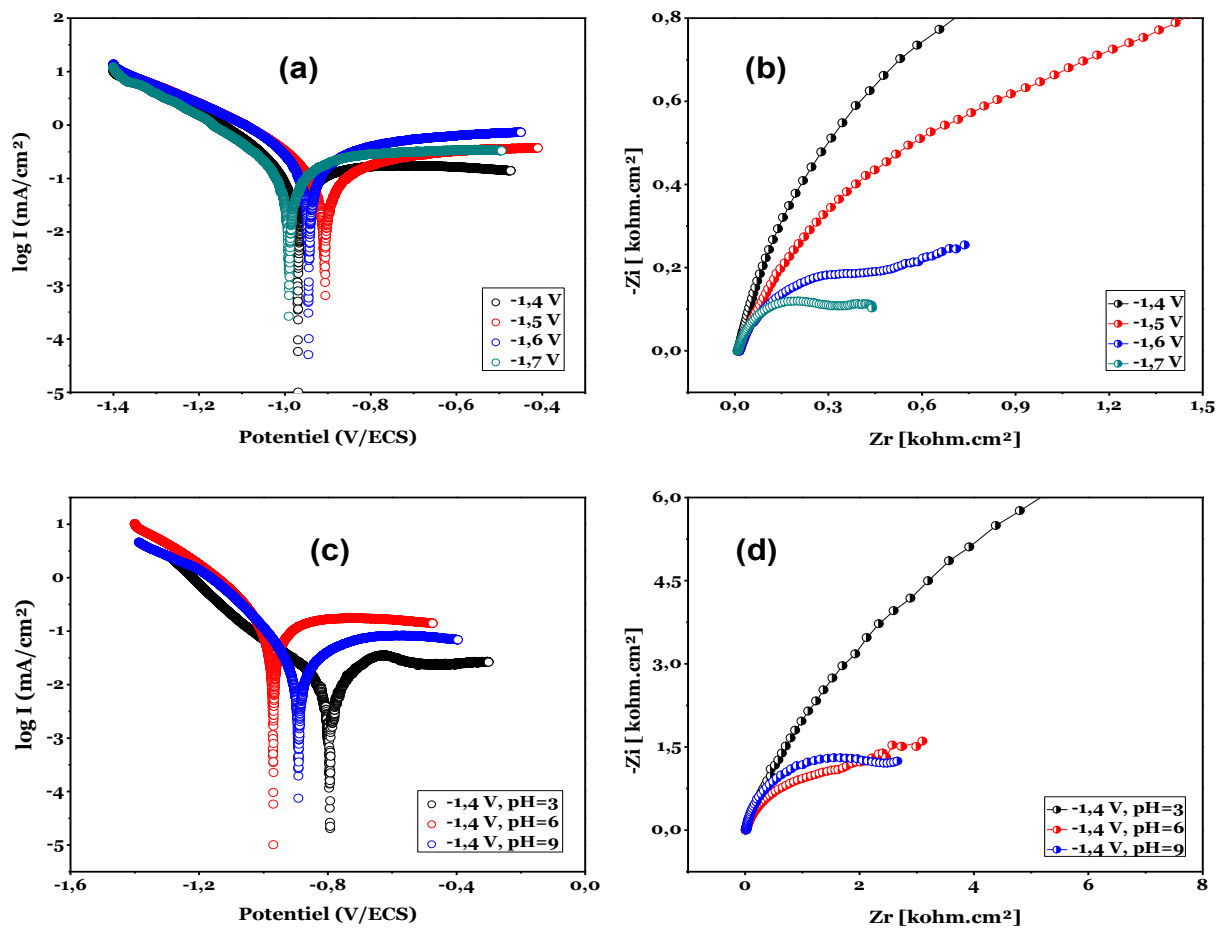


Figure IV.7 : Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiMo obtenus à différents potentiels et pH=6 (a-b) et à -1.4 V/ECS à différents pH (c-d).

IV.2.2. ETUDE DES PROPRIETES ANTICORROSIVES DES DEPOTS NiW :

IV.2.2.1. METHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL

Les courbes de *Tafel* obtenues pour les dépôts électrolytiques de NiW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et à différents pH sont portées dans la **figure (IV.8)**. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), de densité de courant de corrosion (i_{corr}) et le taux de corrosion sont présentés dans le **tableau (IV.5)**. Il en ressort que l'alliage NiW, déposé dans le bain du pH=6 à -1,2 V / SCE avec une teneur plus élevée en W (32%) était plus résistant à la corrosion par rapport à tous les alliages déposés dans les autres bains. En outre, les résultats de l'impédance électrochimique ont montré la même tendance que les courbes de polarisation.

La stabilité à la corrosion d'un tel alliage peut résulter de l'augmentation de la surface des microfissures et la formation d'une couche d'oxydes mixtes de nickel-tungstène (NiO, NiOOH et WO_3), tel que rapporté par Quiroga Arganaraz *et al.* [189] et Vasko [190], qui ont assumé la formation d'une couche d'hydroxyde de nickel adsorbée sur l'électrode, qui réagit avec les ions tungstate pour former un oxyde mixte. De plus, Obradovic *et al.* [160], ont rapporté que la couche d'oxyde de surface stable et protectrice est un mélange de Ni, W, $Ni(OH)_2$ et WO_3 ; ce mélange n'est obtenu que pour les alliages à forte teneur en W. Au fur et à mesure que le potentiel de déposition augmente, la teneur en W de l'alliage diminue ; les quantités d'oxydes de Ni et W diminuent également en raison de leur réduction rapide à l'état métallique par l'hydrogène atomique adsorbé sur la surface de l'électrode conduisant ainsi à un revêtement moins protégé en milieu agressif.

IV.2.2.2. METHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La **figure (IV.8)** représente les diagrammes d'impédance électrochimique de *Nyquist* pour les électrodépôts de NiW dans un milieu de 3.5% NaCl avec une gamme de fréquence de 100 KHz jusqu'à 10 mHz et une amplitude de 10 mV. Les valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que de la capacité de la double couche qui ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le **tableau (IV.6)**.

L'étude par impédance électrochimique a montré la même tendance que les courbes de polarisation. La réponse de *Nyquist* pour l'alliage NiW déposé à basses surtensions (-1,2 à -1.3V /SCE) à pH = 6 a un rayon de demi-cercle maximal et de faibles taux de corrosion par rapport à ceux obtenus à d'autres potentiels, ce qui indique qu'il offre un meilleur comportement électrochimique dans une solution de 3,5% NaCl par rapport aux autres dépôts.

Tableau IV.5. Les paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et le taux de corrosion pour les électrodépôts de NiW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.

	$E_{\text{dép}}$ (V)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)	Corrosion (μm/Y)
Dépôt de NiW, pH=3	-1.2	-456.7	0.0563	1.48	948.6	657.9
Dépôt de NiW, pH=6	-1.1	-683.9	0.0119	2.42	924.8	138.7
	-1.2	-572.1	0.0063	2.54	571.6	73.95
	-1.3	-654.5	0.0076	2.06	503.9	89.11
Dépôt de NiW, pH=9	-1.2	-573.6	0.0087	3.96	270.7	102

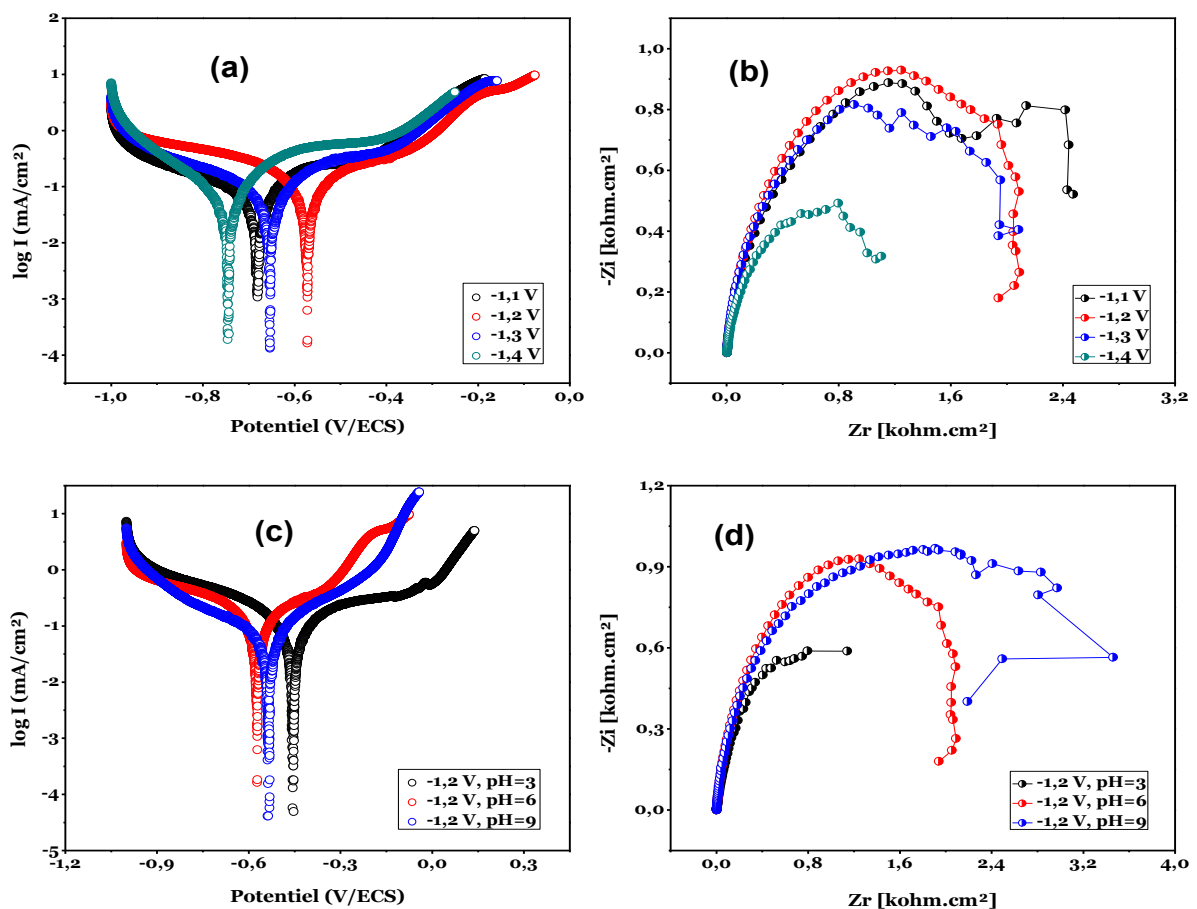


Figure IV.8 : Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiW obtenus à différents potentiels et pH=6 (a-b) et à -1.4 V/ECS à différents pH (c-d).

IV.2.3. ETUDE DES PROPRIETES ANTICORROSIVES DES DEPOTS NiMoW :

IV.2.3.1. METHODE DE POLARISATION DES COURBES DE TAFEL

Les courbes de *Tafel* obtenus pour les dépôts électrolytiques de NiMoW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et à différents pH sont mentionnées dans la **figure (IV.9)**. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), de densité de courant de corrosion (i_{corr}) et le taux de corrosion sont présentés dans le **tableau (IV.6)**.

Les paramètres de corrosion rapportés dans le **tableau (IV.6)** montrent clairement que le taux de corrosion des électrodépôts de NiMoW augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique appliqué dans la gamme de -1,2 à -1,6 V / SCE pour les deux bains de déposition. On peut donc conclure que les alliages de NiMoW, déposés à faible potentiel et contenant des quantités élevées de Mo et W (selon les résultats de l'analyse EDX), sont plus résistants à la corrosion par rapport aux alliages déposés à des potentiels élevés [191]. L'étude de la spectroscopie d'impédance électrochimique a révélé la même tendance que la polarisation de Tafel.

Il semble probable qu'à des faibles potentiels appliqués, les oxydes de molybdène et de tungstène MoO_2 et WO_3 formés lors de la réduction des ions de molybdates et de tungstates respectivement sont incorporés dans la structure de l'alliage et renforcent la résistance à la corrosion des dépôts [191]. Pour des potentiels plus élevés, ces oxydes sont plus facilement réduits à la forme métallique en présence d'hydrogène atomique adsorbé à la surface de l'électrode, ce qui conduit à des dépôts électrolytiques moins protégés dans des milieux corrosifs. Selon Obradovic *et al.* [192], la présence de l'intermédiaire Ni (I) pourrait améliorer la réduction des oxydes métalliques formés pendant le processus de dépôt. D'autre part, il est remarqué que la résistance à la corrosion des alliages obtenus à pH alcalin est meilleure que celles des dépôts issus d'un pH quasi-neutre (pH=6.25), dû visiblement à une meilleure qualité de dépôt.

IV.2.3.2. METHODE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La **figure (IV.9)** représente les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist pour les électrodépôts de NiMoW dans un milieu de 3.5% NaCl avec une gamme de fréquence de 100 KHz jusqu'à 10 mHz et une amplitude de 10 mV. Les valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que de la capacité de la double couche qui ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le **tableau (IV.6)**.

La même chose que les courbes de polarisation. L'étude par impédance électrochimique a montré la même tendance. Il est clair que le diamètre du demi-cercle qui décrit la résistance de

transfert de charge diminue considérablement avec l'augmentation du potentiel de dépôt cathodique. Les oxydes de molybdène et de tungstène MoO_2 et WO_3 formés lors de la réduction des ions de molybdates et de tungstates respectivement à des faibles potentiels appliqués sont incorporés dans la structure de l'alliage et renforcent la résistance à la corrosion des dépôts. Pour des potentiels plus élevées, ces oxydes sont plus facilement réduits à la forme métallique en présence d'hydrogène atomique adsorbé à la surface de l'électrode, ce qui conduit à des dépôts électrolytiques moins protégés dans des milieux corrosifs. Selon Obradovic *et al.* [192], la présence de l'intermédiaire Ni (I) pourrait améliorer la réduction des oxydes métalliques formés pendant le processus de dépôt.

Tableau IV.6. Les paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_{tc} , C_{dc} et le taux de corrosion pour les électrodépôts de NiMoW dans une solution de 3.5% NaCl à différents potentiels appliqués et différents pH.

	$E_{\text{dép}}$ (V)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dc} (μF/cm ²)	Corrosion (μm/Y)
Substrat de NiMoW, pH=6.25	-1.2	-781.0	0.0047	11.38	36.46	55.56
	-1.3	-735.1	0.0049	9.78	36.75	50.50
	-1.4	-832.7	0.0291	7.44	48.11	339.9
	-1.5	-865.5	0.0328	5.24	49.92	383.2
Substrat de NiMoW, pH=8.25	-1.2	-783.9	0.0004	8.66	125.7	4.105
	-1.3	-639.3	0.0007	5.58	353.7	5.480
	-1.4	-733.4	0.0062	3.70	561.4	72.57
	-1.5	-786.1	0.0104	2.34	1017	121.9

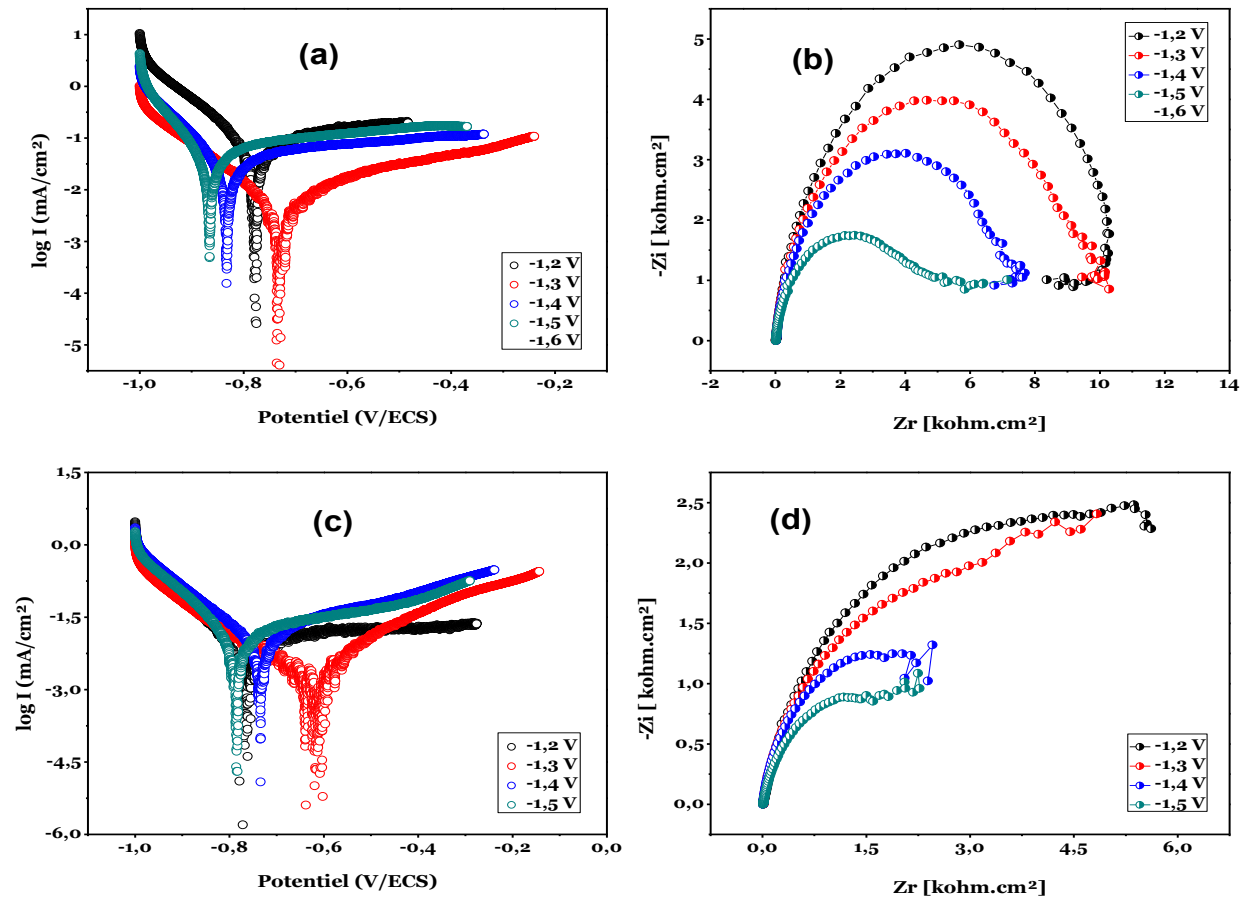
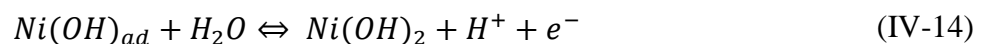
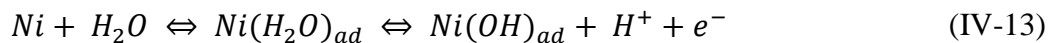
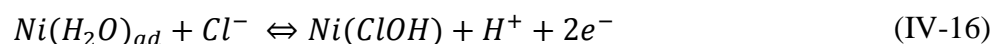


Figure IV.9 : Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist tracés en milieu 3.5 % NaCl pour les dépôts NiMoW obtenus à différents potentiels et pH : 6.25 (a-b) et 8.25 (c-d).

La formation des produits de corrosion pourrait se produire selon les schémas suivants : en milieu aqueux neutre, les réactions anodiques impliquent de fortes interactions entre la molécule d'eau et le substrat à base de nickel, conduisant à la formation d'adsorbats tels que $Ni(H_2O)_{ad}$ en équilibre avec $(NiOH)_{ad}$ adsorbé [153]. La dissolution du nickel se produirait ainsi [186] :



En solution contenant des chlorures, une étape supplémentaire faisant intervenir l'adsorption compétitive entre les ions chlorure Cl^- et l'hydroxyle OH^- à la surface de l'électrode peut-être prévue :

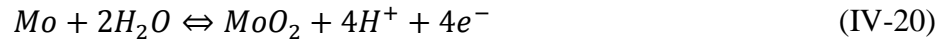


La réaction globale d'oxydation du nickel peut-être écrite comme suit :

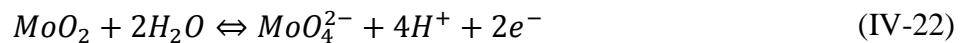


$$\text{Avec: } E^0 = 0.11 - 0.0591pH \quad (IV-19)$$

L'oxydation du molybdène métallique peut résulter des réactions suivantes [186] :

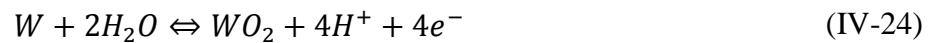


$$\text{Avec: } E_0 = -0.072 - 0.0591pH \quad (IV-21)$$

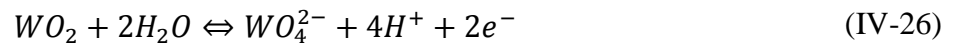


$$\text{Avec: } E_0 = 0.606 - 0.1182pH + 0.0295\log(MoO_4^{2-}) \quad (IV-23)$$

Et pour le tungstène, W [186]:



$$\text{Avec: } E_0 = -0.119 - 0.0591pH \quad (IV-25)$$



$$\text{Avec: } E_0 = 0.386 - 0.1182pH + 0.0295\log(WO_4^{2-}) \quad (IV-27)$$

D'autre part, pour les sites cathodiques impliqués dans la corrosion, les réactions les plus probables sont la réduction des protons en hydrogène ou de l'oxygène dissout en ions hydroxyle.



L'oxygène dissout consommé est remplacé de façon continue de la phase gazeuse par diffusion et/ou convection à travers la solution vers l'interface électrode/électrolyte.

IV.3. ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUES DES ELECTRODEPOTS VIS-A-VIS A LA REACTION DE DEGAGEMENT D'HYDROGENE HER :

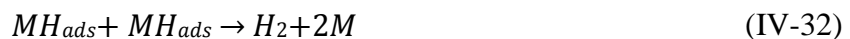
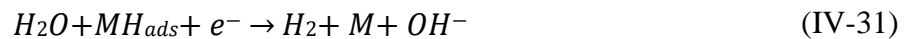
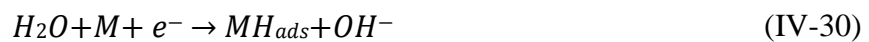
Le Ni est connu comme un matériau catalyseur prospective pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) [193]. Par rapport aux autres métaux il est un point de départ essentiel pour étudier la cinétique et le mécanisme pour la réaction de dégagement d'hydrogène [194], l'amélioration de son activité a été étudiée par la formation des alliages Ni-M (M = Fe, Co, Cu, Mo, W, etc.) [195, 198].

Pour estimer l'activité électrocatalytique des électrodépôts étudiés vis-à-vis à la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), la méthode de polarisation linéaire a été utilisée. Les paramètres cinétiques de HER ont été dérivés de l'équation de Tafel [142] :

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{IV-29})$$

Où : η (V), a (V), b (V.dec⁻¹) et i (A.cm²) représentent respectivement la surtension appliquée, le point d'intersection de la droite cathodique avec l'axe du courant ($a=\log i_0$), la pente de *Tafel* et la densité de courant résultante.

Le mécanisme général pour la réaction de dégagement d'hydrogène (*HER*) sur un métal doit passer par l'intermédiaire où il y a la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface du métal (MH_{ads}) lors de la réduction de l'eau [196, 199]. En solution alcaline, les réactions possibles pour la production d'hydrogène (H_2) sont décrites par trois étapes. La première étape est celle de *Volmer* (eq. IV-30), c'est l'étape de la réduction de l'eau et de l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal. Par la suite, il y a formation d'hydrogène moléculaire soit par désorption électrochimique, c'est l'étape d'*Heyrovsky* (eq. IV-31), Soit par désorption chimique, c'est l'étape de *Tafel* (eq. IV-32).



Pour déduire quelle est parmi ces réactions est l'étape limitante de la réaction (en anglais : rate determining-step, RDS), en traçant expérimentalement à 25°C la dépendance du potentiel (E) en fonction de logarithme de la densité de courant ($\log i$), connue sous le nom des courbes de polarisation de *Tafel*. Une pente cathodique b de 120, 40 ou 30 mV.dec⁻¹ est attribuée respectivement à *Volmer*, *Heyrowsky* ou *Tafel* [196, 200].

IV.3.1. ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUES DES DEPOTS DE Ni VIS-A-VIS DE HER

Les paramètres cinétiques expérimentaux des performances électrocatalytiques des dépôts de Ni déposés à potentiel appliqué $E=-1.2$ V/ECS et à différents pH dans un électrolyte à base de citrate ont été déterminés automatiquement à partir des courbes de *Tafel*. La **figure (IV.10)** représente les courbes de polarisation de *Tafel* pour les électrodépôts de Ni dans un milieu de 30% KOH à 25°C. Les paramètres cinétiques des performances électrocatalytiques des dépôts électrolytiques de Ni qui ont été évaluées à partir de ces courbes de polarisation sont résumés dans le **tableau (IV.7)**.

D'après les valeurs expérimentales de la densité de courant et la pente de *Tafel*, on constate que le Ni déposé à pH=3 donne une meilleure activité électrocatalytique (grande densité de courant et faible pente de *Tafel*) par rapport aux autres bains.

La valeur expérimentale de la pente de Tafel pour les films déposés à pH=3 et $E = -1.2$ V/ECS est égale à 72 mV.dec^{-1} , ce qui suggère que la réaction de dégagement d'hydrogène suit le mécanisme d'*Heyrowsky*. Pour les dépôts de Ni déposés à pH=6 et $E = -1.2$ V/ECS, la valeur de la pente de Tafel est $b=103 \text{ mV.dec}^{-1}$ donc la réaction de dégagement d'hydrogène suit aussi le mécanisme d'*Heyrowsky*. Dans le bain de déposition de pH=9, la valeur de la pente de *Tafel* dépasse 120 mV.dec^{-1} pour les films de Ni déposés à $E = -1.2$ V/ECS, ce qui suggère que la réaction de dégagement d'hydrogène suit le mécanisme *Volmer-Heyrowsky*.

Tableau IV.7. Les paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de Ni dans un milieu de 30% KOH, à potentiel appliqué de -1.2 V et à différents pH.

	$E_{\text{dép}}$ (V)	E_{eq} (mV)	i_0 (mA.cm ⁻²)	b_c (BS) (mV.dec ⁻¹)	b_c (HS) (mV.dec ⁻¹)
Dépôt de Ni, pH=3	-1.2	-692.5	0.0719	-372	-76
Dépôt de Ni, pH=6	-1.2	-611	0.0003	-404	-72
Dépôt de Ni, pH=9	-1.2	-521	0.0423	-416	-78

(B-s) : Basses surtensions, (H-s) : Hautes surtensions.

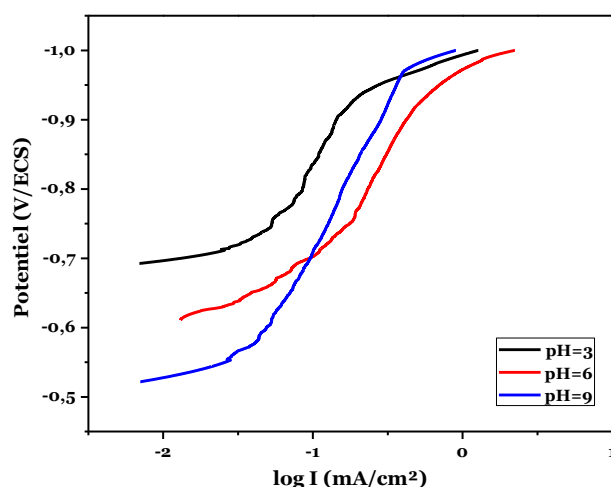


Figure IV.10 : Les courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de Ni dans un milieu de 30% KOH à 25°C, à potentiel appliqué de -1.2 V et à différents pH.

IV.3.2. ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUES DES DEPOTS DE NiMo VIS-A-VIS A LA HER :

Les paramètres cinétiques expérimentaux des performances électrocatalytiques des alliages NiW déposés à différents potentiels appliqués et à différents pH dans un électrolyte à base de citrate ont été déterminés automatiquement à partir des courbes de *Tafel* enregistrées dans une solution de 30% KOH.

La **figure (IV.11)** représente les courbes de polarisation de *Tafel* pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 30% KOH à 25°C et à différents potentiels. Les paramètres cinétiques des dépôts électrolytiques de NiMo qui ont été évalués à partir de ces courbes de polarisation sont résumés dans le **tableau (IV.8)**.

À partir des résultats du **tableau (IV.8)**, on constate clairement que l'alliage NiMo obtenu à un potentiel appliqué $E_{\text{appl}} = -1,7 \text{ V/ECS}$ et à $\text{pH}=6$ donne l'activité catalytique la plus élevée pour HER par rapport à toutes les autres dépôts, en raison d'un synergisme possible entre Ni et Mo.

Tableau IV.8. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.

	$E_{\text{dép}}$ (V)	E_{eq} (mV)	i_0 (mA.cm ⁻²)	b_c (BS) (mV.dec ⁻¹)	b_c (HS) (mV.dec ⁻¹)
Dépôt de NiMo, pH=3	-1.4 V	-1036.1	0.0035	-175	-109
	-1.6 V	-872.6	0.0001	-457	-105
Dépôt de NiMo, pH=6	-1.4 V	-1137.6	0.1661	-150	-83
	-1.5 V	-1084.8	0.0444	-148	-71
	-1.6 V	-1050.7	0.0703	-148	-85
	-1.7 V	-1174.5	0.8512	-162.5	-63
	-1.8 V	-1163.6	0.7057	-165	-45
Dépôt de NiMo, pH=9	-1.4 V	-731.7	0.0005	-311	-164
	-1.6 V	-620.1	0.0097	-413	-203

(BS) : Basses surtensions, (HS) : Hautes surtensions.

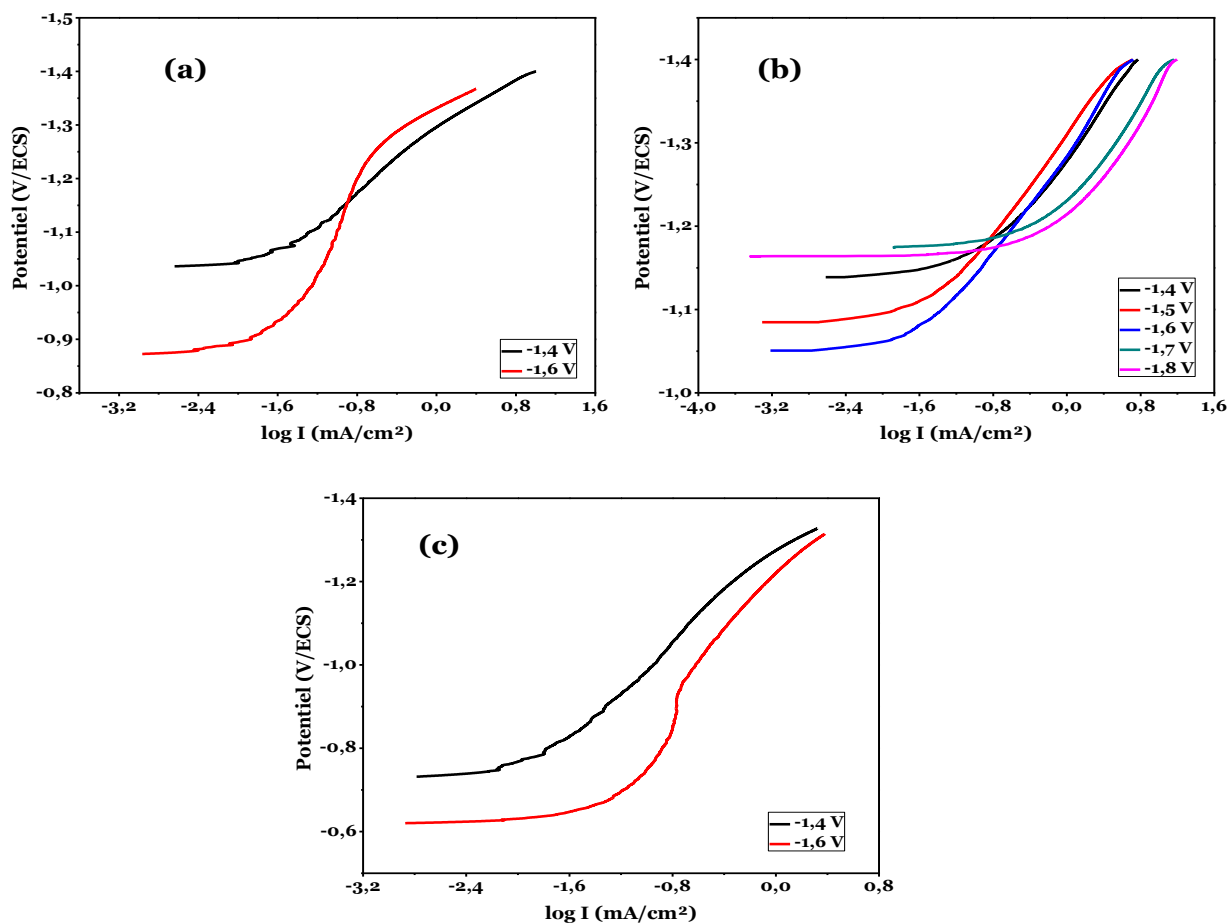


Figure IV.11 : Courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMo dans un milieu de 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels, a) pH=3, b) pH=6, c) pH=9.

IV.3.3. ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUES DES DEPOTS DE NiW VIS-A-VIS A LA HER :

La **figure (IV.12)** représente les courbes de polarisation de *Tafel* pour les électrodépôts de NiW dans un milieu de 30% KOH à 25°C et à différents potentiels. Les paramètres cinétiques des performances électrocatalytiques des dépôts électrolytiques de NiW qui ont été évaluées à partir de ces courbes de polarisation sont résumés dans le **tableau (IV.9)**.

À partir de ces résultats, on constate clairement que l'alliage NiW obtenu à un potentiel $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V/SCE}$ et à pH=6 donne l'activité catalytique la plus élevée pour HER par rapport à tous les autres dépôts, en raison d'un synergisme possible entre Ni et W, selon la théorie *Brewer-Engel* [197].

Les paramètres cinétiques expérimentaux des performances électrocatalytiques des alliages NiW déposés à différents potentiels et à différents pH dans un électrolyte à base de citrate ont été déterminés à partir des courbes de *Tafel* enregistrées dans une solution de 30% KOH. Les valeurs expérimentales de la pente *Tafel* pour les alliages NiW déposés à pH=3 ont changé de 35 mV.dec⁻¹ pour E = -1.2 V/ECS à 42 mV.dec⁻¹ pour E = -1.4 V/ECS, ce qui suggère un changement progressif du mécanisme de la HER de l'étape de *Tafel* vers l'étape d'*Heyrowsky*. Pour les alliages NiW déposés à pH=6, les valeurs expérimentales de la pente *Tafel* changent de 44 mV.dec⁻¹ à 53 mV.dec⁻¹, ce qui suggère que la réaction de dégagement d'hydrogène HER suit le mécanisme d'*Heyrowsky* [102]. Pour les alliages déposés à pH=9, les valeurs expérimentales de la pente de *Tafel* dépassent 120 mV.dec⁻¹, donc la réaction de dégagement d'hydrogène suit le mécanisme *Volmer-Heyrowsky*. D'autre part, l'alliage le plus riche en W (E = -1.2 V/ECS, 31.67% at. en W) semble être l'électrocatalyseur le moins actif pour la HER (la plus faible densité de courant d'échange) même si sa pente est de 46 mV.dec⁻¹ seulement, probablement en raison de l'existence d'oxydes W à la surface de l'électrode [112].

Tableau IV.9. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiW dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.

	E_{dép} (V)	E_{eq} (mV)	i_o (mA.cm⁻²)	b_c (BS) (mV.dec⁻¹)	b_c (HS) (mV.dec⁻¹)
Dépôt de NiW, pH=3	-1.2 V	-583.5	0.1267	-389	-35
	-1.4 V	-648.5	0.1883	-307	-42
Dépôt de NiW, pH=6	-1.0 V	-706.7	0.0731	-208	-44
	-1.1 V	-708.9	0.1319	-356	-48
	-1.2 V	-648.0	0.0002	-646	-46
	-1.3 V	-736.0	0.0989	-276	-42
	-1.4 V	-847.8	0.3007	-130	-53
Dépôt de NiW, pH=9	-1.2 V	-521.7	0.00521	-538	-155
	-1.4 V	-574.2	0.00134	-422	-218

(BS) : Basses surtensions, (HS) : Hautes surtensions.

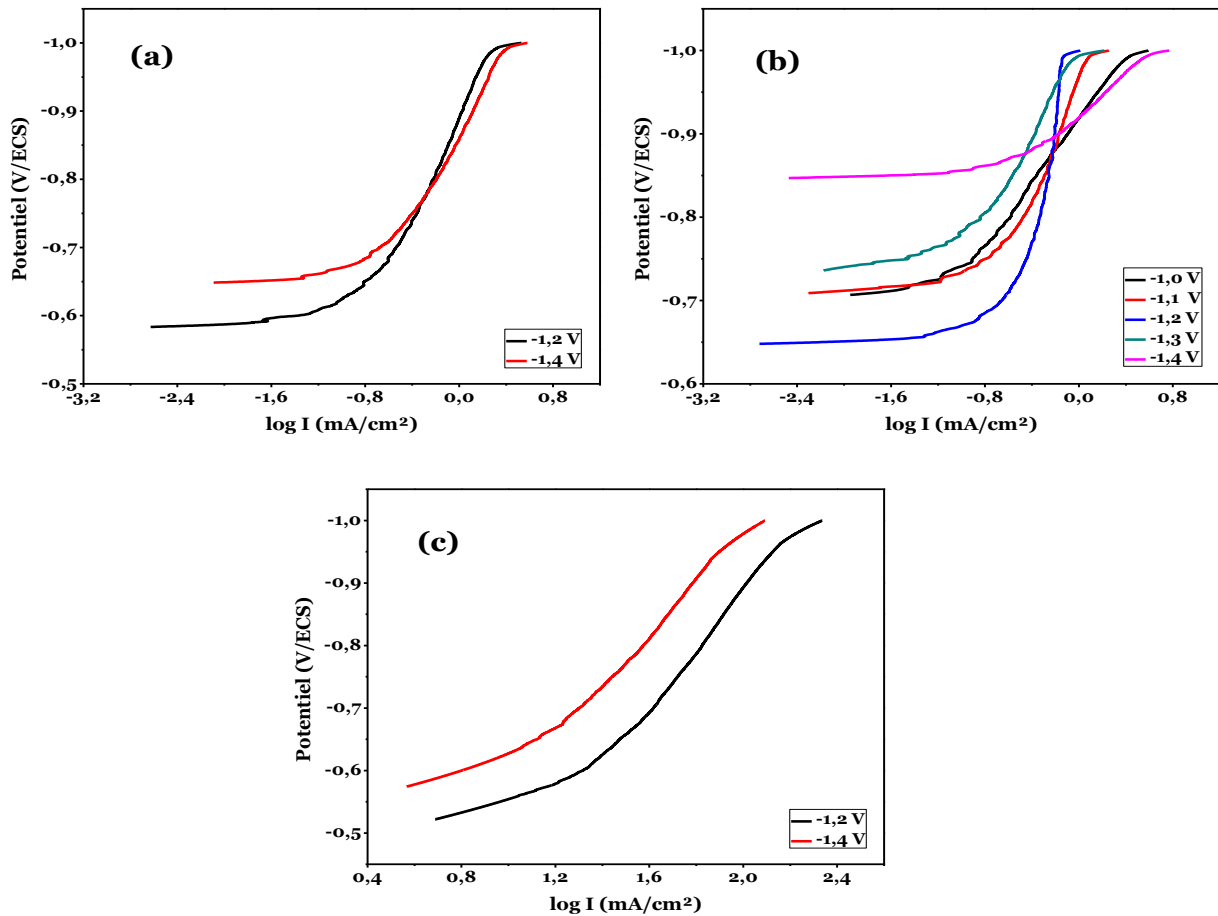


Figure IV.12 : Les courbes de polarisation de Tafel pour les dépôts de NiW dans un milieu de 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels, pH=3 (a), pH=6 (b) et pH=9(c).

IV.3.4. ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUES DES DEPOTS DE NiMoW VIS-A-VIS A LA HER :

La **figure (IV.18)** représente les courbes de polarisation de *Tafel* pour les électrodépôts de NiMoW dans un milieu de 30% KOH à 25°C et à différents potentiels. Les paramètres cinétiques des performances électrocatalytiques des dépôts électrolytiques de NiMoW qui ont été évaluées à partir de ces courbes de polarisation sont résumés dans le **tableau (IV.10)**. En général, le matériau d'électrode qui présente une faible pente de *Tafel* favorise mieux la réaction de dégagement d'hydrogène. Les paramètres cinétiques expérimentaux des performances électrocatalytiques des alliages NiMoW déposés à différents potentiels appliqués dans un électrolyte équimolaire ($\text{MoO}_4^{2-} / \text{WO}_4^{2-} = 1$) ont été déterminés automatiquement à partir des courbes de *Tafel* enregistrées dans une solution de 30% KOH. D'après le **tableau (IV.10)**, la densité de courant

d'échange augmente progressivement avec l'augmentation de potentiel appliqué, ce qui indique une production plus rapide de l'hydrogène, c'est-à-dire une activité plus élevée pour HER. En outre, les valeurs expérimentales de la pente *Tafel* pour les alliages NiMoW déposés à pH=6.25 ont changé entre 60 mV.dec⁻¹ et 77 mV.dec⁻¹, ce qui suggère un changement graduel du mécanisme de la HER de l'étape d'*Heyrowsky* vers l'étape de *Volmer* [191]. Pour les alliages NiMoW déposés à pH=8.25, les valeurs expérimentales de la pente *Tafel* ont changé de 18.9 mV.dec⁻¹ à 96.5 mV.dec⁻¹ ce qui suggère un changement progressif du mécanisme de la HER de l'étape de *Tafel* vers l'étape d'*Heyrowsky* et l'étape de *Volmer*.

Il convient de noter que les métaux ayant la meilleure activité catalytique vis-à-vis à la réaction de dégagement d'hydrogène sont les métaux les plus nobles par rapport aux films NiMoW déposés à des faibles surtensions et qui ont révélé une meilleure résistance à la corrosion dans les milieux agressifs, probablement en raison de la présence d'oxydes de molybdène et de tungstène sur la surface de l'électrode [112].

Tableau IV.10. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel pour les électrodépôts de NiMoW dans un milieu de 30% KOH, à différents potentiels et à différents pH.

	E_{dép} (V)	E_{eq} (mV)	i_o (mA.cm⁻²)	b_c (BS) (mV.dec⁻¹)	b_c (HS) (mV.dec⁻¹)
Dépôt de NiMoW, pH=6.25	-1.2 V	-1008.7	0.1038	-40	-60
	-1.3 V	-1017.2	0.1822	-35	-47
	-1.4 V	-1007.1	0.3645	-37	-55
	-1.5 V	-997.7	0.5411	-41	-63
	-1.6 V	-1023.8	0.1304	-47	-77
Dépôt de NiMoW, pH=8.25	-1.2 V	-1069.6	0.0291	-11	-20
	-1.3 V	-1050.8	0.2238	-18	-55
	-1.4 V	-1031.3	0.2381	-15	-38
	-1.5 V	-1013.1	0.2767	-21	-70
	-1.6 V	-994.1	0.3848	-20	-93

(BS) : Basses surtensions, (HS) : Hautes surtensions.

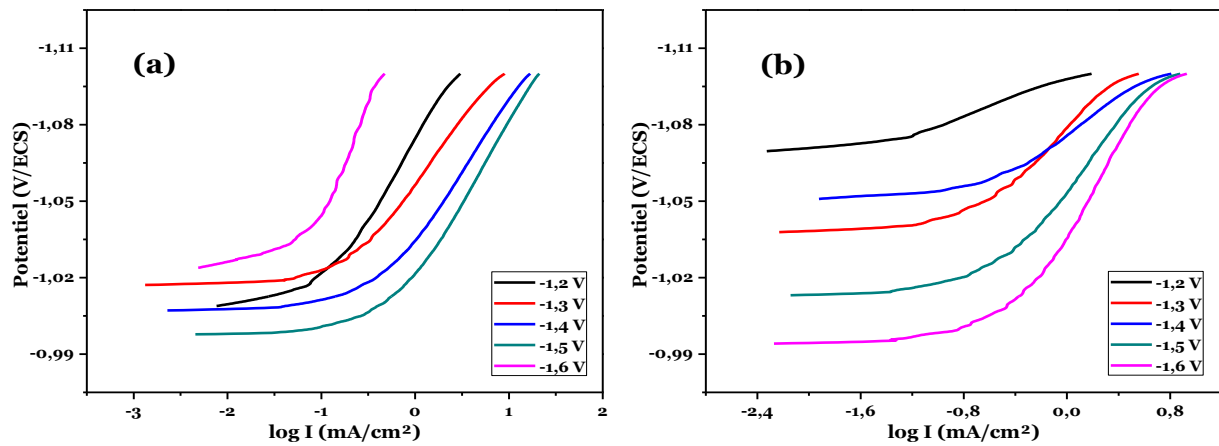


Figure IV.13 : Courbes de polarisation de Tafel pour les dépôts de NiMoW en milieu 30% KOH, à 25°C et à différents potentiels. pH=6 ,25 (a), pH=8,25 (b).

IV.4. CONCLUSION :

Dans le présent travail, on a étudié la formation d'alliages binaires NiMo, NiW et ternaires NiMoW riches en Mo ou en W par électrodéposition sous régime potentiostatique à partir d'un électrolyte de citrate exempt d'ammoniaque. L'utilisation de solutions à forte acidité favorise l'apparition de contraintes internes entraînant la formation de microfissures. Les alliages obtenus à partir d'électrolyte alcalin sans ammoniaque sont de faible répartition et de mauvaise adhérence.

Les dépôts de NiMo obtenus en milieu quasi-neutre résistent mieux que ceux issus du bain alcalin, avec des vitesses et de taux de corrosion moindres. D'autre part, les dépôts formés à pH=6 et à potentiels très cathodiques (-1,7 à-1,8 V/ECS) sont caractérisés par une meilleure résistance à la corrosion, dû plus probablement à l'augmentation de la couche de dépôt formée et à la présence d'oxydes, tel que rapporté dans la littérature et une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène.

La bonne résistance à la corrosion des alliages Ni-W riches en W déposés à -1,2 V / SCE (ayant environ 32% en W) en milieu quasi-neutre (pH=6), supérieure à celle des dépôts de faibles teneurs en W, peut-être attribuée à la présence de couches d'oxyde stables et protectrices. La meilleure activité vis-à-vis du dégagement d'hydrogène a été observée pour les alliages déposés sous régime mixte d'activation-diffusion à -1,4 V/ECS (ayant environ 14% de W) suivant le mécanisme de *Volmer-Heyrovsky* et attribués à la fois à la surface accrue des sites actifs en raison de la présence

de microfissures et de l'action électrocatalytique synergique de Ni et W pour la réaction d'hydrogène.

Les alliages Ternaires NiMoW ont été électrodéposés sur des substrats en lamelles de cuivre à partir d'un électrolyte aqueux au citrate sans ammoniacque et à température ambiante. Dans un électrolyte ayant un rapport molaire $WO_4^{2-}/MoO_4^{2-} = 1:1$, il y avait plus de Mo que de W dans les dépôts, indiquant une codéposition induite plus aisée de Mo par rapport au W. Avec l'application de faibles surtensions (ou densités de courant), l'étude effectuée au moyens de la polarisation potentiodynamique à faible vitesse de balayage et de spectroscopie d'impédance électrochimique a révélé la formation et l'incorporation possibles d'oxydes de molybdène-tungstène permettant une meilleure résistance à la corrosion des alliages dans des milieux corrosifs mais en diminuant leur activité catalytique pour la réaction d'évolution de l'hydrogène. Les dépôts obtenus à des surtensions supérieures présentaient des densités de courant d'échange plus élevées en solution de KOH 30%, indiquant de meilleures propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), en raison de l'effet synergique des trois éléments présents dans les revêtements et d'une grande surface active réelle.

Conclusion

générale

CONCLUSION GENERALE

Le domaine de l'énergie est aujourd'hui confronté à plusieurs défis majeurs : Une demande mondiale croissante en énergie, une raréfaction, à terme, voire l'épuisement des réserves de pétrole et de gaz, qui ne couvrent encore respectivement que 40 et 65 années de production mondiale selon un rapport récent de l'AIE [201] et une accélération du réchauffement climatique, suite aux émissions de gaz à effet de serre par le secteur énergétique actuel. Le recours à l'hydrogène comme vecteur énergétique est l'une des solutions très prometteuses tant sur le plan environnemental que du point de vue économique pour garantir l'avenir énergétique de l'humanité.

L'électrolyse de l'eau est l'une des techniques les plus importantes pour la production industrielle de l'hydrogène, notamment de par la simplicité de sa mise en œuvre et la grande pureté du produit. Cependant, cette technique n'est pas encore économiquement compétitive avec les procédés actuels de production (reformage du gaz naturel). Le développement de nouveaux matériaux d'électrode, moins chers et ayant une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) est une option qui prend de plus en plus de l'importance, particulièrement lorsque l'électrolyse est couplé à une source d'énergie renouvelable (solaire, éolienne etc).

Dans le présent travail, nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la concentration des sels de métaux dans l'électrolyte, le pH, la température d'électrolyse, le potentiel appliqué et la présence de citrate de sodium comme ligand de complexation dans le processus de synthèse de dépôts électrolytiques Ni, NiMo, NiW et NiMoW à partir d'un bain de watts modifié et de tester leurs propriétés anticorrosives en milieu agressif et électrocatalytiques dans la production de l'hydrogène par électrolyse en milieu alcalin concentré. Ainsi un électrolyte à base de citrate de sodium, exempt d'ammoniaque a été utilisé pour étudier la formation d'alliages binaires NiMo et NiW et ternaires NiMoW riches en Mo ou en W par électrodéposition sous régime potentiostatique.

Les résultats issus de l'utilisation de la voltamétrie cyclique, de la polarisation potentiodynamique et de l'impédance électrochimique sont en concordance les uns avec les autres. L'étude du mécanisme de nucléation des revêtements effectuée par la comparaison entre les transitoires du courant des courbes expérimentales avec les courbes théoriques de Scharifker-Hills,

appuyé par le calcul des densités de nucléation N_0 , a révélé une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) pour tous les systèmes étudiés.

L'étude morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage nous a permis d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives. Celles-ci ont montré une bonne corrélation avec les résultats électrochimiques et révélé la présence de microfissures (typiques pour les alliages Nickel-Molybdène et Nickel-Tungstène). La microanalyse a montré que la composition de l'alliage était étroitement liée aux conditions de déposition, particulièrement au potentiel imposé et à la composition de l'électrolyte.

L'utilisation de solutions à forte acidité favorise l'apparition de contraintes internes entraînant la formation accentuée de microfissures. Les alliages obtenus à partir d'électrolytes alcalins sans ammoniacque sont de faible répartition et de mauvaise adhérence.

Les dépôts de NiMo obtenus en milieu quasi-neutre résistent mieux que ceux issus du bain alcalin, avec des vitesses et de taux de corrosion moindres. D'autre part, les dépôts formés à pH=6 et à potentiels très cathodiques (-1.7 à -1.8 V/ECS) sont caractérisés par une meilleure résistance à la corrosion, dû plus probablement à l'augmentation de la couche de dépôt formée et à la présence d'oxydes, tel que rapporté dans la littérature et une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène.

La bonne résistance à la corrosion des alliages Ni-W riches en W déposés à -1,2 V / SCE (ayant environ 32% en W) en quasi-neutre (pH=6), supérieure à celle de des dépôts faibles teneurs en W, peut-être attribuée la présence de couche d'oxyde stable et protectrice. La meilleure activité vis-à-vis de la réaction d'hydrogène a été observée pour les alliages déposés sous régime mixte d'activation-diffusion à -1,4 V / SCE (ayant environ 14% de W) suivant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky et attribués à la fois à la surface accrue des sites actifs en raison de microfissures et de l'action électrocatalytique synergique de Ni et W pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Les alliages Ternaires NiMoW ont été électrodéposés sur des substrats en cuivre à partir d'un électrolyte aqueux au citrate sans ammoniacque et à température ambiante. Dans un électrolyte ayant un rapport molaire $WO_4^{2-}/MoO_4^{2-} = 1:1$, il y avait plus de Mo que de W dans les dépôts, indiquant une codéposition induite plus aisée de molybdène par rapport au tungstène. Avec l'application de faibles surtensions (ou densités de courant), l'étude effectuée a révélé la formation et l'incorporation possibles d'oxydes de molybdène-tungstène permettant une meilleure résistance à la corrosion des alliages dans des milieux corrosifs mais en diminuant leur activité catalytique pour la réaction d'évolution de l'hydrogène. Les dépôts obtenus à des surtensions supérieures présentaient des densités de courant d'échange plus élevées en solution de 30% KOH, indiquant

de meilleures propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), en raison de l'effet synergique des trois éléments présents dans les revêtements et d'une grande surface active réelle.

Perspectives

D'autre part, l'utilisation de l'énergie photovoltaïque pour alimenter de tels électrolyseurs est une option à envisager dans cette stratégie développement de la production de l'hydrogène par voie électrolytique. Des travaux expérimentaux sont prévus pour tester les alliages ternaires NiMoW dans des conditions d'application industrielle (20 à 80 μm d'épaisseur dans 30% de KOH à 85 C°).

Références
bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] Document de l'agence ATRST. Site : <http://www.atrst.dz/RTN-EA.htm>
- [02] Global Trends in Renewable Energy Investment 2017, Frankfurt School of Finance & Management gGmbH 2017. Site: <http://www.fs-unep-centre.org>
- [03] M. Pagliaro, AG. Konstandopoulos. *Solar Hydrogen, Fuel of the Future*, RSC Publishing, 2012
- [04] AS. Corbeau, *Géologues*, 145 (2012)102.
- [05] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, Y Xia, *Nature Communications*, 7 (2016) 11741
- [06] F.Z.Yang *et al.*, *Chinese Journal of Chemistry*, 22 (2004) 228.
- [07] NS. Kawata, K.Iwami , N. Umeda, *Materials Science Forum*, 833 (2015) 71.
- [08] M. Schütze, R.B Rebak, R. Bender. *Corrosion Resistance of Nickel and Nickel Alloys Against Acids and Lyes*, Weinheim Wiley-VCH, Frankfurt, 2014.
- [09] DY. Goswami, F. Kreith (Ed.), *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*, Part 01: Global Energy System, CRC Press- Taylor & Francis Group (2007).
- [10] FJ. Barclay, « *Fuel Cells Engines and Hydrogen, An Energy Approach* », John Wiley and Sons Ltd., Chichester (UK) 2006.
- [11] A. Contreras, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 1041.
- [12] TN Veziroglu, F. Barbir, *Int. J. HydrogenEnergy*, 17 (1992) 391.
- [13] M. Pagliaro, AG. Konstandopoulos. *Solar Hydrogen-Fuel of the Future*. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2012.
- [14] Door paard getrokken taxi, Flicker [Nationaal Archief](https://www.flickr.com/photos/29998366@N02/2948560477),
<https://www.flickr.com/photos/29998366@N02/2948560477>
- [15] <http://www.breezcar.com/actualites/article/bus-electrique-hydrogene-pile-a-combustible-France-0915>.
- [16] N. Armaroli and V. Balzani, *Chem Sus Chem*, 4 (2011) 21.
- [17] A. Züttel, *Materials for hydrogen storage, in Catalysis for Sustainable Energy Production*, ed. C. Bianchini and P. Barbaro, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p 235
- [18] MN. Eisler, “Getting power to the people: technologicaldramaturgy and the quest for the electrochemicalengine”, *History and Technology*, Vol.25 (2009) 49.
- [19] CE. Sandy Thomas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 9279.
- [20] G. Frenette, D. Forthoffer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3578.
- [21] ER. Nesbitt. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE): *Conditions Affecting the Domestic Industry*, Inv. 332-404, DIANE Publishing, Washington CD, 1999
- [22] Documents de la Société Chimique de France/
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/methanol/texmeol.htm>
- [23] Documents de la Société Chimique de France/
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/cadnh3.htm>
- [24] JP. Mazaud, *Production des gaz de synthèse*, Techniques de l'ingénieur, J5480, 1996
- [25] A. Le Duigou, M. Miguet. Synthèse du Projet PROTECH2/ ANR05PANH007/ 27 Février 2009 – ENERDATA.
- [26] A. Godula-Jopek. *Hydrogen Production by Electrolysis*; Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2015.
- [27] M. Balat *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3589.
- [28] A. Konieczny, K.Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 264.
- [29] NZ. Muradov, TN. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 225.

- [30] JM. Ogden, MM. Steinbugler, TG. Kreutz, *Journal of Power Sources*, 79 (1999) 143.
- [31] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa, Y. Katayama, *Fuel*, 85 (2006) 143.
- [32] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1159.
- [33] AP. Simpson, AE. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4811.
- [34] K. Shashi, K. Surendra, KP. Jitendra, *Int. Journal of HydrogenEnergy*, 34 (2009) 6655.
- [35] F. Joensen and J. R. Rostrup-Nielsen, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 195.
- [36] N. Hajjaji. Thèse de Doctorat. Université de Nancy (2011).
- [37] CN. Avila-Neto *et all.*, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205.
- [38] Mémento de l'Hydrogène : AFHYPAC – IFPEN, Fiche 3.1.1.octobre (2011).
- [39] DJ. Wilhelm, DR. Simbeck, AD. Karp, RL. Dickenson, *Fuel ProcessingTechnology* 71 (2001) 139.
- [40] L. Chibane, Thèse de Doctorat. Université de Setif1 (2012)
- [41] W. Klose, M. Wolki, *Fuel*, 84 (2005) 885.
- [42] MF. Demirbas, *Energy Sources A*, 28 (2006) 245.
- [43] S. Manish, R. Banerjee, *Int J Hydrogen Energy*, 33 (2008) 279.
- [44] Z. Wang, R.R. Roberts, G.F. Naterer, K.S. Gabriel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16287.
- [45] O. Bicakova, P. Straka, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 11563.
- [46] S. Dragicalj, PM. Milica, PS. Sofija, S. Scépan, *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 315.
- [47] K. Andreassen. Hydrogen Production by Electrolysis - Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, *Kluwer Academic Publishers*, the Netherlands.1998
- [48] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(2012) 3358.
- [49] O. Ulleberg, *International Journal of Hydrogen*, 28 (2003) 21.
- [50] P. Millet, 'Electrolyseurs de l'Eau à Membrane Acide', Ref. J4810, Techniques de l'Ingénieur, 2007.
- [51] L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *Int J Hydrogen Energy*, 34(2009) 678.
- [52] DL. Piron, Électrochimie de base pour ingénieurs, édition de l'École Polytechnique de Montréal, no. 2052, EP-79-E-16, 1979.
- [53] JOM. Bockris, AKN. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2, ed. Plenum, Rosetta, 1977
- [54] V. Schroder, B. Emonts, H. Janssen, HP. Schulze, *Chemical Engineering &Technology*, 27 (2004) 847.
- [55] VM. Rosa, MBF. Santos, E.P. Da Silva, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (1995) 697.
- [56] A. Damien, "Hydrogène par électrolyse de l'eau", Techniques de l'ingénieur, J 6366 (1992).
- [57] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *International journal of hydrogen energy*, 38 (2013) 4901.
- [58] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5375.
- [59] MA. Laguna-Bercero, *Journal of Power Sources*, 203(2012) 4.
- [60] P. Moçoteguy, A. Brisse, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 15887.
- [61] WT. Grubb, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 275.
- [62] SJ. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349.
- [63] P. Medina, M. Santarelli, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5173.
- [64] SA. Grigoriev, MS. Mamat, KA. Dzhus, GS. Walker, P. Millet, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4143.
- [65] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 57 (1989) 266.
- [66] L. Elias, K. Scott, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (11) (2015) 4182.
- [67] JH. Chun, S. K. Jeon, N. Y. Kim, J. Y. Chun, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1423.
- [68] BE. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4075.

- [69] JM. Jaksic, M.V. Vojnovic, N.V. Krstajic, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4151.
- [70] I. Cardona, E. Ortega, JG. Anton, VP. Herranz, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 9428.
- [71] MPM. Kaninski, SM. Miulovic, GS. Tasic, AD. Maksic, VM. Nikolic, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 5227.
- [72] YD. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2011.
- [73] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press, New York (1963).
- [74] E. Chassaing ‘‘Alliages électrodéposés’’. Techniques de l’ingénieur. M1620, (2006), Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2011
- [75] Paul-Henri Haumesser. *Nucleation and Growth of Metals: From Thin Films to Nanoparticles*, ISTE Press, London (UK), 2016
- [76] A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2200.
- [77] I. Danaee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1008.
- [78] BR. Scharifker, GJ. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [79] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138(1982) 225.
- [80] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1981) 99.
- [81] R. Phillips, CW. Dunnill. *Zero Gap Alkaline Electrolysis Cell Designs for Renewable Energy Storage as Hydrogen Gas*. RSC Adv 2016; DOI: 10.1039/C6RA22242K.
- [82] JC. Ganley. High temperature and pressure alkaline electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3604.
- [83] H. Boll, E. Franck, H. Weingärtner, *J Chem Thermodynamics*, 35 (2003) 625.
- [84] F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angeline, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6696.
- [85] W. Hu, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.25 (2000) 111.
- [86] L. Brewer, PR. Wengert, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) 83.
- [87] MM. Jaksic, *Int J Hydrogen Energy*, 12 (1987) 727.
- [88] MM. Jaksic, *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001) 559.
- [89] NV. Krstajic, VD. Jovic, Lj. Gajic-Krstajic, BM. Jovic, AL. Antozzi, GN. Martelli. *Int J Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3676.
- [90] O. Aaboubi, *Int J Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4702.
- [91] K. Asahi, A. Eiji, H. Hiroki, H. Koji, *J Mat Sci Eng-A*, 226 (1997) 905.
- [92] JK. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, JR. Kitchin, JG. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (3) (2005) J23.
- [93] R. Parsons, *Transactions of the Faraday Society*, 54 (1958) 1053.
- [94] BE. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4075.
- [95] S. Lee, M. Choi, S. Park, H. Jung and B. Yoo, *Electrochimica Acta*, 153 (2015) 225
- [96] M. Wang, Z. Wang and Z. Guo, *Materials Chemistry and Physics*, 148 (2014) 245
- [97] WZ. Friend. *Corrosion of Nickel and Nickel-base Alloys*. New York: Wiley Interscience; 1980. P.95-135.
- [98] H. Fukushima, KA. Higashi, *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, 29 (12) (1978) 627.
- [99] E. Chassaing *et al*, *Plating and Surface Finishing*, 77(8) (1990) 60.
- [100] EJ. Podlaha *et al*, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (10) (1993) L149.
- [101] M. Cherkaoui *et al*, *Plating and Surface Finishing*, 74 (10) (1987) 50.
- [102] M. Benaicha, M. Allam, A. Dakhouche, M. Hamla, *Int J Electrochem Sci*, 11 (2016) 7605.
- [103] M. Pushpavanam, K. Balakrishnan, *J Appl Electrochem.*, 26 (1996) 1065.
- [104] O. Younes and E. Gileadi, *Electrochem. Solid State Lett*, 3 (2000) 543.

- [105] SH. Hong *et all.*, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 629.
- [106] GS. Tasic *et all.*, *Int J Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4291.
- [107] I. Arul Raj, VK. Venkatesan, *Int J Hydrogen Energy*, 13 (1988) 215.
- [108] LS. Sanches, SH., Domingues, CEB. Marino, LH. Mascaro, *Electrochem Commun*, 6 (2004) 543.
- [109] NV. Krstajic, VD. Jovic, Lj. Gajic-Krstajic, BM. Jovic, AL. Antozzi, GN. Martelli, *Int J Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3676.
- [110] C. Xu, J. Zhou, M. Zeng, X. Fu, X. Liu, J. Li. *Int J Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13341.
- [111] M. Manazoğlu, G. Hapçı, G. Orhan, *J. of Materi Eng and Perform*, 25 (2016) 130.
- [112] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 179.
- [113] BE. Conway, L. Bai, *Int J Hydrogen Energy*, 11 (1986) 533.
- [114] N. Eliaz, E. Gileadi, *Modern aspects of electrochemistry*, 42 (2008) 191.
- [115] H. Cesiulis, M. Donten, Z. Stojek, ML. Donten, *Materials Science*, 7 (4) (2001) 237.
- [116] S. Sun, T. Bairachna, EJ. Podlaha, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (10) (2013) D434.
- [117] M. Benaicha. Thèse de doctorat d'Etat, Université Setifl (2010).
- [118] AJ. Bard, LR. Faulkner "Electrochemical Methods Fundamentals and Application" 2nd ed. New York ; John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [119] A. Maria Anghel, Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en Chimie. Université de Québec (2009).
- [120] PT. Kissinger, WR. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 702.
- [121] DH. Evans, KM. O'Connell, RA. Petersen, MJ. Kelly, *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 290.
- [122] KD. Grosser. *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism*, VCH, New York (1993).
- [123] AM. Massari, RW. Gurney, CP. Schwartz, ST. Nguyen, JT. Hupp, *Langmuir*, (2004) 4422.
- [124] S. Raphael. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2001).
- [125] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [126] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2047.
- [127] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1941.
- [128] E. Barsoukov, JR. Macdonald, 'Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications', 2nd ed. New York; John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [129] N. Priyantha, P. Jayaweera, DD. Macdonald, A. Sun, *J Electroanal Chem*, 572 (2004) 409.
- [130] CF. Dong, HB. Xue, XG. Li, HB. Qi, YF. Cheng, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4223.
- [131] G. Inzelt, G Lang, *J Electroanal Chem*, 378 (1994) 39.
- [132] J. Benavente, J. R. Ramos-Barrado, A. Cabeza, *J Colloid Interface Sci*, 180 (1996) 116.
- [133] VA. Paganin, CLF. Oliveira, EA. Ticianelli, TE. Springer, ER. Gonzalez, *Electrochim Acta*, 43 (1998) 3761.
- [134] F. Huet, *J. Power Sources*, 70 (1998) 59.
- [135] B. Pejic, R. De Marco, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 6217.
- [136] RK. Shervedani, AH. Mehrjardi, N. Zamiri, *Bioelectrochemistry*, 69 (2006) 201.
- [137] A. Lasia, A. Rami. *J Electroanal Chem*, 294 (1990) 123.
- [138] EB. Castro, MJ. de Giz, ER. Gonzalez, JR. Vilche, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 951.
- [139] C. Gabrielli, 'Méthodes électrochimique, mesure d'impédances', Techniques d'Ingénieur, P2210 (2002).
- [140] J. Randles, *Discussions of the Faraday Society*, 1 (1947) 11.

- [141] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surface des matériaux*, Traité des matériaux, volume 12, 1993, Paris.
- [142] T.J. Kemp. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester (1985).
- [143] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, ‘*Electron Microscopy and Analysis*’, 3rd Edition. Taylor & Francis Pub (2000) New York.
- [144] A. Maria Anghel, Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en Chimie. Université de Québec (2009).
- [145] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, F. Robaut ‘*Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*’, EDP Sciences, (2008) Paris.
- [146] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [147] R. Ouahes, *Éléments de Radiocristallographie*, Office des Publications Universitaires, deuxième édition, Alger, (1995).
- [148] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [149] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [150] J.O.M. Bockris, S.M. Khan. *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).
- [151] S. Rode, C. Henninot, M. Matlosz . Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy Plating from Citrate Baths. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (4) (2005) C248-C254.
- [152] J.J. Cruywagen, L. Kruger, E. A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 7 (1991) 1727.
- [153] S.G. Real, M.R. Barbosa, J.R. Vilche, A.J. Arvia, *J Electrochem Soc*, 137 (1990) 1696.
- [154] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 C°*. Paris: Gautier-Villars; 1963. p. 332.
- [155] Y. Castrillejo, P. Hernández, J.A. Rodriguez, M. Vega, E. Barrado, *Electrochimica Acta* 71 (2012) 166.
- [156] H. Fukushima, T. Akiyama, S. Akagi, K. Higashi, *Trans. Jap. Inst. Met*, 20 (7) (1979) 358.
- [157] N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2893.
- [158] S. Rode, C. Henninot, V. Cecile and M. Matlosz, *Journal of Electrochemical Society*, 151 (2004) C405.
- [159] E. Chassaing, K. V. Quang and R. Wiart, *J. Appl. Electrochemistry*, 16 (1986) 591.
- [160] M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, J. Stoch, *J. Serb. Chem. Soc.*, 66 (2001) 899.
- [161] V.F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena*, Wiley & Sons, New Jersey (2012)
- [162] W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, J.R. Al-Ajmi, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 693.
- [163] D. Santos, C. Sequeira, J. Figueiredo, *Quim. Nova*, 36 (2013) 1176
- [164] E. Santos and W. Schmickler, *Catalysis in Electrochemistry: From fundamentals to strategies for fuel cell development*, Wiley & Sons, New Jersey (2011)
- [165] M. Daniel, J. Jeyarani Malliga, R. Sankar, D. Jayaraman, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 18.
- [166] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 505.
- [167] D. Grujicic, B. Pesie, *Electrochim. Acta* 29 (2004) 4719.
- [168] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films* 52 (2004) 458.
- [169] M. Hamla, Thèse de Doctorat, Université Setif1 (2016).
- [170] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1570.
- [171] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 505
- [172] M.R. Khelladi. Thèse de Doctorat, Université Setif1 (2012).

- [173] MR. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 385.
- [174] TI. Tuickenden, Xu. Qingzhong, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1248.
- [175] B. Trémillon, “*Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*”, Tome 2, Edition Masson, Paris (1993)
- [176] AJ. Bard, R. Parsons, J. Jordon. ”*Standard Potentials in Aqueous Solutions*”. M. Dekker Inc., New York (1985).
- [177] E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J Appl Electrochem.* 19 (1989) 839.
- [178] FE. Lubovsky, *Amorphous Metallic Alloys*, Butherworths Publishers, Ontario (1983)
- [179] I. Mizushima, PT. Tang, HN. Hansen, MAJ. Somers, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 888.
- [180] S. Ruan, CA. Schuh, *Scripta Materiala*, 59 (2008) 1218.
- [181] DW. Ernst, RF. Amlie, ML. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, 102 (1955) 461.
- [182] A. Krolkowski, E. Plonska, A. Ostrowski, M. Donten, Z. Stojek, *J Solid State Electrochem*, 13 (2009) 263.
- [183] S. Sun, EJ. Podlaha, *Journal of The Electrochemical Society.* 159 (2012) D97.
- [184] JJ. Cruywagen, EA. Rohwer, GFS. Wessels, *Polyhedron.* 14 (1995) 3481.
- [185] K. Murase, H. Ando, E. Matsubara, T. Hirato, Y. Awakuraz, *J Electrochem Soc* 147 (2000) 2210.
- [186] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 C°*. Paris: Gautier-Villars; (1963).
- [187] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 179.
- [188] R. Solmaz, G. Kardas, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3726.
- [189] MP. Quiroga Argañaraz, SB. Ribotta, ME. Folquer, G. Benítez, A. Rubert, LM. Gassa, ME. Vela, RC. Salvarezza, *J. Solid State Electrochemistry*, 17 (2013) 307.
- [190] AT. Vasko, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, New York (1986).
- [191] M. Allam, M. Benaïcha, A. Dakhouche. *International Journal of Hydrogen Energy* (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.012>
- [192] M. Obradovic, R. Stevanovic, A. Despic. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 185.
- [193] M. Miles, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 89.
- [194] SAS. Machado, LA. Avaca, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1385.
- [195] SH. Hong *et all*, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 146.
- [196] N. Tsyntsar, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, EJ. Podlaha-Murphy, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48 (2012) 491
- [197] MM. Jaksic, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4085
- [198] SH. Ahn *et all.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13493.
- [199] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 266 (1989) 57.
- [200] I. Cardona, E. Ortega, JG. Anton, VP. Herranz, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 9428.
- [201] International Energy Agency: World Energy Statistics 2017, <https://www.iea.org/newsroom/events/publication-world-energy-statistics-2017.html>