

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

*Etude de la Cinétique de l'Electrodéposition
du Palladium sur une Electrode en Or*

Présenté Par :
DJAOUT Hadjer
MENASRIA Rim

Le : 24 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

Président :	TENNAH Farid	MCB	Univ M.E.B.E.I BBA
Encadreur :	CHIKOUCHE Imene	MCA	Univ F.A Setif 1
Co-encadreur :	KHELLADI M.Redha	Professeur	Univ M.E.B.E.I BBA
Examineur :	DADACHE Derradji	MCB	Univ M.E.B.E.I BBA

Liste Des Abréviations

Pd : palladium métallique

Pd⁺¹ : Palladium ionique monovalent

Pd²⁺ : Palladium ionique bivalent

Au : l'or

Pt : Platine

Cv : carbone vetreux

PH : potentiel d'hydrogène

Cv : voltammétrie cyclique

Ça : La chronoampérométrie

ECS : électrode au calomel saturé

KCl : chlorure de potassium

Ipa: courants du pic anodique

Ipc : courants du pic cathodique

AFM : la microscopie à force atomique

t : temps (s)

i : densité du courant (A.cm⁻²)

C : concentration des ions métalliques

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le Dieu notre créateur pour la réalisation de ce travail qui était en collaboration entre le Laboratoire LCCNSC de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et l'Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj. Nous tenons à remercier également l'équipe du laboratoire de l'université de Sétif pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.

Ce travail ne serait pas riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Madame IMENE CHIKOUCHE, nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous remercions aussi notre co-directeur de mémoire Monsieur KHELLADI MOUHAMED REDHA pour le fait d'avoir accepté de co-diriger ce travail. Ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout au long de ce projet de mémoire nous ont été d'une aide très précieuse.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

En fin de compte, Nous voudrions exprimer nos sincères remerciements, nos dévouements à notre université, « l'Université Mohammed El-Bachir El- Ibrahimi », qui nous a embrassé pendant ces cinq années, tous les enseignants ainsi que tout le personnel du Département Sciences de la Matière .

Dédicace

Je dédie mon succès à mes parents, vous méritez d'être fier de moi et pour garder vos têtes hautes, Quoi que je dise, je ne peux pas exprimer ce qu'il ya dans mon cœur de sentiments.

Cher père, j'écris cette dédicace et les larmes aux yeux, mon précieux offre du Dieu qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect. Je suis là grâce à toi et pour toi je ferai toujours de mon mieux pour te rendre fier de moi merci pour ton soutien, affection, tes encouragements et la confiance que tu m'a accordée, sans ta présence je n'existerai pas en premier lieu

Ma mère, l'ange de ma vie, quand j'ai abandonné, elle était ma force et mon soutien, tu es la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui a veillé sur ma réussite et m'a donné tout son amour pour reprendre mes études. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager. Sans toi je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui, merci maman.

A mes deux sœurs Oumaima et Amina, elles sont mes saveurs de vie, je n'oublierais jamais votre soutien et vos paroles et vous êtes toujours à mes côtés. Je vous aime.

A mes deux frères, le grand Mouhamed mon ami et mon bras, tu as toujours été une source de positivité pour moi, et Abderrahmane le trublion de la maison, tu es tout ce que j'ai et que j'aime, et sans oublier mon petit bébé d'amour djawed notre fruit de maison.

A ma grande mère paternelle, qui j'aime trop, tu m'as aidé et grâce à tes prières, j'ai pu réussir, Que Dieu le tout puissant soit à tes côtés et vous accorde une meilleure santé, aussi A ma grand-mère maternelle longue vie à vous.

A ma chère tante Akila la plus forte femme du monde et mes cousine Anfal et Alaa, et Atous mes oncles et mes tantes je vous souhaite de réussir ainsi qu'à vos enfants.

A mes meilleure amies Roumaïssa, Nariman, Rima et Aya. Sans oublier mon binôme Hadjer pour ton soutien moral, ta patience et ta compréhension tout au long de ce projet.

A tous ceux qui sont chers et que j'ai omis de citer

MENASRIA. R

Dédicace

Je dédie cet évènement marqué dans ma vie à l'âme de mon plus fort repère un être unique et magnifique le meilleur des pères, ton départ m'a appris à rester forte et que la vie à l'amour s'abreuve ton amour pour moi est une force que tu m'a laissé en héritage cette réussite a cause et toi papa.

*A ma mère pour son immense amour, sa tendresse éternelle et ses sacrifices. Ta patience ma toujours laissé forte pour te rendre fière.
Soit toujours patiente maman et je t'aime*

A ma source de joie de bonheur et le meilleur des maris Houcem a mon frère ma main droite et mon soutien dans la vie Mohamed, à mes deux lumineuses et magnifiques sœurs Dalila et Amira.

A mes deux beaux freres Eddy et Khalil.

*A ma grand- mère nana Aicha a ma tante Mounia et son mari Redha.
A ma belle famille mes beaux parents Smati et Sonia, mes belles sœurs Wahiba, Ahlem et Amina à mes beaux frères Hichem, Nouredin et Abdeljalil.*

A la joie de notre maison Dina Dayna et Cidra

A mes chères amies Narimene , Roumaissa, Rima et Aya

Sans oublier mon binôme et ma chère amie Rim de son amitié au cours de ces année universitaire.

DJAOUT. H

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références	3
Chapitre I: Etude bibliographique	
I-1 Introduction.....	4
I-2 Généralité sur le Palladium.....	4
I-2-1 Définition du palladium.....	4
I-2-2 Quelques propriétés du palladium	5
I-2-2-a Propriétés physique	5
I-2-2-b Propriétés électrochimique.....	5
I-2-2-c Propriétés mécanique	6
I-2-3 Diagramme de Pourbaix du Palladium	6
I-2-4 Utilisations et applications du palladium	7
I-3 L'électrodéposition	8
I-3-1 Définition de l'électrodéposition.....	8
I.3.2 Principe de l'électrodéposition.....	10
I-3-3 Mécanisme d'électrodéposition.....	11
I-3-3-1 Transfert de masse	11
I-3-3-1-a Migration	11
I-3-3-1-b Diffusion	12
I-3-3-1-c Convection	12
I-3-3-2 Transfert de charge.....	12
I-3-4 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	13

I-3-4-a Le pH	13
I-3-4-b La nature du substrat	14
I-3-4-c La concentration	14
I-4 Applications du palladium	14
I-4-1 Application des électrodes de palladium pour la production de l'hydrogène.....	15
Références.....	16

Chapitre II: Techniques et dispositifs expérimentaux

II-1 Introduction	18
II-2 La voltammétrie cyclique	18
II-2-1 Définition de la voltammétrie cyclique.....	18
II-2-2 Principe de la voltammétrie cyclique.....	19
II-3 La chronoampérométrie.....	19
II-3-1 Définition de la chronoampérométrie	19
II-3-2 Principe de la chronoampérométrie	19
II-4 Méthode de caractérisation morphologique	20
II-4-1 Microscopie à Force Atomique AFM	20
II-5 Dispositifs électrochimiques	22
II-5-1 La cellule électrochimique	22
II-5-2 Les électrodes.....	23
II-5-2-1 Electrode de travail	23
II-5-2-2 Electrode de référence	26
II-5-2-3 Les Electrodes auxiliaires	26
II-5-3 Matériels utilisés pour la réalisation de nos expériences	27
II-5-4 Les milieux d'étude	29
Références	31

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1 Introduction	33
III-2 Etude électrochimique	33
III-2-1 Comportement électrochimique de Pd sur l'électrode d'Or	33
III-2-2 Etude de quelques paramètres influant l'électrodéposition	35
III-2-2-1 Effet du substrat sur l'électrodéposition du palladium.....	35
III-2-2-2 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.....	37
III-2-2-2-a Etude de la cinétique de palladium.....	38
III-2-2-3 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du Pd.....	40
III-2-3 Etude par Chronoampérométrie.....	41
III-3 Caractérisation de l'électrode élaborée	43
III-3-1 Dissolution du Pd après sa formation sur Au	43
III-3-2 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique AFM.....	44
III-3-2-a Effet du substrat sur la morphologie.....	44
III-3-2-b Effet de la méthode d'électrodéposition sur la morphologie du palladium.....	45
III-4 Application de l'électrode élaborée sur l'évolution de la réaction d'hydrogène HER	46
III-4-1 Effet de la vitesse de balayage.....	47
III-4-2 Test de stabilité du HER.....	48
III-4-3 Effet du temps d'électrodéposition du palladium sur HER.....	48
III-4-4 Effet de substrat sur HER	49
Conclusion générale	51
Résumé	

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du palladium dans une solution aqueuse PdCl ₂ de concentration 10 ⁻⁵ M.....	7
Figure I-2 : Electrode redox en palladium	7
Figure I-3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	9
Figure I-4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	10
Figure I- 5 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant	11
Figure I- 6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition.....	13
Figure II-1 : Allure générale d'un voltampérogramme	18
Figure II-2 : Allure générale d'une courbe courant-temps	20
Figure II-3 : Principe de fonctionnement d'un microscope aforce atomique	22
Figure II-4 : Cellule à trois électrodes utilisée au laboratoire.	23
Figure II-5:Electrode redox à disque d'or utilisé pour l'étude de la cinétique de l'électrodéposition du palladium.....	27
Figure II.6 : Electrode auxiliaire en platine utilisée au laboratoire.....	28
Figure II.7 : Electrode au calomel saturé (ECS) utilisée pendant nos expériences.....	28
Figure II.8 : Potentiostat-galvanostat EC-Lab SP300 utilisé au laboratoire pour la réalisation de nos dépôt.....	29
Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 10 ⁻² M PdCl ₂ + 10 ⁻¹ M KCl sur une électrode d'Or. (a) : 1er cycle et (b) balayage répétitif de 10 cycles.....	34
Figure III-2 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de 10 ⁻² M PdCl ₂ + 10 ⁻¹ M KCl sur différentes électrodes de travail : (a) carbone vitreux, (b) platine et (c) or.....	36
Figure III-3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.....	38
Figure III-4 : Variation de l'intensité en fonction de la racine carrée de V.	39
Figure III-5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique.....	40
Figure III-6 : Chronoampérogrammes d'électrodéposition du palladium sur Au à différents potentiels appliqués :(a) E=-0.1, (b) E=-0.2, (c) E=-0.4 et (d) E=-0.6 V/ECS.	42
Figure III-7 : Dissolution du palladium déposé sur l'or dans une solution.....	43
Figure III-8 : Images AFM en 2D du palladium électrodéposé sur des substrats en	44
Figure III-9 : Images AFM en 2D des dépôts Pd/Au réalisés par la	45
Figure III-10 : Test d'application de l'électrode Pd/Au pour la réaction de l'évolution d'hydrogène HER.....	46

Figure III-11 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur Pd/Au dans H ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage (v).....	47
Figure III-12 : Test de stabilité de l'électrode Pd/Au à la réaction HER.	48
Figure III-13 : Voltammétrie cyclique l hors de l'effet de dégagement de l'hydrogène sur le temps de déposition du Pd/Au obtenu dans une solution qui contient 1M de H ₂ SO ₄ a 50 Mv/s.	49
Figure III 14 : Courbes de comparaison entre les matériaux	50

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physique de palladium	5
Tableau I-2 : Propriétés électrochimique de palladium	5
Tableau I-3 : Propriétés mécanique de palladium.....	6
Tableau III -1: Tableau de comparaison entre les courbes des effets de substrat	37
Tableau III-2 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.	39

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les micros et nano-particules de métaux nobles tels que, le platine, l'or et le palladium ; ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs caractéristiques uniques et de leurs applications prometteuses dans divers domaines. Les métaux nobles tels que l'or, l'argent, le platine et le palladium sont réputés pour leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles [1]. Grâce à leur taille réduite, les micros et nano-particules de métaux nobles offrent une surface spécifique élevée et des propriétés de réactivité accrues, ce qui en fait des matériaux idéaux pour de nombreuses applications avancées.

Le dépôt électrochimique de métaux est l'un des sujets les plus anciens dans le cadre de l'électrochimie où la galvanoplastie. Il a été utilisé pour la production de différents revêtements décoratifs et fonctionnels. L'électrodéposition d'un métal a lieu aux interfaces électrode/électrolyte sous l'influence d'un champ électrique pour transformer l'ion métallique de l'électrolyte à l'état métallique sur la surface de l'électrode [2]. L'électrodéposition offre de nombreux avantages en termes de contrôle précis de l'épaisseur, de l'uniformité du revêtement et de la capacité à couvrir des surfaces complexes. Elle est couramment utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux de base, tels que la résistance à la corrosion, la conductivité électrique, la résistance à l'usure et l'aspect esthétique.

La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique, l'enregistrement magnétique à haute densité, les microsystèmes pour la fabrication des sondes et les dispositifs de conversion d'énergie. Les électrodes formées de métaux nobles jouent un rôle fondamental dans la catalyse et les piles à combustible, par leur grande surface et leurs formes définies.

Le palladium, en tant que métal noble appartenant au groupe du platine, est l'un des métaux très intéressants pour sa capacité à catalyser les hydrocarbures et l'une de ses applications les plus largement utilisées est dans les catalyseurs des voitures convertissant le monoxyde de carbone en moins nocif [3]. Le palladium a une propriété unique qui est sa plus grande capacité à s'adsorber sur la surface, ce qui donne au palladium une importance

INTRODUCTION GENERALE

fondamentale dans de nombreux procédés industriels comme la catalyse, la pile à combustible et le stockage de l'hydrogène.

Ainsi l'étude de l'électrodéposition du palladium est importante pour optimiser son utilisation et trouver de nouvelles utilisations ou façons de fabriquer du palladium sous différentes formes. C'est pourquoi ce travail a pour objectif, d'étudier le mécanisme de l'électrodéposition du palladium (Pd) sur des substrats métalliques en or (Au) comme matériau de base. L'activité électrocatalytique des films de palladium ainsi déposés sur Au a été ensuite étudiée vis-à-vis de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieu acide.

Le présent document résume les travaux de fin d'étude de Master réalisés au laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs, il est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique sur le palladium et ses applications, les notions de base sur l'électrodéposition ainsi que les différents facteurs influents sur l'électrodéposition.
- ✓ Le second chapitre est consacré aux méthodes et matériels utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux d'électrodes Pd/Au.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus pour les dépôts électrochimiques de palladium sur Au et les résultats de caractérisations réalisées sur les différents échantillons Pd/Au ; telle que la microscopie à force atomique (AFM).

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références

Références

- [1] H. Heydari¹, A. Abdulsalami, M.B. Gholivand¹ and H.Shayani-jam, “Electrodeposition and characterization of palladium nanostructures on stainless steel and application as hydrogen sensor,” *Ciência . Natura. Santa Maria.* .37 (1) (2015) 23–33.
- [2] F.Touri, “Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d’oxydes et d’alliages de zinc,” thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif -1 (2018).
- [3] G. W. Walkiden. R.A. Jarman, “Corrosion of noble Metals , ”University of Manchester, v. 1 (2010), p 6:3-6:27.

Chapitre I

Etude bibliographique

I-1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner une présentation générale du procédé d'électrodéposition. Il détaille en particulier le palladium, son histoire, l'intérêt qu'il suscite et ses propriétés justifiant leur utilisation dans plusieurs domaines. Nous nous intéresserons également au processus d'électrolyse nécessaire à l'obtention des revêtements du Palladium. Enfin, nous terminons ce chapitre par quelques applications du palladium.

I-2 Généralité sur le Palladium

I-2-1 Définition du palladium

Le palladium est un élément chimique métallique précieux très rare, du groupe du platine, de symbole Pd et de numéro atomique 46 et de masse atomique 106. Il a une configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}$ et une structure cristalline CFC (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Il a été découvert en 1803 dans du platine brut par William Hyde Wollaston. Dans la nature, on le trouve généralement en tant que platinoïde, lié à d'autres métaux tels que l'or, le nickel et le cuivre. Le groupe des platinoïdes se compose du : ruthénium Ru, rhodium Rh, palladium Pd, osmium Os, iridium Ir, platine Pt. Ils sont classés sous la même rubrique [1].

Le palladium présente des caractéristiques particulières. Les propriétés chimiques et physiques de ce métal sont d'une utilité essentielle pour bon nombre d'applications industrielles. Comme le platine, le palladium est très largement employé dans des applications à caractère écologique, tout particulièrement dans les catalyseurs pour l'industrie automobile. Cependant, son marché est très restreint et les prix extrêmement volatils. En dernier lieu, Le palladium divisé, c'est un bon catalyseur qui est fréquemment utilisé lors des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation [1].

I-2-2 Quelques propriétés du palladium

I-2-2-a Propriétés physique

Tableau I-1 : propriétés physiques de palladium [2, 3,4].

Point de fusion élevé	1554,9 °C
Point d'ébullition	2963°C
Densité élevée	12,023 g/cm ³ ,
Malléabilité	Malléable et ductile
Couleur	Blanc argenté brillant
Énergie de vaporisation	380 kJ/mol

I-2-2-b Propriétés électrochimique

Tableau I-2 : Propriétés électrochimique de palladium [5_10].

Potentiel standard	0,915 V
Catalyseur	Le Pd catalyseur efficace pour de nombreuses réactions chimiques, notamment l'hydrogénation et la réduction de carbone.
Adsorption d'ions	Le Pd a un forte capacité d'adsorption d'ions, en particulier pour les ions d'hydrogène et les ions métalliques.
Conductivité électrique	Le Pd est un bon conducteur électrique et peut être utilisé comme électrode pour les réactions électrochimiques
Réaction d'oxydation	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$
États d'oxydation	+2, +3, +4

I-2-2-c Propriétés mécanique**Tableau I-3** : Propriétés mécanique de palladium [1, 11, 12, 13].

Module d'élasticité	Entre 120 et 121 GPa à température ambiante
Dureté	Faible d'environ 4,75 sur l'échelle de Mohs
Résistance à la corrosion	Le pd est résistant à la corrosion en présence d'acides et d'autres agents corrosifs
Ductilité	Très ductile
Ténacité	Le pd est un métal relativement tenace qui peut résister à des contraintes mécaniques importantes sans se fracturer

I-2-3 Diagramme de Pourbaix du Palladium

Le diagramme de Pourbaix du palladium est présenté sur la Figure I.1 Comme le montre la figure, le palladium est relativement stable en présence de solutions aqueuses de toutes les valeurs de pH à l'exception des agents oxydants forts et des substances complexâtes. Les acides non oxydants, par exemple acétique, les acides oxalique, fluorhydrique et sulfurique, n'ont aucun effet sur le métal aux températures ordinaires. Les acides fortement oxydants, cependant, par exemple, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique attaquent rapidement le palladium [14]. Les solutions alcalines, même en présence d'agents oxydants, sont sans effet significatif.

Ce diagramme de Pourbaix est utile pour prédire les conditions de stabilité et de réactivité du palladium dans différents environnements.

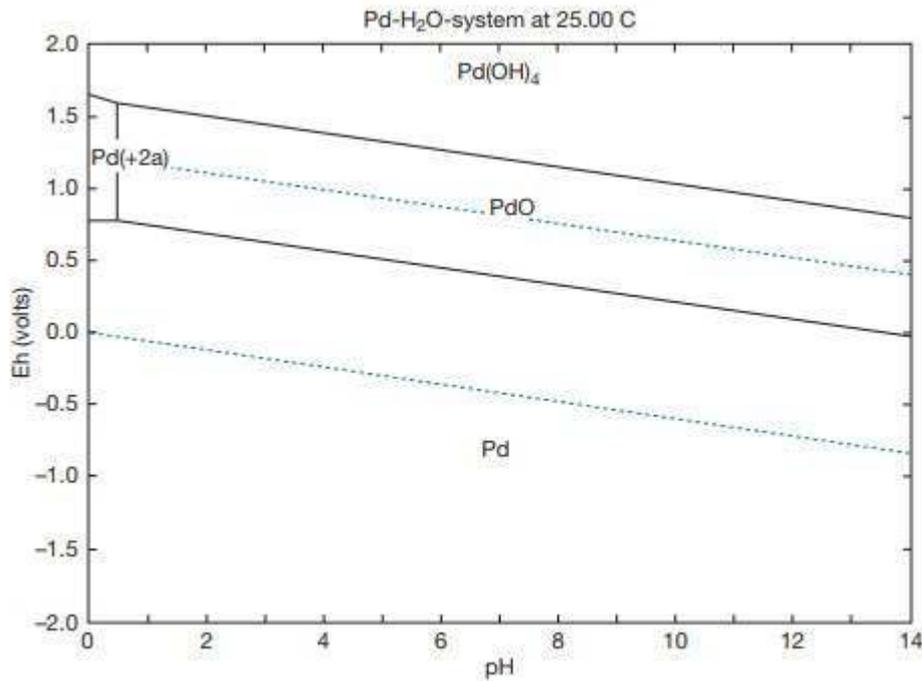


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du palladium dans une solution aqueuse PdCl₂ de concentration 10⁻⁵ M [14].

I-2-4 Utilisations et applications du palladium

- Joaillerie : le palladium est utilisé en joaillerie pour fabriquer des bijoux en raison de sa durabilité, de sa blancheur naturelle et de sa résistance à la corrosion [1].
- Le palladium peut être utilisé comme électrode de travail pour les techniques électrochimique d'analyse telles que la voltampèremètre et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier les propriétés de réactivité des matériaux [15].



Figure I-2 : Electrode redox en palladium [16].

- Le palladium est utilisé dans de nombreuses solutions d'électrodéposition pour produire des dépôts de palladium ou ses alliages sur des substrats métalliques [17].

- Le palladium est utilisé dans les produits d'interconnexion, en particulier pour les télécommunications, les ordinateurs et les connecteurs automobiles ; l'emballage des semi-conducteurs et récemment dans l'industrie des circuits imprimés ; substrats d'emballage à circuit intégré (CI) ; réseaux terrestres ; Cartes de sonde IC wafer ; et une variété de nanotechnologie applications [17].
- En électrochimie, les nanoparticules de Pd sont des catalyseurs très importants, notamment pour l'adsorption de l'hydrogène, l'oxydation de l'acide formique ou de l'éthanol en solution alcaline [18].
- Production de l'acide nitrique : le palladium est utilisé comme catalyseur dans la production de l'acide nitrique par le procédé d'ostwald [19].
- Médecine : le palladium est utilisé pour les prothèses dentaires, les implants orthopédiques et les stimulateurs cardiaques en raison de sa biocompatibilité et de sa résistance à la corrosion. IL a une application médicale dans le traitement opportun de la tuberculose, mais d'autres options ont été recherchées en raison d'inconvénients délétères. Les autres applications médicales du palladium sont leurs activités comme anticancéreux et agents antimicrobiens [20].
- Fabrication de miroirs : le palladium est utilisé pour la fabrication de miroirs à haute réflexion dans les télescopes et les applications industrielles [21].

I-3 L'électrodéposition

L'électrodéposition des métaux et alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention. Cet intérêt est relié à la grande gamme de propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [22].

I-3-1 Définition de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant ...).

C'est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (I.3), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [23].

Le procédé de dépôt électrolytique consiste essentiellement en l'immersion de l'objet à revêtir dans un récipient contenant l'électrolyte et une contre-électrode, suivie par la liaison des deux électrodes à une source d'alimentation externe pour faire circuler le courant. L'objet à revêtir est reliée à la borne négative de l'alimentation électrique, de telle sorte que les ions métalliques sont réduits à des atomes métalliques qui forment finalement le dépôt sur la surface [24].

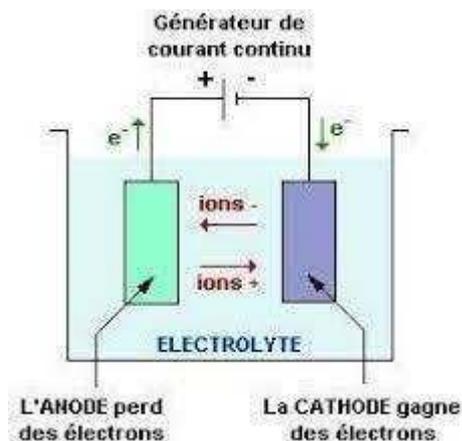


Figure I-3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [23].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- La résistance à la corrosion.
- L'aspect (mat, semi-brillant, brillant...).
- Les propriétés optiques.
- La soudabilité ; conductibilité, résistance de contact
- La dureté.
- La ductilité.
- La résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement [25].

I.3.2 Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations. Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes [26].

La réaction électrochimique conduisant à la formation d'un revêtement métallique peut être divisée en plusieurs étapes (Figure I-4) :

- L'étape n°1 correspond au déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion puis au sein de celle-ci : il s'agit du **transfert de matière**.
- L'étape n°2, l'ion métallique est ensuite réduit en adatome adsorbé sur la surface lors du **transfert de charge**.
- L'étape n°3 correspond à l'**électrocristallisation** du revêtement qui comprend les phénomènes de nucléation et de croissance électrolytique [27].

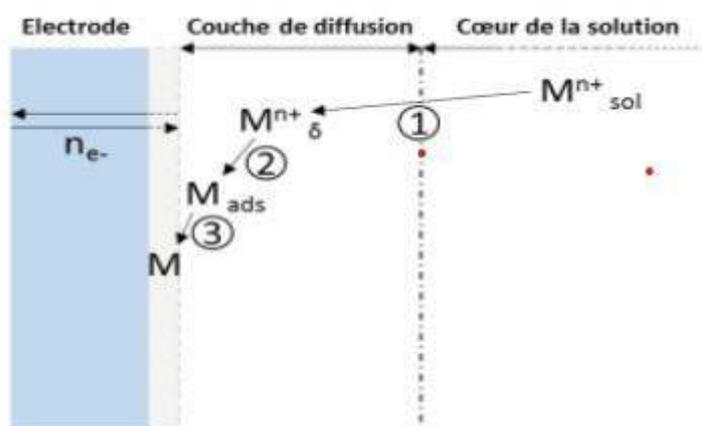


Figure I-4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique [27].

I-3-3 Mécanisme d'électrodéposition

L'obtention des dépôts métalliques simples ou alliés s'effectue après imposition d'un potentiel entre les électrodes ou un courant électrique dans une cellule contenant un électrolyte renfermant des ions métalliques sous forme de complexes. Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre la surface des électrodes et les espèces ioniques se trouvant au milieu de la solution peuvent se dérouler en plusieurs étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [23].

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentées schématiquement sur la figure ci-dessous (I-5).

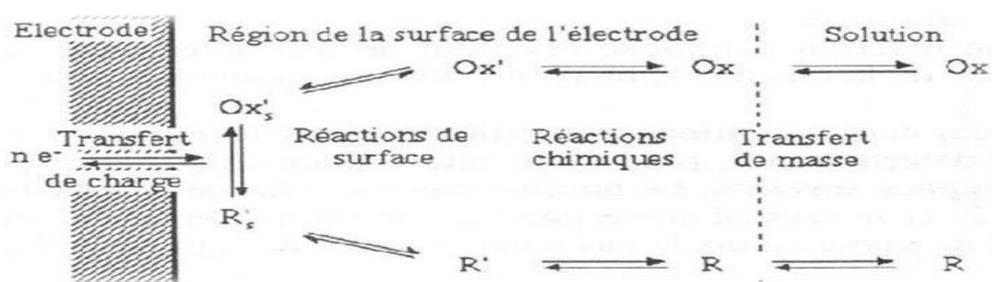


Figure I-5 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [22].

Avec : Ox , Ox'_s et Ox' sont les espèces oxydées, R , R' et R'_s sont les espèces réduites [22].

I-3-3-1 Transfert de masse

Le transfert de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :

I-3-3-1-a Migration

Le déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique [22]. Elle correspond aux déplacements des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration C de l'espèce, du champ électrique ($\text{grad } V$) et de la mobilité μ des ions (grandeur caractéristique). Soit [24]:

$$\Phi_{\text{mig}} = \pm \mu C \text{ grad } v \quad (\text{I.1})$$

Avec : D : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

C : la concentration de l'espèce considérée.

V : la vitesse relative de déplacement des espèces électroactives.

μ : la mobilité des ions [24].

I-3-3-1-b Diffusion

Le déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration [22]. Il résulte d'un déséquilibre (différence) local de concentration, crée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface électrochimique et le plein bain. Ce gradient est le résultat de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode Le flux ainsi engendré s'écrit [24]:

$$\varphi_{\text{diff}} = -D \text{ grad}C \quad (\text{I.2})$$

I-3-3-1-c Convection

Le transport hydrodynamique ou par agitation mécanique [22]. C'est la conséquence d'une agitation mécanique et/ou thermique. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces électroactives entre l'électrode et l'électrolyte avec une concentration (locale) est élevée [24]:

$$\varphi_{\text{Conv}} = Vc \quad (\text{I.3})$$

I-3-3-2 Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés On parle d'ion [27].

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode /solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation (centre de nucléation) [22].

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des germes (nucléation)
2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts [22].

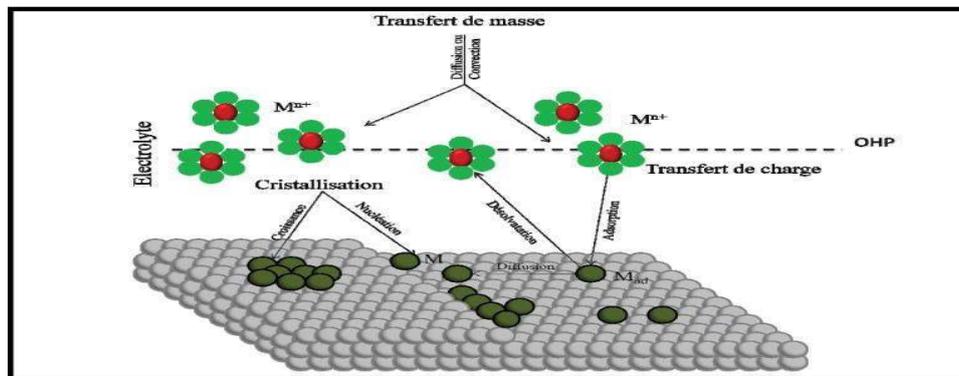


Figure I- 6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère [22].

I-3-4 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition

Les effets susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt électrolytique sont nombreux et différents et parmi ces effets, on peut citer :

I-3-4-a Le pH

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont

maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [28].

I-3-4-b La nature du substrat

Si le matériau à déposer est moins différent de celui du substrat, l'adhérence sera plus forte. Deux matériaux très différents, ex : la céramique sur un métal ou bien la céramique sur un polymère, l'adhérence est presque nulle (pas de liaisons entre les deux), dans ce cas on cherche à créer des surfaces rugueuses sur le substrat [29].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [30].

I-3-4-c La concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [30].

I-4 Applications du palladium

Le palladium est un métal précieux utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie électronique, la chimie, la bijouterie, l'horlogerie, la dentisterie, l'industrie automobile et bien d'autres. En électrochimie, le Pd peut être électrodéposé sur différents substrats pour créer des électrodes de palladium.

Les électrodes de Pd peuvent être utilisées pour :

1. Détection de gaz : dans les capteurs de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone ou l'ammoniac.
2. Stockage d'hydrogène : le Pd est capable d'absorber de grandes quantités d'hydrogène ce qui en fait un matériau de choix pour le stockage d'hydrogène.
3. Environnement : les électrodes de palladium peuvent être utilisées pour mesurer les niveaux de polluants, tels que les métaux lourds, dans l'environnement.

I-4-1 Application des électrodes de palladium pour la production de l'hydrogène

Le palladium est un bon catalyseur pour l'étude de l'évolution de la réaction d'hydrogène. En particulier, il est souvent utilisé comme électrode de travail dans les études électrochimiques sur la réduction de l'hydrogène [14].

Lorsqu'une électrode de palladium est immergée dans une solution d'hydrogène, des ions hydrogène H^+ peuvent être adsorbés sur la surface du métal. La réaction électrochimique qui se produit à l'électrode de palladium est la suivante :



La formation de l'hydrogène moléculaire (H_2) est observée en même temps que la réduction des ions H^+ sur l'électrode de palladium. Cette réaction est utilisée pour étudier les propriétés cinétiques et thermodynamiques de la réduction de l'hydrogène.

Le palladium est également utilisé comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation, qui sont largement utilisées dans l'industrie chimique pour produire des produits chimiques à haute valeur ajoutée. Dans ces réactions, l'hydrogène est utilisé pour réduire les doubles liaisons dans des composés organiques pour former des produits saturés.

Enfin, le palladium est également utilisé comme catalyseur dans les piles à combustible, qui utilisent l'hydrogène comme source d'énergie pour produire de l'électricité. Dans ces piles à combustible, le palladium est utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de l'hydrogène à l'anode. Cette réaction permet de produire des électrons qui peuvent être utilisés pour alimenter un circuit électrique .

Références

Références

- [1] K. Bennouna, "Etude AB-Initio de quelques propriétés électroniques de l'hydruure de palladium," Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2013).
- [2] P.Villars, K.Cenzual, "Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds ," ASM International, (2018).
- [3] M. Haynes William, "Handbook of Chemistry and Physics," 97th Edition, CRC Press, (2016).
- [4] D. E. Gray, "American Institute of Physics Handbook", Mc Graw-Hill, (1972).
- [5] J. Hills, "Ionic Solids at High Temperatures", Elsevier, (1979).
- [6] J. R. Anderson et al., "Handbook of Homogeneous Hydrogenation", Wiley, (2007).
- [7] H. J. Kreuzer "Adsorption of hydrogen and deuterium on palladium," Surf .Sci. 31 (3) (1972) 446.
- [8] Y, Chen, W, Wang, L, Gao, "Electrochemical properties of palladium and palladium alloys", Journal of Materials Science & Technology. 23 (4) (2007) 499504.
- [9] R.F Savinell, L.J Krause, "Electrochemistry for Materials Science", CRC Press, (2010).
- [10] F.A Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John Wiley & Sons, (1988).
- [11] L. E. Levine, "Elastic properties of palladium and platinum from resonant ultrasound spectroscopy", Phys. Rev. B. 61. (2000) 391.
- [12] M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, (1987).
- [13] A. Kevin, W. John, Kaufman, J. Gilbert, "Aluminum Science and Technology", ASM Handbook, 2, ASM International, (1993).
- [14] G. W, Walkiden, R.A.Jarman, "Corrosion of noble Metals", Universite of Manchester, Elsevier B.V, 1 (6) (2010) 3.
- [15] E. K. Rounaghi, F. Karimi, A. Saber Tehrani, "Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Palladium Nanostructures," Analy. Chim. Acta. 1097 (2020) 1.
- [16] https://www.basinc.com/assets/img/products/uploaded/MF-2018_1595509022.png.
- [17] R.F Savinell, L. J Krause, "Palladium Deposition," Modern Electroplating, 5th, ed John.Wiley & Sons. 1 (2010) 319.
- [18] Y. S. Kim, H. J. Lee, "Palladium-Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Catalysts. 8 (9) (2018) 35.
- [19] S. Lee, "Encyclopedia of Chemical Processing," CRC Press, (2005).

Références

- [20] B. Woodward, “Medical Applications of Palladium,” Johnson Matthey Technology Review (2012).
- [21] G. Harry, “Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement,” Cambridge University Press, (2012).
- [22] M. Bouaoud, “Tenue à la corrosion en milieu acide d’un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable,” Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2014).
- [23] A. Godon, “Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique,” T. D, Université de La Rochelle, (2010).
- [24] E. Aidaoui, “L’effet des paramètres d’électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni – Cr électro-déposés,” T.D, Université Mohamed Khider – Biskra,(2020).
- [25] A. Mekkaoui, “Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique,” Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [26] E. Toufik, “ Etude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches, préparées par électrodéposition, ” T.D, Université Mohammed V - Agdal –Rabat, (2007).
- [27] A. Nevers, “ Effets des ultrasons sur l’élaboration de revêtements électrolytiques d’argent et d’argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines,” T.D, Université de Bourgogne Franche-Comté Ecole doctorale Carnot-Pasteur, (2017).
- [28] A. Mekkaoui, “Electrodéposition et Caractérisation des couche mince Nanostructurees a base D’oxydes,” thèse de doctorat, Université mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [29] R. Asseli, “ Synthèse et caractérisation de matériaux à base de NickelRaney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par électrolyse, ”T.D, Université Ferhat Abbas-Setif1, (2020).
- [30] Y. Badé, “ Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage,” M 1610, Technique de l’ingénieur, (2000).

Chapitre II

Techniques et dispositifs expérimentaux

II-1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons d'une part les différentes techniques d'élaboration de nos matériaux d'électrodes Pd/Au, comme la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie ; et ainsi que les méthodes de caractérisation électrochimiques et morphologique. D'autre part, nous décrirons le dispositif expérimental de l'électrodéposition à savoir : la composition du bain électrolytique, les électrodes utilisées et les conditions opératoires utilisés.

II-2 La voltammétrie cyclique

II-2-1 Définition de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe appelée voltampérogramme les pics d'oxydation et de réduction [1].

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II-1.

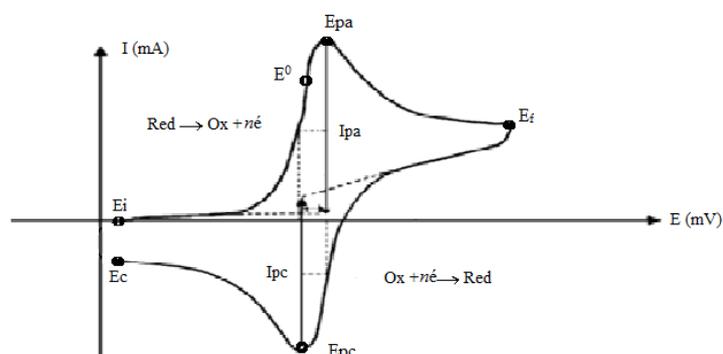


Figure II-1 : Allure générale d'un voltampérogramme [2].

II-2-2 Principe de la voltammétrie cyclique

La voltampèremètre cyclique, plus communément appelée voltammétrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une programmation linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes. Le balayage des potentiel s'effectue de façon cyclique à vitesse constante. Après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques [3].

II-3 La chronoampérométrie

II-3-1 Définition de la chronoampérométrie

La chronoampérométrie 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. Donc c'est une technique potentiostatique pour laquelle le courant est mesuré dans le temps comme la réponse à un potentiel appliqué à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique utilise un montage électrochimique à trois électrodes ; l'électrode auxiliaire n'a alors plus d'importance, il suffit qu'elle ferme le circuit électrochimique sans introduire de limitation cinétique. Des courbes de densité de courant en fonction du temps sont obtenues [4].

II-3-2 Principe de la chronoampérométrie

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas de formation des nouvelles phases sur l'électrode, elle permet de mettre en évidence clairement les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des dépôts ; les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont : le temps et le potentiel de dépôt [5].

Un potentiel constant est imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le courant (ou la charge coulombique) est ensuite enregistré en fonction du temps. Cette technique est facile à mettre en place au laboratoire avec un potentiostat. En particulier,

il faut veiller à ne pas sortir du domaine de stabilité de l'électrode ou du catalyseur moléculaire [5].

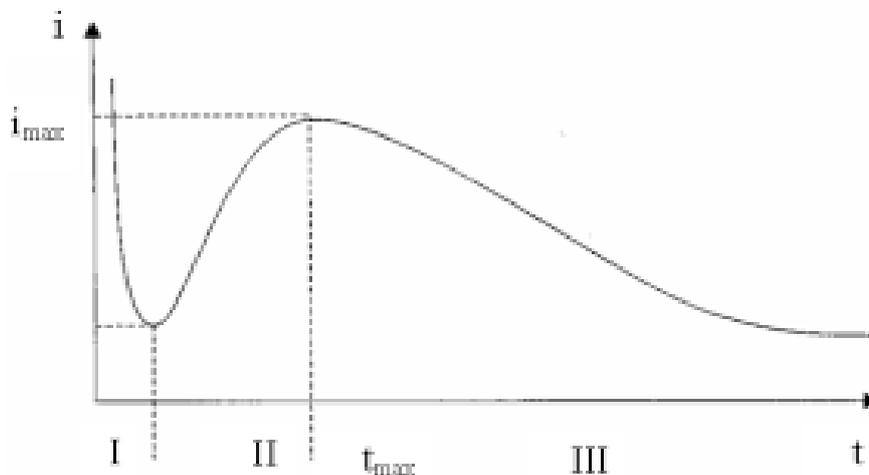


Figure II-2 : Allure générale d'une courbe courant-temps [6].

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur I_{\max} au moment t_{\max} .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

II-4 Méthode de caractérisation morphologique

II-4-1 Microscopie à Force Atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [7]. Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (de 5 à 20 nm) et les atomes de la surface de l'échantillon (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...). Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un

bras de levier ("cantilever"). Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focaliser à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes. La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Le mode de fonctionnement AFM le plus commun est la mesure topographique ou de contact. Dans ce cas précis, la pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces [7].

La figure II-3 décrit le fonctionnement d'un AFM commercial. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur. Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du microlevier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant. Ce dernier mode consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et microlevier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif [8].

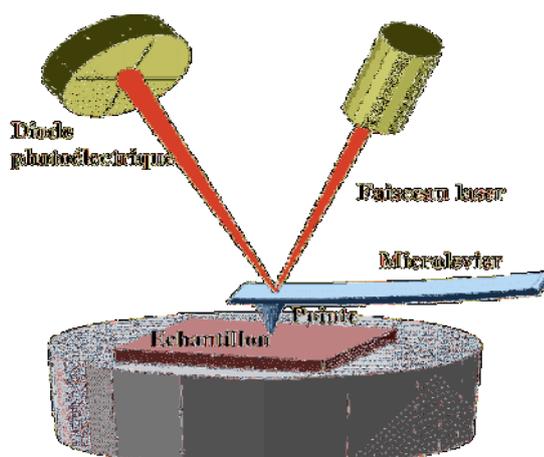


Figure II-3: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

II-5 Dispositifs électrochimiques

II-5-1 La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constituent une cellule électrochimique.

Une cellule électrochimique à trois électrodes est un dispositif utilisé en électrochimie pour effectuer des mesures électrochimiques plus avancées et précises. Contrairement à une cellule à deux électrodes standard, qui comprend une électrode de travail et une contre-électrode, une cellule à trois électrodes comprend une troisième électrode appelée électrode de référence [9].



Figure II-4: Cellule à trois électrodes utilisées au laboratoire.

II-5-2 Les électrodes

Une électrode est tout conducteur métallique relié à un pôle d'un appareil électrique. Les électrodes utilisées dans les cellules électrochimiques peuvent être : des électrodes de mesure, ou indicatrices, des électrodes auxiliaires ou des électrodes de référence.

Tous les appareils électrochimiques possèdent en commun une installation constituée par un électrolyseur avec ou sans séparateur et des électrodes reliées par l'intermédiaire de collecteurs de courant à une alimentation électrique. En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (courant d'échange, surtension d'électrode, courbes intensité-potentiel). Donc pour effectuer une réaction électrochimique donnée, le choix des matériaux d'électrodes est important [10].

II-5-2-1 Electrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible ;

Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages)
 - Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple)
 - Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple. L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.
-
- Les électrodes métalliques

A- Electrode de platine

L'électrode de platine est très fréquemment utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. En solution aqueuse, en absence d'oxygène dissous, l'électrode de platine permet de travailler, suivant le pH, de -1,1 V à +1 V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Elle se recouvre aux potentiels positifs ($E > 1 \text{ V} / \text{ENH}$) d'oxyde de platine qui ne se redissout qu'au-dessous de 0,65 V / ENH. Elle peut, de plus, adsorber de nombreuses substances ce qui entraîne l'existence d'un courant résiduel important et des phénomènes de blocage de surface irréversible. Quelques applications sur les électrodes de platine incluent la détermination du cadmium, des ions argent et du mercure.

B- Electrode d'or

L'électrode d'or présente des propriétés similaires à celle de l'électrode de platine mais est plus inerte aux potentiels positifs et permet d'atteindre des potentiels un peu plus négatifs que ceux atteints par l'électrode de platine. Les électrodes d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique tant pour leur performance électrochimique en analyse organique et inorganique. Plusieurs chercheurs ont montré que l'électrode d'or peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre.

C- Electrodes d'argent

Les électrodes d'argent sont utilisées comme substrat pour l'électrode à film de mercure ou électrodes électroactifs. Ces électrodes possèdent une très bonne sensibilité particulièrement pour le plomb. Parmi les exemples d'application des électrodes d'argent, la détermination de concentrations nanomolaires de plomb et de cadmium dans l'eau de rivière et potable et de concentrations sub-nanomolaires de plomb dans l'eau des rivières et de l'eau potable [11].

- **Electrodes non métalliques**

Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques.

A- Electrodes à pâte de carbone (Graphite)

Les électrodes à pâte de carbone sont souvent utilisées comme capteurs dans le domaine analytique. Elles possèdent un meilleur rapport surface/volume que les gouttes de mercure. Plusieurs auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre.

B- Electrodes de carbone vitreux

Le carbone vitreux est connu comme étant le substrat le mieux adapté à plusieurs utilisations, ce qui se justifie par la supériorité de ce matériau sur les autres types de carbone proposés. Elle est plus utilisée à cause de ses excellentes propriétés mécaniques et électriques, large fenêtre de potentiel, inertie chimique (résistance aux solvants) et une performance reproductible. L'amélioration de la performance analytique de l'électrode de carbone vitreux passe par un traitement de la surface d'électrode (polissage) afin de la rendre plus reproductible et plus active. Parmi les applications des électrodes de carbone vitreux, la détermination de manganèse et le dosage du plomb dans le sang [11].

- **Electrodes organiques**

Les polymères sont des matériaux qui suscitent un très grand intérêt. Leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation font que leurs domaines d'applications se sont considérablement multipliés.

C'est ainsi qu'en 1977, Mac Diarmid, Heeger et Hiramakawa ont découvert l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode mettant ainsi en évidence les propriétés de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. C'est la naissance des polymères conducteurs. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000. Le terme " polymère conducteur " est aujourd'hui devenu un terme générique qui recouvre l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit très élevée ou pas [11].

II-5-2-2 Electrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode au calomel saturé est la plus souvent utilisée. La valeur du potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égale à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) à 25 °C [11].

II-5-2-3 Les Electrodes auxiliaires

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail [11].

II-5-3 Matériels utilisés pour la réalisation de nos expériences

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil EClab SP-300 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat-galvanostat. La cellule électrochimique est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes.

Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

a) Electrode de travail

est un disque en or (Au) de $0,07 \text{ cm}^2$ de surface (3mm de diamètre). Avant chaque manipulation, l'électrode est bien nettoyée par un polissage à l'aide d'une pâte diamantée ($1\mu\text{m}$), ensuite est rincée avec de l'eau distillé et séchée avec du papier joseph.



Figure II-5: Electrode redox à disque d'or utilisé pour l'étude de la cinétique de l'électrodéposition du palladium.

b) Electrode auxiliaire (contre électrode)

Le contre électrode est un fil de platine de diamètre (1mm)



Figure II-6 : Electrode auxiliaire en platine utilisée au laboratoire.

c) Electrode de référence

Est un électrode au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCl).



Figure II-7: Electrode au calomel saturé (ECS) utilisée pendant nos expériences.

d) EC-Lab SP300

C'est un potentiostat-galvanostat composé de deux circuits : le premier composé d'un voltmètre connecté avec une électrode de référence et une électrode de travail pour mesurer le potentiel d'une chaîne électrochimique ; et le second composé d'un ampèremètre connecté

avec une électrode de référence et une électrode auxiliaire pour mesurer l'intensité de courant passée dans la cellule électrochimique.



Figure II-8: EC-Lab SP300 utilisé au laboratoire pour la réalisation de nos dépôt.

II-5-4 Les milieux d'étude

- Le bain d'électrodéposition du palladium est composé comme suit :
 - Chlorure de palladium (PdCl_2) à différentes concentrations : 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-4} M.
 - Chlorure de Potassium (KCl) : 10^{-1} M utilisé comme sel support.
 - Eau bidistillée utilisée comme solvant et pur le nettoyage.
 - Acide chlorhydrique (HCl) utilisé pour l'étude de l'évolution de la réaction de l'hydrogène sur nos matériaux.
- L'étude de la stabilité de l'électrode Pd/Au a été étudiée en milieu aqueux neutre composé de :
 - Chlorure de potassium 10^{-1} M KCl.
- L'activité électrocatalytique des films de palladium déposés sur Au a été étudiée vis-à-vis de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieu acide composé de :
 - Acide sulfurique 1M H_2SO_4

Références

Références

- [1] W. Rakhrou, "Etude et caractérisation des matériaux d'électrodes composites à base d'un semi-conducteur métal ," T.D, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2022).
- [2] https://www.researchgate.net/figure/Allure-generale-de-la-courbe-voltamperometrique-et-ses-grandeurs-caracteristiques-Avec_fig10_336150582
- [3] R. Damiche, "synthese d'une nouvelle generation d'aminophosphonates a base de pyridine substituee et etude de leur activite antioxydante et antimicrobienne ," T.D, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 ,(2017).
- [4] M. Benghernit, "Mise en œuvre de la chronoampérométrie et de la voltamétrie cyclique pour la conception d'une pile à combustible microbienne ," . Mémoire de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2016).
- [5] kihal. R, "Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques ," . Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [6] https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-fonctionnement-dun-microscope-a-force-atomique-AFM-Dapres_fig2_281658395
- [7] A.E Villarga, " Photodissociation de l'eau et photo-réduction de CO₂ assistée par Co-catalyse moléculaire, " T. D, Université de Paris-Saclay, (2016).
- [8] N. Bencherif, "synthese et caracterisation des films de zno pur et dope a l'indium par la technique de spray pyrolyses ultrasonique ," Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2014).
- [9] N. Hakimi , "Matériau d'électrode composite ITO/poly[acide 4-(pyrrol-1-yl : Synthèse, caractérisation et 0 méthyl) benzoïque]-cobalt propriétés magnétiques," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2019).

Références

[10] D. Devilliers, E. Mahé, “Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels,” l’actualité chimique - janvier, (2003).

[11] Rouahna. Y, “croissance et caractérisation des filmsde nickel obtenus par electrodeposition ,” mémoire de Magister, Université de Biskra Mohamed Khadem, 2007.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction

Après avoir examiné les concepts fondamentaux de l'électrodéposition dans le premier chapitre et les diverses méthodes et techniques utilisées pour la préparation et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent, cette section se concentrera sur l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique pour les différents voltampérogrammes obtenus, puis les courbes chronoampérométriques réalisés pour la préparation de nos électrodes.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique des dépôts de palladium et enfin à l'application de nos électrodes pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

III-2 Etude électrochimique

III-2-1 Comportement électrochimique de Pd sur l'électrode d'Or

Comme mentionné précédemment, la voltammétrie implique l'observation des variations de densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Les voltampérogrammes obtenus nous fournissent ainsi des informations sur la plage de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est réalisable.

Pour étudier le comportement électrochimique du palladium sur une électrode en or (Au), nous avons tracé le voltampérogramme cyclique d'une solution de 2×10^{-2} M de chlorure de palladium PdCl_2 contenant $0,1$ M du sel support (KCl), avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s dans le domaine du potentiel entre -0,9 V et 0,6 V/ECS.

Au balayage aller, nous observons une cinétique électrochimique en deux étapes :

- Le premier pic cathodique est apparu à 0,3 V, correspond à la première réaction de réduction des ions de palladium Pd^{2+} aux ions Pd^+ suivant la réaction :



- Le deuxième pic cathodique qui apparaît vers $-0,3$ V, correspond à la deuxième réaction de réduction des ions de palladium Pd^+ au palladium métallique Pd suivant la réaction :

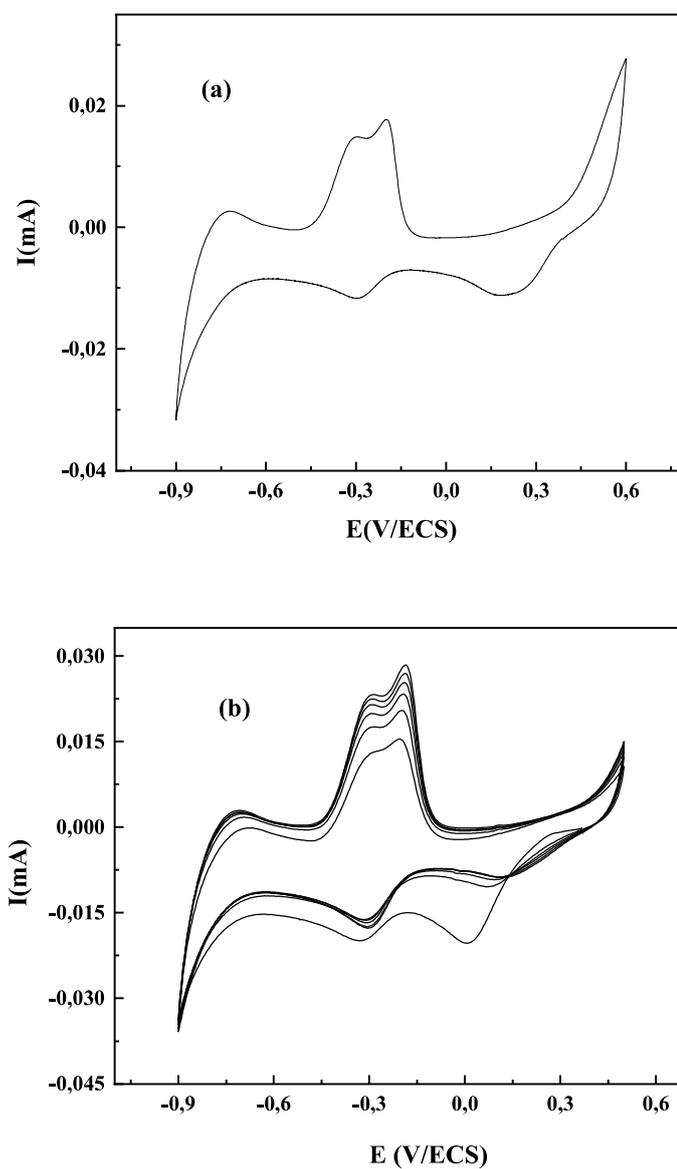


Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 10^{-2} M PdCl_2 + 10^{-1} M KCl sur une électrode d'Or. (a) : 1^{er} cycle et (b) balayage répétitif de 10 cycles.

Au balayage retour, la courbe de polarisation présente deux pics anodiques :

- Le premier pic anodique est apparu à $-0,3V$ correspond à l'oxydation du palladium métallique suivant la réaction :



- Le deuxième pic anodique est apparu à $-0,2V$. Il correspond à l'oxydation des ions de palladium Pd^+ suivant la réaction :



La distance et la position relative des pics cathodiques et anodiques confirment le comportement d'un système irréversible.

Lors des balayages successifs (10 cycles), on remarque sur la figure III-1.b un léger décalage des positions des pics d'oxydo-réduction, avec une diminution de l'intensité des courants de pics cathodiques lors du second cycle ; cela est dû au changement de l'état de surface ; puis une stabilisation lors des cycles qui suivent ce qui confirme la croissance du film de palladium sur l'Or.

Au balayage retour, nous observons une augmentation progressive des intensités de pics anodiques confirmant la continuité de dissolution du palladium déjà déposé à la surface de l'or pendant le balayage aller pour chaque cycle.

III-2-2 Etude de quelques paramètres influant l'électrodéposition

III-2-2-1 Effet du substrat sur l'électrodéposition du palladium

Afin d'évaluer l'influence du substrat sur l'électrodéposition du palladium, nous avons mené une étude en utilisant la technique de la voltammétrie cyclique sur différentes électrodes de travail, à savoir : l'or, le platine et le carbone vitreux. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure III-2.

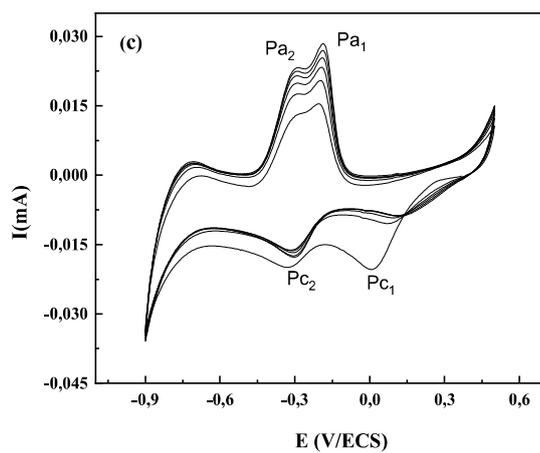
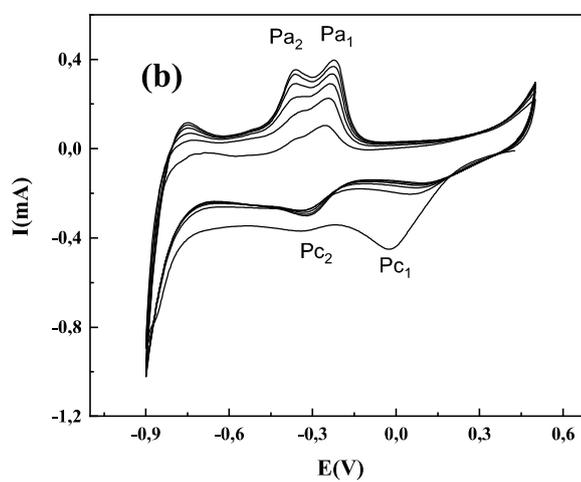
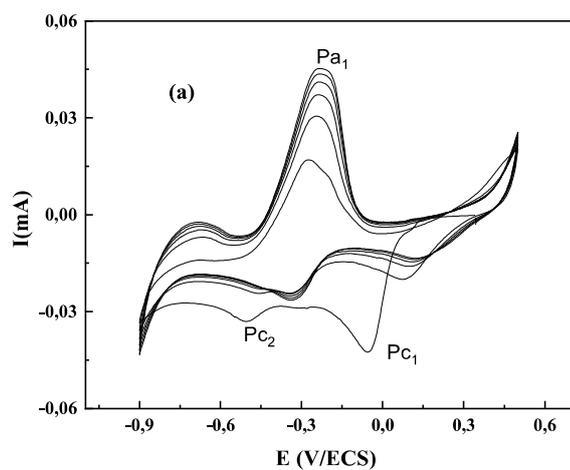


Figure III-2 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de 10^{-2} M PdCl_2 + 10^{-1} M KCl sur différentes électrodes de travail : (a) carbone vitreux, (b) platine et (c) or.

Tableau III -1 : Tableau de comparaison entre les courbes des effets de substrat

	Pt		CV		Au	
	E(V/ECS)	I(mA)	E(V/ECS)	I(mA)	E(V/ECS)	I(mA)
Pc1	-0,03	-0,45	-0,06	-0,04	0,01	-0,02
Pc2	-0,33	-0,36	-0,50	-0,03	-0,33	-0,01
Pa1	-0,22	0,39	-0,26	0,02	-0,19	0,03
Pa2	-0,36	0,35	///	///	-0,29	0,02

D'après la figure III-2 et le tableau III-1, la comparaison entre les trois électrodes a montré que le carbone vitreux donne deux pics de réduction mais un seul pic intense d'oxydation, par contre sur le platine, on observe deux pics de réduction et deux pics d'oxydation du palladium avec un dégagement d'hydrogène plus important que sur le CV et l'Au. On note aussi que la surtension de dégagement d'hydrogène sur l'électrode de l'or est la plus faible par rapport aux deux autres. Donc, on peut conclure que l'or est l'électrode qui donne un meilleur comportement vis-à-vis de la cinétique d'électrodéposition du palladium et elle sera choisie pour la suite de notre étude.

III-2-2-2 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du palladium sur l'électrode en or, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 5, 10, 25, 50, 100 et 150 mV/s.

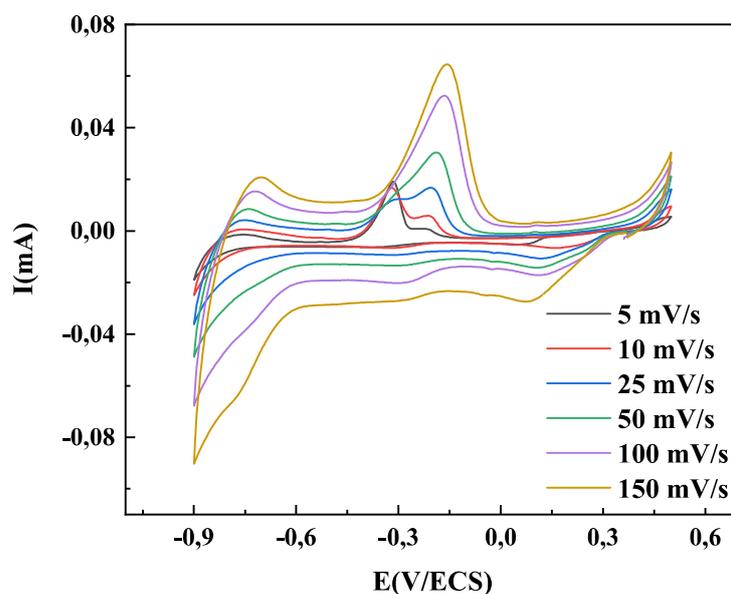


Figure III-3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III-3. Il est clair que l'ensemble des courbes est caractérisé par des pics d'oxydo-réduction caractéristiques du palladium dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage quelque soit le pic de déposition ou bien de dissolution.

III-2-2-2-a Etude de la cinétique de palladium

Les valeurs des différents potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) ainsi que celles des courants de pics cathodiques i_{pc} sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.

Vitesse de balayage (mV/s)	$-i_p$ (mA)	$i_p/v^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}
5	0,0055	2,24
10	0,0062	3,16
25	0,0106	5
50	0,0142	7,07
100	0,0183	10
150	0,0282	12,25

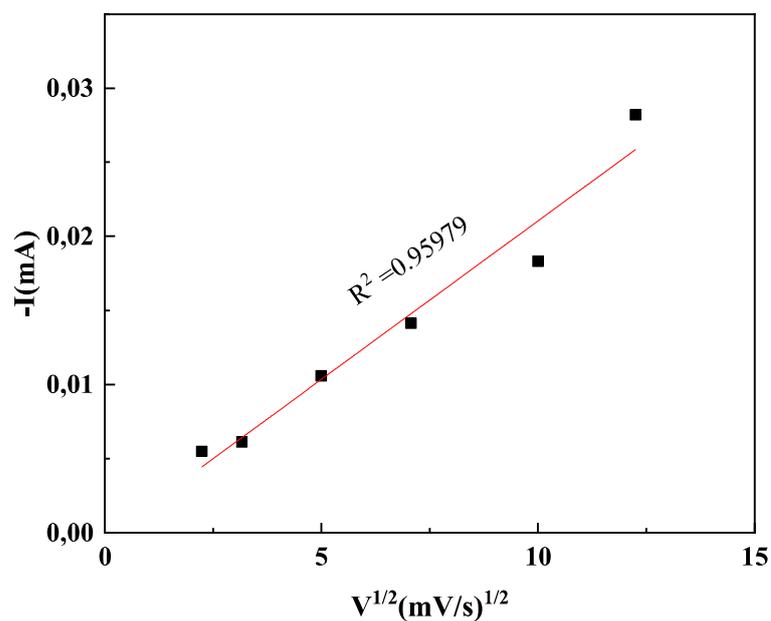


Figure III-4 : Variation de l'intensité en fonction de la racine carrée de v.

La figure III-4 montre l'évolution de l'intensité du pic cathodique de palladium en fonction de racines carrées des vitesses de balayage. Il est clair que le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, indiquant un régime purement diffusionnel.

III-2-2-3 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du Pd

Pour voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du palladium sur l'électrode d'or, nous avons préparé trois solutions de différentes concentrations (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-4} mol/L), puis nous avons tracé les voltammogrammes cycliques correspondants. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure suivante :

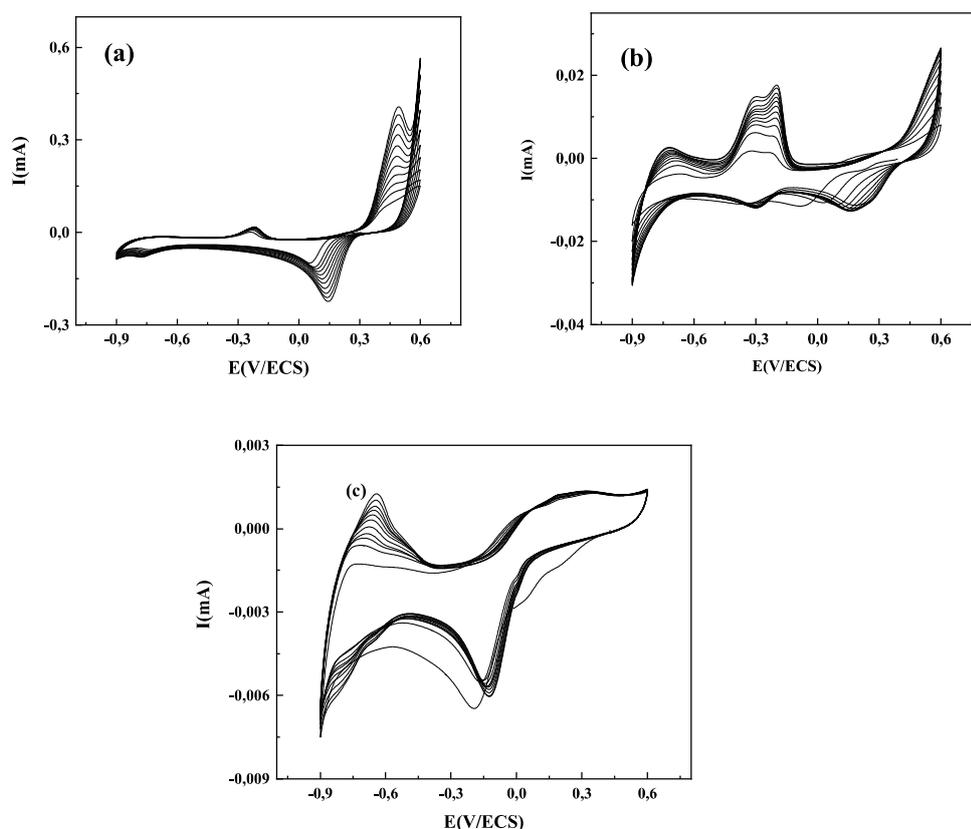


Figure III-5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du palladium : (a) 10^{-4} M, (b) 10^{-2} M, (c) 10^{-1} M.

D'après cette dernière figure, il est clair que la concentration influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition du palladium. En effet, la diminution de la concentration de Pd^{2+} (10^{-4} M) dans la solution de déposition conduit à la formation des deux pics cathodiques aux valeurs respectives 0,15 et -0,8 V/ECS avec un intervalle de potentiel plus élevé entre les deux pics de réduction, par rapport au cas de la concentration de 10^{-2} M

(figure III-5b) où les pics de réduction sont proches ; ce qui conduit à une cinétique de dépôt du palladium plus lente dans le premier cas.

À l'exception dans le dernier cas (figure III-5 c), l'augmentation de la concentration (10^{-1} M) de la solution de dépôt cause la disparition du deuxième pic cathodique. De même, les deux pics anodiques ont disparu ; ce qui veut dire que le processus de dépôt irréversible se fait en une seule étape. Cela est peut-être la conséquence de l'accès plus facile aux ions Pd^{2+} au niveau de l'interface électrode/électrolyte, ce qui accélère le taux de réaction électrochimique et empêche l'apparition du second pic cathodique.

Il est important de noter qu'une concentration assez grande en ions Pd^{2+} peut encombrer la solution et avoir un impact négatif sur la cinétique de dépôt.

III-2-3 Etude par Chronoampérométrie

Après avoir fixé les conditions du dépôt de Pd à travers l'étude voltampérométrique décrite précédemment, nous avons par la suite élaboré plusieurs échantillons Pd/Au à différents potentiels cathodiques dans une solution de 10^{-2} M PdCl_2 .

L'objectif recherché à travers cette étude consiste à mettre au point l'effet du potentiel imposé sur l'électrodéposition du palladium sur l'électrode de travail (Au).

Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques à différentes valeurs cathodiques sur un substrat en or, le temps de dépôt est fixé à 90 s. Les différents chronoampérogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure III-6.

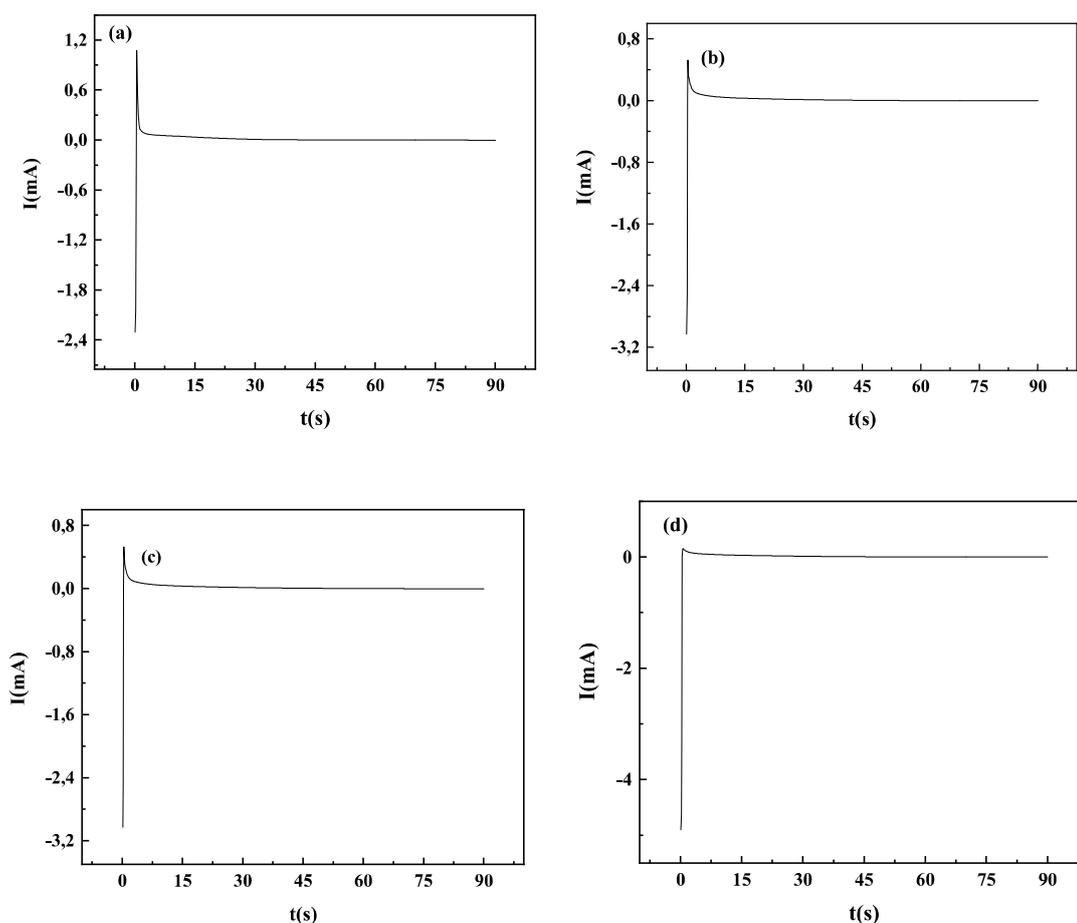


Figure III-6 : Chronoampérommes d'électrodéposition du palladium sur Au à différents potentiels appliqués : (a) $E=-0.1$, (b) $E=-0.2$, (c) $E=-0.4$ et (d) $E=-0.6$ V/ECS.

D'après les courbes de variation courant-temps de palladium sur l'or (figure III-6), on constate que les courbes obtenues ont toutes la même allure. On observe sur l'ensemble des chronoampérommes que le courant commence par une valeur cathodique très intense (un pic de courant capacitif) qui correspond à la charge de la double couche, puis croît et atteint un maximum. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (la germination et la croissance des grains de Pd sur la surface du substrat d'or). A partir de là, on remarque une diminution de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Il est à noter que le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase.

On constate également que l'intensité de courant du dépôt de Pd augmente d'avantage lorsque le potentiel tend vers des valeurs moins cathodiques (-0,1 et -0,2 V/ECS). Cette évolution est signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt à ces valeurs. Ce qui signifie par conséquent une élévation considérable de la quantité de Pd déposée.

III-3 Caractérisation de l'électrode élaborée

III-3-1 Dissolution du Pd après sa formation sur Au

Pour avoir une idée sur la quantité de palladium déposé à potentiel constant ; c'est à dire la couche formée sur l'électrode de l'or, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique pour faire la dissolution complète de la couche formée précédemment dans un bain électrolytique qui contient 0.1 M de HCl à la température a 25 C°.

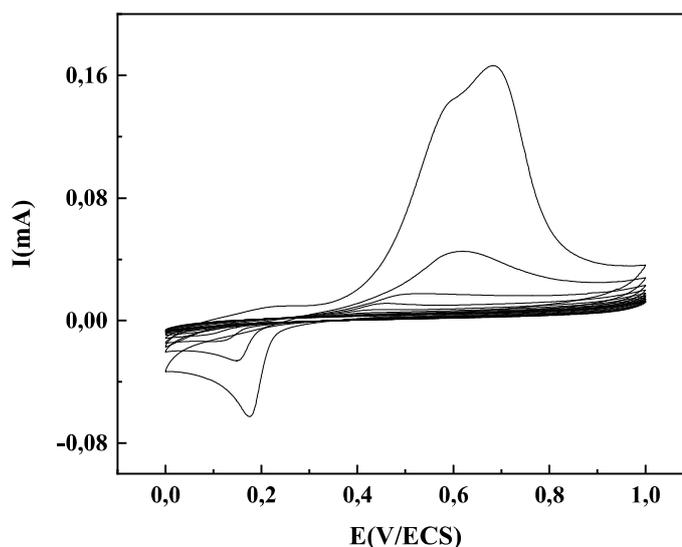


Figure III-7 : Dissolution du palladium déposé sur l'or dans une solution de 10^{-1} M KCl.

D'après la courbe de dissolution du revêtement du Pd déposé sur l'or (figure III-7), on remarque qu'il y a un seul pic anodique autour de 0.6 V/ECS qui correspond à l'oxydation (dissolution) du palladium formé à la surface de Au. Au balayage retour, on observe un seul pic cathodique au tour de 0.2 V lié à la réduction des ions qui tombent en solution lors de l'oxydation.

Lors des balayages successifs, on note qu'il y a une diminution des intensités de courants anodiques et cathodiques avec le nombre de cycles. En effet, dans le premier cycle $I_a = 0,16$

mA, après il est diminué dans les cycles qui suivent jusqu'à 0 mA aux derniers cycles. ce qui confirme qu'il y a une dissolution total du palladium de la surface de l'or.

III-3-2 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique AFM

III-3-2-a Effet du substrat sur la morphologie

L'observation de l'état de surface des dépôts de palladium a été effectuée au microscope à force atomique (AFM). L'étude de l'effet du substrat sur la morphologie du palladium a été réalisée sur deux substrats : l'argent et l'or (figure III-8).

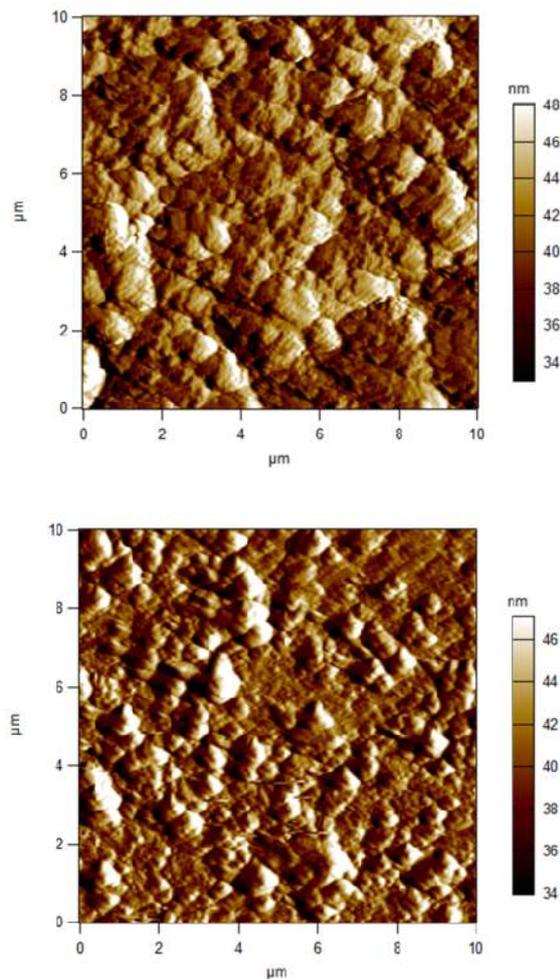


Figure III-8 : Images AFM en 2D du palladium électrodéposé sur des substrats en Argent et en or.

Nous observons sur ces images de type 2D que les deux dépôts possèdent une morphologie assez similaire. En effet, le dépôt de Pd/Ag est presque homogène et couvre toute la surface de l'argent avec une forme presque nodulaire rugueuse. Pour le dépôt Pd/Au,

on remarque aussi une surface homogène avec une morphologie qui adapte une forme nodulaire. La différence majeure entre ces deux images AFM est que des grains du dépôt de Pd/Au sont de taille plus petite que ceux du Pd/Ag.

III-3-2-b Effet de la méthode d'électrodéposition sur la morphologie du palladium

Nous avons réalisé deux dépôts par deux techniques différentes : la voltammétrie cyclique (10 cycles de balayage à une vitesse de balayage de 50 mV/s) et la méthode potentiostatique à $E = -0,2$ V et $t = 30$ s. Les deux échantillons ont été examinés par AFM.

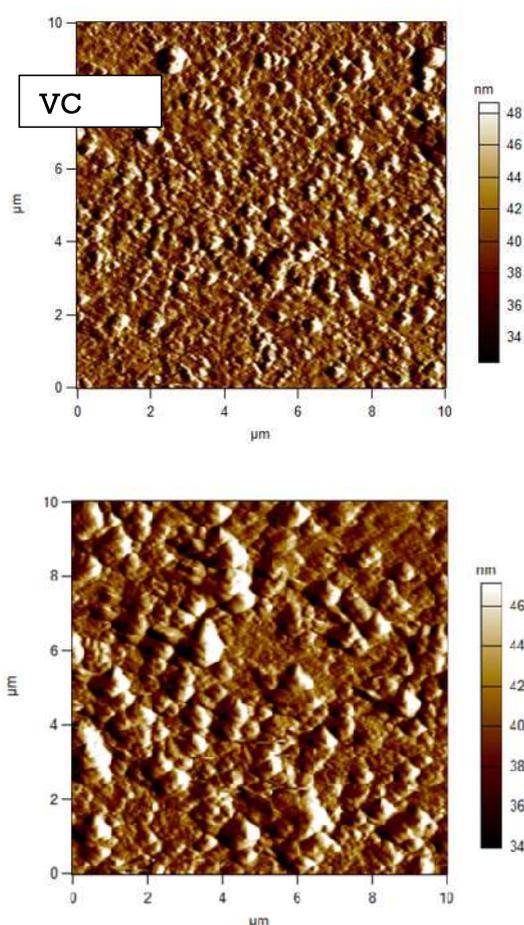


Figure III-9 : Images AFM en 2D des dépôts Pd/Au réalisés par la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Nous observons sur ces images de type 2D (la figure III-9,) que le dépôt de Pd/Au réalisé par la voltammétrie cyclique est presque homogène et couvre toute la surface de l'or avec une forme presque nodulaire. Par contre, pour le dépôt préparé par la méthode

potenstiosatique, on remarque une morphologie qui adapte une forme nodulaire. La différence majeure entre ces deux images AFM de type 2D et que la taille des grains dans la voltammétrie cyclique sont plus petits que dans la potentiostatique.

III-4 Application de l'électrode élaborée sur l'évolution de la réaction d'hydrogène HER

L'électrode Pd/Au élaborée précédemment a été testée pour une application vis-à-vis du dégagement d'hydrogène en milieu fortement acide. Notre objectif global dans la section suivante est d'étudier l'effet de différents paramètres sur l'insertion d'hydrogène dans le Pd.

La Figure III.10 montre le voltammogramme cyclique obtenu sur l'électrode élaborée Pd/Au à $v = 50 \text{ mV/s}$ entre 0 V et -1 V/ECS dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$ à $\text{pH}=1$.

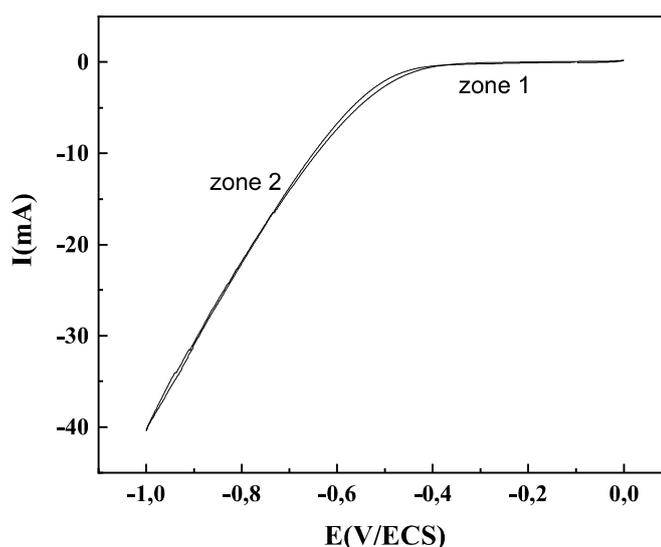
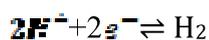


Figure III-10 : Test d'application de l'électrode Pd/Au pour la réaction de l'évolution d'hydrogène HER.

Sur la figure III-10, on remarque deux zones :

➤ Zone (01) : entre 0 V jusqu'à $-0,5 \text{ V}$, aucune réaction électrochimique n'est observée par ce que le courant est nul $I=0 \text{ mA}$.

➤ Zone (02) : entre $-0,5 \text{ V}$ jusqu'à $-1,0 \text{ V}$, un courant cathodique très intense est observé. Ce courant faradique correspond au phénomène de dégagement d'hydrogène où le début de dégagement commence à environ $-0,5 \text{ V/ECS}$



III-4-1 Effet de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réaction de l'évolution d'hydrogène (HER), nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 5, 10, 25 et 50 mV/s.

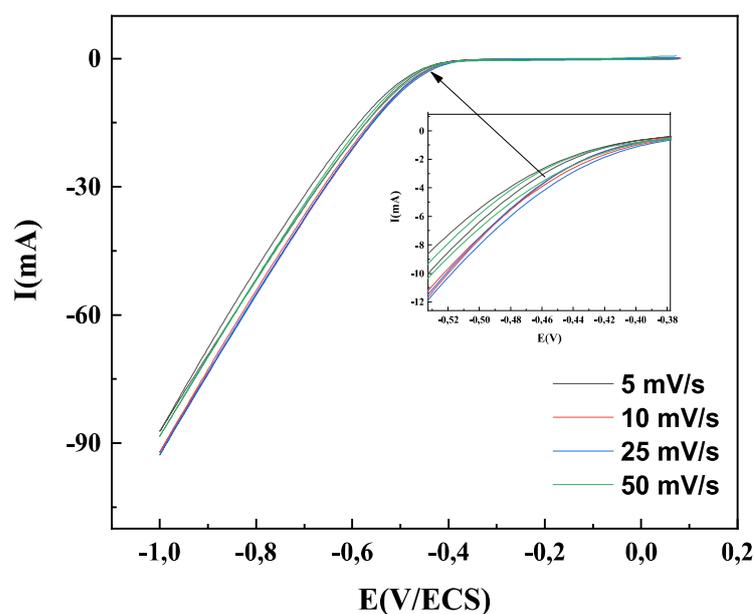


Figure III-11 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur Pd/Au dans H_2SO_4 à différentes vitesses de balayage (v).

Tableau III-3 : Tableau de comparaison entre le potentiel au début de réaction et le courant à la fin de la réaction d'hydrogène.

Vitesse (V/s)	Potentiel au début de la réaction (V/ECS)	Courant à la fin de la réaction (mA)
5	-0,46	-87,26
10	-0,44	-92,09
25	-0,44	-92,77
50	-0,45	-88,55

D'après la figure III-11 et le tableau III-3, on peut dire qu'il n'y a pas d'influence remarquable de la vitesse de balayage sur la réaction de dégagement d'hydrogène, soit au début de la réaction ou à la fin.

III-4-2 Test de stabilité du HER

Pour tester l'effet de stabilité de notre électrode de type Pd/Au vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène, nous avons utilisé la chronoampérométrie dans un bain électrolytique de 1M de H_2SO_4 a pH=1. La température pour faire le test de stabilité de HER est fixée à $25C^\circ$ et le potentiel cathodique appliqué est fixé à -0,5 V.

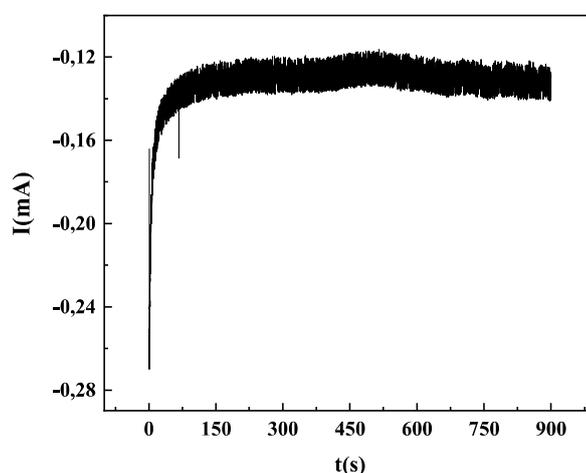


Figure III-12 : Test de stabilité de l'électrode Pd/Au à la réaction HER.

D'après cette figure, on remarque que notre électrode Pd/Au suit un comportement que nous pourrions considérer comme classique : au bout d'un certain temps, 80 s dans notre cas, le courant se stabilise vers - 0,12 mA et reste constante pendant la période prolongée à 900 s où la réaction de dégagement d'hydrogène s'effectue continuellement. En effet, ce test indique une bonne stabilité de notre électrode dans ce milieu d'étude et elle peut servir comme cathode aux piles à hydrogène.

III-4-3 Effet du temps d'électrodéposition du palladium sur HER

Des électrodes Pd/Au ont été élaborées à différentes durées d'électrodéposition du palladium sur Au ; puis elles ont été testées vis-à-vis de la réaction du dégagement de l'hydrogène en milieu acide. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure III-13.

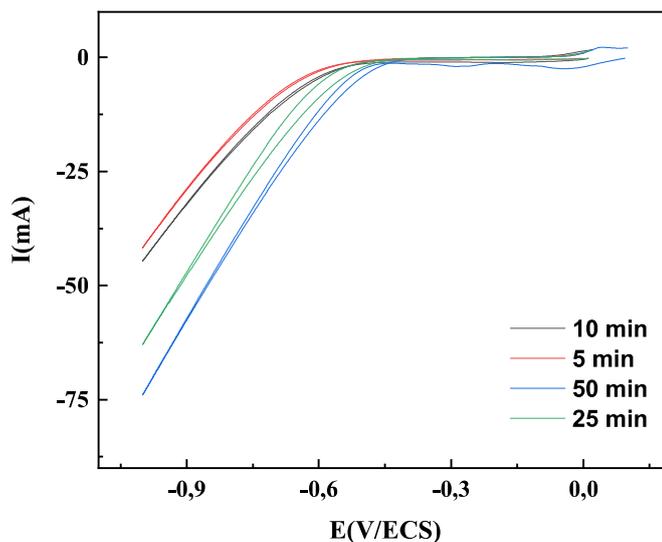


Figure III-13 : voltammétrie cyclique hors de l'effet de dégagement de l'hydrogène sur le temps de déposition du Pd/Au obtenu dans une solution qui contient 1M de H_2SO_4 à $v=50$ Mv/s.

D'après la figure III-13, on remarque qu'avec l'augmentation du temps d'électrodéposition du palladium, l'évolution de la réaction d'hydrogène augmente et que le point de départ (potentiel) de la réaction diffère d'une électrode à l'autre. Par exemple, l'échantillon préparé à 5min de dépôt, le potentiel la réaction commence à -0.6 V/ECS, alors que l'électrode préparée à 25 min, le potentiel est plus positif ($-0,5$ V/ECS).

Donc, l'augmentation du temps d'électrodéposition du palladium peut affecter les performances catalytiques de l'électrode dans la réaction HER. Un temps plus élevé peut conduire à une croissance plus épaisse de la couche de Pd sur l'électrode. Cela peut augmenter la surface active de l'électrode Pd/Au, ce qui pourrait favoriser une meilleure réactivité vis-à-vis de la réaction HER.

III-4-4 Effet de substrat sur HER

Afin de comparer l'effet catalytique de notre électrode avec d'autres matériaux utilisés dans la littérature, l'évolution de la réaction d'hydrogène a été étudiée sur différents substrats tels que : le carbone vitreux, l'or, le platine et Pd/Au. La figure III.14 montre les résultats obtenus.

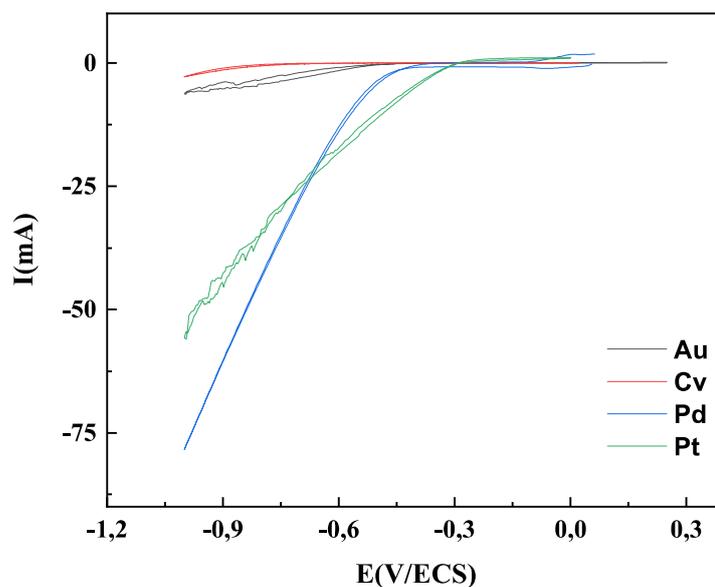


Figure III 14: Courbes de comparaison entre les matériaux (Pt, Au, CV et Pd/Au) vis-à-vis de HER.

Il est clair sur cette que les différents substrats utilisés présentent une activité catalytique variable pour la réaction HER. Par exemple, le platine (Pt) est le meilleur catalyseur pour HER en raison de sa capacité à adsorber les espèces réactives et à faciliter les réactions électrochimiques à son interface. Les autres substrats, tels que le carbone vitreux et l'or présentent une activité catalytique élevée très faible en comparaison avec le platine. On constate également que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique comparable avec le platine. En effet, la surtension de dégagement d'hydrogène sur Pd/Au (-0,5 V) est plus rapide et intense que sur CV et Au.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les catalyseurs à base de palladium sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment la catalyse homogène et hétérogène, la chimie fine, la synthèse de produits pharmaceutiques, la chimie organique, la dégradation des polluants, et la production d'hydrogène. Cependant, il est important de noter que le palladium est un métal coûteux, ce qui peut limiter son utilisation à grande échelle dans certaines applications. Des efforts de recherche continus visent à développer des catalyseurs à base de palladium plus économiques et à améliorer encore leurs performances catalytiques. L'électrodéposition en couches fines du palladium sur d'autres substrats est l'une des solutions pour remplacer les matériaux catalytiques chers tels que, le platine, l'or ou le palladium massif. Ainsi ce travail s'est d'abord attaché à une description du comportement électrochimique du palladium en solution aqueuse sur un substrat en or. Ensuite, une étude de quelques paramètres influant l'électrodéposition du palladium sur l'or a été effectuée pour comprendre et optimiser les conditions d'élaboration de l'électrode Pd/Au et son application vis-à-vis de la réaction HER (réaction d'évolution de l'hydrogène).

Parmi les paramètres étudiés, il a été déterminé que la concentration du Pd, le potentiel de dépôt et la vitesse de balayage appliquée par voltammétrie cyclique avaient tous effets profonds sur la cinétique de l'électrodéposition du palladium sur la surface de l'or.

En effet, en utilisant la voltammétrie cyclique, nous avons trouvé que la concentration de la solution PdCl₂ a une influence directe sur le mécanisme et la cinétique de déposition du palladium. Pour les concentrations de Pd²⁺ faibles, (10⁻⁴ et 10⁻² M) donnent une cinétique d'électrodéposition du métal (Pd) en deux étapes contrôlées par la diffusion. Alors que pour les concentrations élevées comme 10⁻¹ M, le processus de déposition devient irréversible (pas de pics d'oxydation dans le balayage retour) et qui se fait en une seule étape.

L'application des potentiels cathodiques pour l'électrodéposition du Pd par chronoampérométrie suit le comportement décrit par la loi de Cottrell. Nous avons constaté que l'intensité du courant du dépôt de Pd augmente d'avantage lorsque le potentiel tend vers des valeurs moins cathodiques (-0,1 et -0,2 V/ECS), ce qui signifie par conséquent une élévation considérable de la quantité de Pd déposée.

Conclusion générale

Les observations en 2D par AFM de la morphologie des dépôts réalisés avec deux techniques différentes à savoir : la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ont donné des surfaces couvertes par les microparticules de Pd de façon homogène avec des formes nodulaires.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons testé l'électrode Pd/Au élaboré à potentiel constant vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas d'influence de la vitesse de balayage sur la cinétique la réaction de dégagement d'hydrogène.

Le test de stabilité de l'électrode Pd/Au dans un bain électrolytique de 1M de H₂SO₄ à pH=1 a révélé une bonne stabilité de notre électrode dans ce milieu d'étude. Nous avons trouvé également que le temps d'électrodéposition du palladium peut affecter les performances catalytiques de l'électrode dans la réaction HER. Un temps plus élevé peut conduire à une croissance plus épaisse de la couche de Pd sur l'électrode ce qui favorise une meilleure réactivité vis-à-vis de la réaction HER.

Enfin, l'étude de l'effet du substrat sur HER a montré que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique meilleure que le carbone vitreux et l'or.

Les résultats obtenus au cours de ce mémoire et les conditions que l'on a pu en tirer sont loin de mettre un point final à cette étude. Il y a encore beaucoup de zones d'ombre qui justifient une poursuite de ce travail pour qu'on puisse conclure que notre électrode peut servir comme cathode aux piles à hydrogène.

Résumé :

Ce travail est axé sur l'étude de quelques paramètres influant la cinétique et le mécanisme d'électrodéposition du Pd métallique sur un substrat en or à partir d'une solution aqueuse en PdCl₂ contenant un sel support de chlorure de potassium. L'électrodéposition a été étudiée par voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). Ainsi, la méthode du potentiel constant a été utilisée pour l'élaboration de nos électrodes modifiées Pd/Au en faisant varier les potentiels et les temps. Le matériau obtenu a été caractérisé électrochimiquement et morphologiquement à l'aide d'une microscopie à force atomique (AFM). Et dans une deuxième partie de ce travail, une application vis-à-vis de la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) a été testée et les résultats ont montré que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique meilleure que le carbone vitreux et l'or.

Mots clés : Electrodeposition, palladium, or, HER, voltammétrie cyclique.

Abstract:

This work focuses on studying several parameters that influence the kinetics and mechanism of Pd electrodeposition on a gold substrate from an aqueous solution of PdCl₂ containing a supporting salt of potassium chloride. The electrodeposition was investigated using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The constant potential method was employed to fabricate our modified Pd/Au electrodes by varying the potentials and durations. The resulting material was characterized electrochemically and morphologically using atomic force microscopy (AFM). In the second part of this work, an application related to the hydrogen evolution reaction (HER) was tested, and the results demonstrated that our Pd/Au electrode exhibited better catalytic performance compared to glassy carbon and gold.

Key words: electrodeposition, palladium, gold, HER, cyclic voltammetry.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة بعض العوامل المؤثرة على حركية وآلية الترسيب الكهربائي للـ Pd المعدني على ركيزة ذهبية من محلول مائي من PdCl₂ يحتوي على ملح داعم من كلوريد البوتاسيوم. تمت دراسة الترسيب الكهربائي عن طريق قياس الجهد الدوري (VC) والقياس الزمني (CA). وبالتالي، تم استخدام طريقة الجهد الثابت لتطوير أقطاب Pd / Au المعدلة من خلال تغيير الإمكانات والأوقات. تم وصف المادة التي تم الحصول عليها كهربائياً وصرفياً باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM). وفي الجزء الثاني من هذا العمل، تم اختبار تطبيق تجاه تفاعل تطور الهيدروجين (HER) وأظهرت النتائج أن قطب Pd / Au يعطي تأثيراً تحفيزياً أفضل من الكربون الزجاجي والذهب.

كلمات مفتاحية: الترسيب الكهربائي، البلاتيوم، الذهب، HER، قياس الفولتميتر الدوري.

Liste Des Abréviations

Pd : palladium métallique

Pd⁺¹ : Palladium ionique monovalent

Pd²⁺ : Palladium ionique bivalent

Au : l'or

Pt : Platine

Cv : carbone vetreux

PH : potentiel d'hydrogène

Cv : voltammétrie cyclique

Ça : La chronoampérométrie

ECS : électrode au calomel saturé

KCl : chlorure de potassium

Ipa: courants du pic anodique

Ipc : courants du pic cathodique

AFM : la microscopie à force atomique

t : temps (s)

i : densité du courant (A.cm⁻²)

C : concentration des ions métalliques

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le Dieu notre créateur pour la réalisation de ce travail qui était en collaboration entre le Laboratoire LCCNSC de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et l'Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj. Nous tenons à remercier également l'équipe du laboratoire de l'université de Sétif pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.

Ce travail ne serait pas riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Madame IMENE CHIKOUCHE, nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous remercions aussi notre co-directeur de mémoire Monsieur KHELLADI MOUHAMED REDHA pour le fait d'avoir accepté de co-diriger ce travail. Ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout au long de ce projet de mémoire nous ont été d'une aide très précieuse.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

En fin de compte, Nous voudrions exprimer nos sincères remerciements, nos dévouements à notre université, « l'Université Mohammed El-Bachir El- Ibrahimi », qui nous a embrassé pendant ces cinq années, tous les enseignants ainsi que tout le personnel du Département Sciences de la Matière .

Dédicace

Je dédie mon succès à mes parents, vous méritez d'être fier de moi et pour garder vos têtes hautes, Quoi que je dise, je ne peux pas exprimer ce qu'il ya dans mon cœur de sentiments.

Cher père, j'écris cette dédicace et les larmes aux yeux, mon précieux offre du Dieu qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect. Je suis là grâce à toi et pour toi je ferai toujours de mon mieux pour te rendre fier de moi merci pour ton soutien, affection, tes encouragements et la confiance que tu m'a accordée, sans ta présence je n'existerai pas en premier lieu

Ma mère, l'ange de ma vie, quand j'ai abandonné, elle était ma force et mon soutien, tu es la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui a veillé sur ma réussite et m'a donné tout son amour pour reprendre mes études. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager. Sans toi je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui, merci maman.

A mes deux sœurs Oumaima et Amina, elles sont mes saveurs de vie, je n'oublierais jamais votre soutien et vos paroles et vous êtes toujours à mes côtés. Je vous aime.

A mes deux frères, le grand Mouhamed mon ami et mon bras, tu as toujours été une source de positivité pour moi, et Abderrahmane le trublion de la maison, tu es tout ce que j'ai et que j'aime, et sans oublier mon petit bébé d'amour djawed notre fruit de maison.

A ma grande mère paternelle, qui j'aime trop, tu m'as aidé et grâce à tes prières, j'ai pu réussir, Que Dieu le tout puissant soit à tes côtés et vous accorde une meilleure santé, aussi A ma grand-mère maternelle longue vie à vous.

A ma chère tante Akila la plus forte femme du monde et mes cousine Anfal et Alaa, et Atous mes oncles et mes tantes je vous souhaite de réussir ainsi qu'à vos enfants.

A mes meilleure amies Roumaïssa, Nariman, Rima et Aya. Sans oublier mon binôme Hadjer pour ton soutien moral, ta patience et ta compréhension tout au long de ce projet.

A tous ceux qui sont chers et que j'ai omis de citer

MENASRIA. R

Dédicace

Je dédie cet évènement marqué dans ma vie à l'âme de mon plus fort repère un être unique et magnifique le meilleur des pères, ton départ m'a appris à rester forte et que la vie à l'amour s'abreuve ton amour pour moi est une force que tu m'a laissé en héritage cette réussite a cause et toi papa.

*A ma mère pour son immense amour, sa tendresse éternelle et ses sacrifices. Ta patience ma toujours laissé forte pour te rendre fière.
Soit toujours patiente maman et je t'aime*

A ma source de joie de bonheur et le meilleur des maris Houcem a mon frère ma main droite et mon soutien dans la vie Mohamed, à mes deux lumineuses et magnifiques sœurs Dalila et Amira.

A mes deux beaux freres Eddy et Khalil.

*A ma grand- mère nana Aicha a ma tante Mounia et son mari Redha.
A ma belle famille mes beaux parents Smati et Sonia, mes belles sœurs Wahiba, Ahlem et Amina à mes beaux frères Hichem, Nouredin et Abdeljalil.*

A la joie de notre maison Dina Dayna et Cidra

A mes chères amies Narimene ,Roumaissa, Rima et Aya

Sans oublier mon binôme et ma chère amie Rim de son amitié au cours de ces année universitaire.

DJAOUT. H

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références	3

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1 Introduction.....	4
I-2 Généralité sur le Palladium.....	4
I-2-1 Définition du palladium.....	4
I-2-2 Quelques propriétés du palladium	5
I-2-2-a Propriétés physique	5
I-2-2-b Propriétés électrochimique.....	5
I-2-2-c Propriétés mécanique	6
I-2-3 Diagramme de Pourbaix du Palladium	6
I-2-4 Utilisations et applications du palladium	7
I-3 L'électrodéposition	8
I-3-1 Définition de l'électrodéposition.....	8
I.3.2 Principe de l'électrodéposition.....	10
I-3-3 Mécanisme d'électrodéposition.....	11
I-3-3-1 Transfert de masse	11
I-3-3-1-a Migration	11
I-3-3-1-b Diffusion	12
I-3-3-1-c Convection	12
I-3-3-2 Transfert de charge.....	12
I-3-4 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	13

I-3-4-a Le pH.....	13
I-3-4-b La nature du substrat	14
I-3-4-c La concentration.....	14
I-4 Applications du palladium.....	14
I-4-1 Application des électrodes de palladium pour la production de l'hydrogène.....	15
Références.....	16

Chapitre II: Techniques et dispositifs expérimentaux

II-1 Introduction	18
II-2 La voltammétrie cyclique	18
II-2-1 Définition de la voltammétrie cyclique.....	18
II-2-2 Principe de la voltammétrie cyclique.....	19
II-3 La chronoampérométrie.....	19
II-3-1 Définition de la chronoampérométrie	19
II-3-2 Principe de la chronoampérométrie	19
II-4 Méthode de caractérisation morphologique	20
II-4-1 Microscopie à Force Atomique AFM	20
II-5 Dispositifs électrochimiques	22
II-5-1 La cellule électrochimique	22
II-5-2 Les électrodes.....	23
II-5-2-1 Electrode de travail	23
II-5-2-2 Electrode de référence	26
II-5-2-3 Les Electrodes auxiliaires	26
II-5-3 Matériels utilisés pour la réalisation de nos expériences	27
II-5-4 Les milieux d'étude	29
Références	31

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1 Introduction	33
III-2 Etude électrochimique	33
III-2-1 Comportement électrochimique de Pd sur l'électrode d'Or	33
III-2-2 Etude de quelques paramètres influant l'électrodéposition	35
III-2-2-1 Effet du substrat sur l'électrodéposition du palladium.....	35
III-2-2-2 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.....	37
III-2-2-2-a Etude de la cinétique de palladium.....	38
III-2-2-3 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du Pd.....	40
III-2-3 Etude par Chronoampérométrie.....	41
III-3 Caractérisation de l'électrode élaborée	43
III-3-1 Dissolution du Pd après sa formation sur Au	43
III-3-2 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique AFM.....	44
III-3-2-a Effet du substrat sur la morphologie.....	44
III-3-2-b Effet de la méthode d'électrodéposition sur la morphologie du palladium.....	45
III-4 Application de l'électrode élaborée sur l'évolution de la réaction d'hydrogène HER	46
III-4-1 Effet de la vitesse de balayage.....	47
III-4-2 Test de stabilité du HER.....	48
III-4-3 Effet du temps d'électrodéposition du palladium sur HER.....	48
III-4-4 Effet de substrat sur HER	49
Conclusion générale	51
Résumé	

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du palladium dans une solution aqueuse PdCl ₂ de concentration 10 ⁻⁵ M.....	7
Figure I-2 : Electrode redox en palladium	7
Figure I-3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	9
Figure I-4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	10
Figure I- 5 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant	11
Figure I- 6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition.....	13
Figure II-1 : Allure générale d'un voltampérogramme	18
Figure II-2 : Allure générale d'une courbe courant-temps	20
Figure II-3 : Principe de fonctionnement d'un microscope aforce atomique	22
Figure II-4 : Cellule à trois électrodes utilisée au laboratoire.	23
Figure II-5:Electrode redox à disque d'or utilisé pour l'étude de la cinétique de l'électrodéposition du palladium.....	27
Figure II.6 : Electrode auxiliaire en platine utilisée au laboratoire.....	28
Figure II.7 : Electrode au calomel saturé (ECS) utilisée pendant nos expériences.....	28
Figure II.8 : Potentiostat-galvanostat EC-Lab SP300 utilisé au laboratoire pour la réalisation de nos dépôt.....	29
Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 10 ⁻² M PdCl ₂ + 10 ⁻¹ M KCl sur une électrode d'Or. (a) : 1er cycle et (b) balayage répétitif de 10 cycles.....	34
Figure III-2 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de 10 ⁻² M PdCl ₂ + 10 ⁻¹ M KCl sur différentes électrodes de travail : (a) carbone vitreux, (b) platine et (c) or.....	36
Figure III-3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.....	38
Figure III-4 : Variation de l'intensité en fonction de la racine carrée de V.	39
Figure III-5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique.....	40
Figure III-6 : Chronoampérogrammes d'électrodéposition du palladium sur Au à différents potentiels appliqués :(a) E=-0.1, (b) E=-0.2, (c) E=-0.4 et (d) E=-0.6 V/ECS.	42
Figure III-7 : Dissolution du palladium déposé sur l'or dans une solution.....	43
Figure III-8 : Images AFM en 2D du palladium électrodéposé sur des substrats en	44
Figure III-9 : Images AFM en 2D des dépôts Pd/Au réalisés par la	45
Figure III-10 : Test d'application de l'électrode Pd/Au pour la réaction de l'évolution d'hydrogène HER.....	46

Figure III-11 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur Pd/Au dans H ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage (v).....	47
Figure III-12 : Test de stabilité de l'électrode Pd/Au à la réaction HER.	48
Figure III-13 : Voltammétrie cyclique 1 hors de l'effet de dégagement de l'hydrogène sur le temps de déposition du Pd/Au obtenu dans une solution qui contient 1M de H ₂ SO ₄ a 50 Mv/s.	49
Figure III 14 : Courbes de comparaison entre les matériaux	50

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physique de palladium	5
Tableau I-2 : Propriétés électrochimique de palladium	5
Tableau I-3 : Propriétés mécanique de palladium.....	6
Tableau III -1: Tableau de comparaison entre les courbes des effets de substrat	37
Tableau III-2 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.	39

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les micros et nano-particules de métaux nobles tels que, le platine, l'or et le palladium ; ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs caractéristiques uniques et de leurs applications prometteuses dans divers domaines. Les métaux nobles tels que l'or, l'argent, le platine et le palladium sont réputés pour leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles [1]. Grâce à leur taille réduite, les micros et nano-particules de métaux nobles offrent une surface spécifique élevée et des propriétés de réactivité accrues, ce qui en fait des matériaux idéaux pour de nombreuses applications avancées.

Le dépôt électrochimique de métaux est l'un des sujets les plus anciens dans le cadre de l'électrochimie où la galvanoplastie. Il a été utilisé pour la production de différents revêtements décoratifs et fonctionnels. L'électrodéposition d'un métal a lieu aux interfaces électrode/électrolyte sous l'influence d'un champ électrique pour transformer l'ion métallique de l'électrolyte à l'état métallique sur la surface de l'électrode [2]. L'électrodéposition offre de nombreux avantages en termes de contrôle précis de l'épaisseur, de l'uniformité du revêtement et de la capacité à couvrir des surfaces complexes. Elle est couramment utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux de base, tels que la résistance à la corrosion, la conductivité électrique, la résistance à l'usure et l'aspect esthétique.

La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique, l'enregistrement magnétique à haute densité, les microsystèmes pour la fabrication des sondes et les dispositifs de conversion d'énergie. Les électrodes formées de métaux nobles jouent un rôle fondamental dans la catalyse et les piles à combustible, par leur grande surface et leurs formes définies.

Le palladium, en tant que métal noble appartenant au groupe du platine, est l'un des métaux très intéressants pour sa capacité à catalyser les hydrocarbures et l'une de ses applications les plus largement utilisées est dans les catalyseurs des voitures convertissant le monoxyde de carbone en moins nocif [3]. Le palladium a une propriété unique qui est sa plus grande capacité à s'adsorber sur la surface, ce qui donne au palladium une importance

INTRODUCTION GENERALE

fondamentale dans de nombreux procédés industriels comme la catalyse, la pile à combustible et le stockage de l'hydrogène.

Ainsi l'étude de l'électrodéposition du palladium est importante pour optimiser son utilisation et trouver de nouvelles utilisations ou façons de fabriquer du palladium sous différentes formes. C'est pourquoi ce travail a pour objectif, d'étudier le mécanisme de l'électrodéposition du palladium (Pd) sur des substrats métalliques en or (Au) comme matériau de base. L'activité électrocatalytique des films de palladium ainsi déposés sur Au a été ensuite étudiée vis-à-vis de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieu acide.

Le présent document résume les travaux de fin d'étude de Master réalisés au laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs, il est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique sur le palladium et ses applications, les notions de base sur l'électrodéposition ainsi que les différents facteurs influents sur l'électrodéposition.
- ✓ Le second chapitre est consacré aux méthodes et matériels utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux d'électrodes Pd/Au.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus pour les dépôts électrochimiques de palladium sur Au et les résultats de caractérisations réalisées sur les différents échantillons Pd/Au ; telle que la microscopie à force atomique (AFM).

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références

Références

- [1] H. Heydari¹, A. Abdulsalami, M.B. Gholivand¹ and H.Shayani-jam, “Electrodeposition and characterization of palladium nanostructures on stainless steel and application as hydrogen sensor,” *Ciência . Natura. Santa Maria.* .37 (1) (2015) 23–33.
- [2] F.Touri, “Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d’oxydes et d’alliages de zinc,” thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif -1 (2018).
- [3] G. W. Walkiden. R.A. Jarman, “Corrosion of noble Metals , ”University of Manchester, v. 1 (2010), p 6:3-6:27.

Chapitre I

Etude bibliographique

I-1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner une présentation générale du procédé d'électrodéposition. Il détaille en particulier le palladium, son histoire, l'intérêt qu'il suscite et ses propriétés justifiant leur utilisation dans plusieurs domaines. Nous nous intéresserons également au processus d'électrolyse nécessaire à l'obtention des revêtements du Palladium. Enfin, nous terminons ce chapitre par quelques applications du palladium.

I-2 Généralité sur le Palladium

I-2-1 Définition du palladium

Le palladium est un élément chimique métallique précieux très rare, du groupe du platine, de symbole Pd et de numéro atomique 46 et de masse atomique 106. Il a une configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}$ et une structure cristalline CFC (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Il a été découvert en 1803 dans du platine brut par William Hyde Wollaston. Dans la nature, on le trouve généralement en tant que platinoïde, lié à d'autres métaux tels que l'or, le nickel et le cuivre. Le groupe des platinoïdes se compose du : ruthénium Ru, rhodium Rh, palladium Pd, osmium Os, iridium Ir, platine Pt. Ils sont classés sous la même rubrique [1].

Le palladium présente des caractéristiques particulières. Les propriétés chimiques et physiques de ce métal sont d'une utilité essentielle pour bon nombre d'applications industrielles. Comme le platine, le palladium est très largement employé dans des applications à caractère écologique, tout particulièrement dans les catalyseurs pour l'industrie automobile. Cependant, son marché est très restreint et les prix extrêmement volatils. En dernier lieu, Le palladium divisé, c'est un bon catalyseur qui est fréquemment utilisé lors des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation [1].

I-2-2 Quelques propriétés du palladium

I-2-2-a Propriétés physique

Tableau I-1 : propriétés physiques de palladium [2, 3,4].

Point de fusion élevé	1554,9 °C
Point d'ébullition	2963°C
Densité élevée	12,023 g/cm ³ ,
Malléabilité	Malléable et ductile
Couleur	Blanc argenté brillant
Énergie de vaporisation	380 kJ/mol

I-2-2-b Propriétés électrochimique

Tableau I-2 : Propriétés électrochimique de palladium [5_10].

Potentiel standard	0,915 V
Catalyseur	Le Pd catalyseur efficace pour de nombreuses réactions chimiques, notamment l'hydrogénation et la réduction de carbone.
Adsorption d'ions	Le Pd a un forte capacité d'adsorption d'ions, en particulier pour les ions d'hydrogène et les ions métalliques.
Conductivité électrique	Le Pd est un bon conducteur électrique et peut être utilisé comme électrode pour les réactions électrochimiques
Réaction d'oxydation	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$
États d'oxydation	+2, +3, +4

I-2-2-c Propriétés mécanique**Tableau I-3** : Propriétés mécanique de palladium [1, 11, 12, 13].

Module d'élasticité	Entre 120 et 121 GPa à température ambiante
Dureté	Faible d'environ 4,75 sur l'échelle de Mohs
Résistance à la corrosion	Le pd est résistant à la corrosion en présence d'acides et d'autres agents corrosifs
Ductilité	Très ductile
Ténacité	Le pd est un métal relativement tenace qui peut résister à des contraintes mécaniques importantes sans se fracturer

I-2-3 Diagramme de Pourbaix du Palladium

Le diagramme de Pourbaix du palladium est présenté sur la Figure I.1 Comme le montre la figure, le palladium est relativement stable en présence de solutions aqueuses de toutes les valeurs de pH à l'exception des agents oxydants forts et des substances complexâtes. Les acides non oxydants, par exemple acétique, les acides oxalique, fluorhydrique et sulfurique, n'ont aucun effet sur le métal aux températures ordinaires. Les acides fortement oxydants, cependant, par exemple, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique attaquent rapidement le palladium [14]. Les solutions alcalines, même en présence d'agents oxydants, sont sans effet significatif.

Ce diagramme de Pourbaix est utile pour prédire les conditions de stabilité et de réactivité du palladium dans différents environnements.

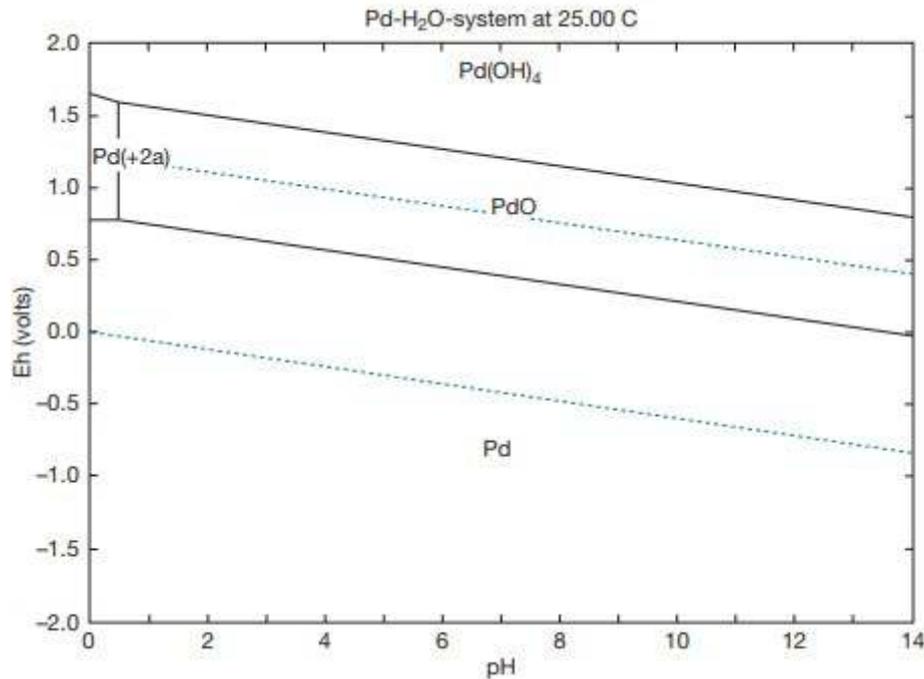


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du palladium dans une solution aqueuse PdCl₂ de concentration 10⁻⁵ M [14].

I-2-4 Utilisations et applications du palladium

- Joaillerie : le palladium est utilisé en joaillerie pour fabriquer des bijoux en raison de sa durabilité, de sa blancheur naturelle et de sa résistance à la corrosion [1].
- Le palladium peut être utilisé comme électrode de travail pour les techniques électrochimique d'analyse telles que la voltampèremètre et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier les propriétés de réactivité des matériaux [15].



Figure I-2 : Electrode redox en palladium [16].

- Le palladium est utilisé dans de nombreuses solutions d'électrodéposition pour produire des dépôts de palladium ou ses alliages sur des substrats métalliques [17].

- Le palladium est utilisé dans les produits d'interconnexion, en particulier pour les télécommunications, les ordinateurs et les connecteurs automobiles ; l'emballage des semi-conducteurs et récemment dans l'industrie des circuits imprimés ; substrats d'emballage à circuit intégré (CI) ; réseaux terrestres ; Cartes de sonde IC wafer ; et une variété de nanotechnologie applications [17].
- En électrochimie, les nanoparticules de Pd sont des catalyseurs très importants, notamment pour l'adsorption de l'hydrogène, l'oxydation de l'acide formique ou de l'éthanol en solution alcaline [18].
- Production de l'acide nitrique : le palladium est utilisé comme catalyseur dans la production de l'acide nitrique par le procédé d'ostwald [19].
- Médecine : le palladium est utilisé pour les prothèses dentaires, les implants orthopédiques et les stimulateurs cardiaques en raison de sa biocompatibilité et de sa résistance à la corrosion. IL a une application médicale dans le traitement opportun de la tuberculose, mais d'autres options ont été recherchées en raison d'inconvénients délétères. Les autres applications médicales du palladium sont leurs activités comme anticancéreux et agents antimicrobiens [20].
- Fabrication de miroirs : le palladium est utilisé pour la fabrication de miroirs à haute réflexion dans les télescopes et les applications industrielles [21].

I-3 L'électrodéposition

L'électrodéposition des métaux et alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention. Cet intérêt est relié à la grande gamme de propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [22].

I-3-1 Définition de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant ...).

C'est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (I.3), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [23].

Le procédé de dépôt électrolytique consiste essentiellement en l'immersion de l'objet à revêtir dans un récipient contenant l'électrolyte et une contre-électrode, suivie par la liaison des deux électrodes à une source d'alimentation externe pour faire circuler le courant. L'objet à revêtir est reliée à la borne négative de l'alimentation électrique, de telle sorte que les ions métalliques sont réduits à des atomes métalliques qui forment finalement le dépôt sur la surface [24].

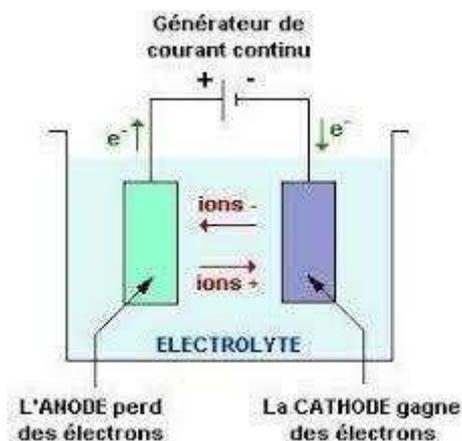


Figure I-3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [23].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- La résistance à la corrosion.
- L'aspect (mat, semi-brillant, brillant...).
- Les propriétés optiques.
- La soudabilité ; conductibilité, résistance de contact
- La dureté.
- La ductilité.
- La résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement [25].

I.3.2 Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations. Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes [26].

La réaction électrochimique conduisant à la formation d'un revêtement métallique peut être divisée en plusieurs étapes (Figure I-4) :

- L'étape n°1 correspond au déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion puis au sein de celle-ci : il s'agit du **transfert de matière**.
- L'étape n°2, l'ion métallique est ensuite réduit en adatome adsorbé sur la surface lors du **transfert de charge**.
- L'étape n°3 correspond à l'**électrocristallisation** du revêtement qui comprend les phénomènes de nucléation et de croissance électrolytique [27].

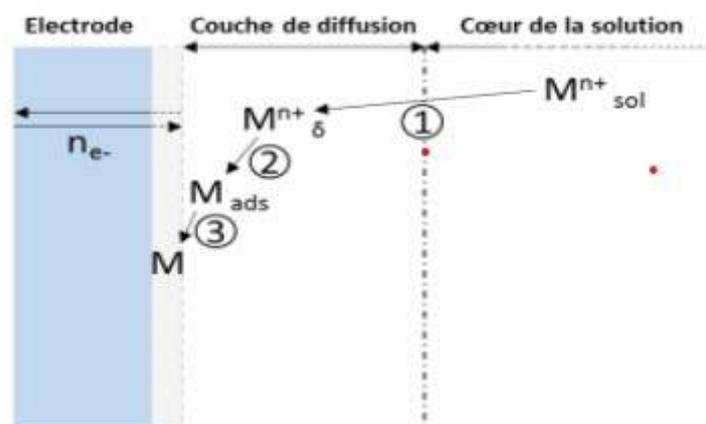


Figure I-4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique [27].

I-3-3 Mécanisme d'électrodéposition

L'obtention des dépôts métalliques simples ou alliés s'effectue après imposition d'un potentiel entre les électrodes ou un courant électrique dans une cellule contenant un électrolyte renfermant des ions métalliques sous forme de complexes. Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre la surface des électrodes et les espèces ioniques se trouvant au milieu de la solution peuvent se dérouler en plusieurs étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [23].

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentées schématiquement sur la figure ci-dessous (I-5).

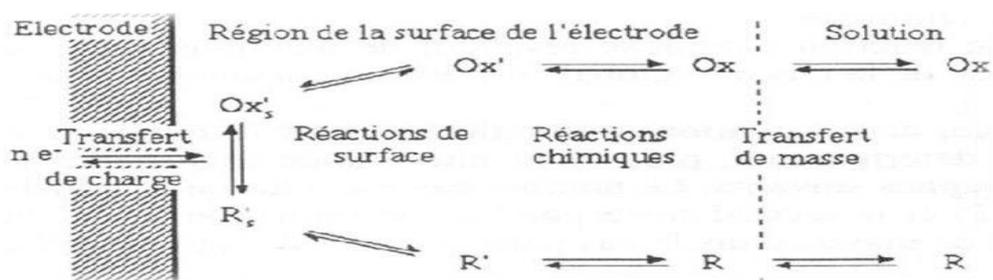


Figure I-5 : Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [22].

Avec : Ox , Ox'_s et Ox' sont les espèces oxydées, R , R' et R'_s sont les espèces réduites [22].

I-3-3-1 Transfert de masse

Le transfert de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :

I-3-3-1-a Migration

Le déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique [22]. Elle correspond aux déplacements des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration C de l'espèce, du champ électrique ($\text{grad } V$) et de la mobilité μ des ions (grandeur caractéristique). Soit [24]:

$$\phi_{\text{mig}} = \pm \mu C \text{ grad } v \quad (\text{I.1})$$

Avec : D : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

C : la concentration de l'espèce considérée.

V : la vitesse relative de déplacement des espèces électroactives.

μ : la mobilité des ions [24].

I-3-3-1-b Diffusion

Le déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration [22]. Il résulte d'un déséquilibre (différence) local de concentration, crée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface électrochimique et le plein bain. Ce gradient est le résultat de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode Le flux ainsi engendré s'écrit [24]:

$$\varphi_{\text{diff}} = -D \text{ grad}C \quad (\text{I.2})$$

I-3-3-1-c Convection

Le transport hydrodynamique ou par agitation mécanique [22]. C'est la conséquence d'une agitation mécanique et/ou thermique. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces électroactives entre l'électrode et l'électrolyte avec une concentration (locale) est élevée [24]:

$$\varphi_{\text{Conv}} = Vc \quad (\text{I.3})$$

I-3-3-2 Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés On parle d'ion [27].

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode /solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation (centre de nucléation) [22].

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des germes (nucléation)
2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts [22].

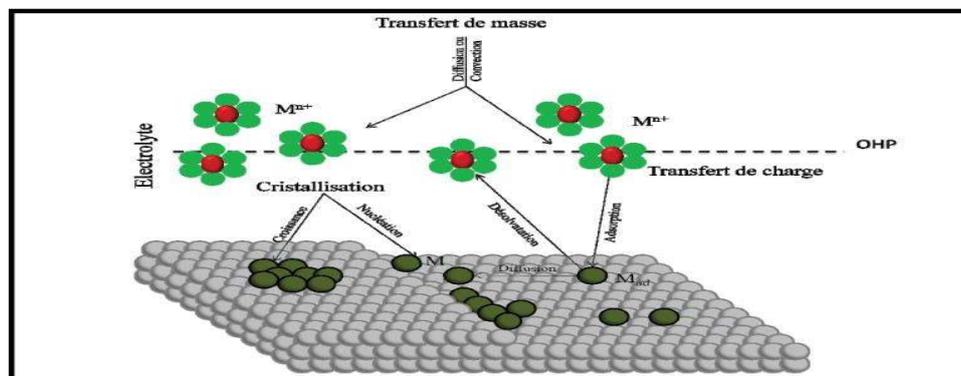


Figure I- 6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère [22].

I-3-4 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition

Les effets susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt électrolytique sont nombreux et différents et parmi ces effets, on peut citer :

I-3-4-a Le pH

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont

maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [28].

I-3-4-b La nature du substrat

Si le matériau à déposer est moins différent de celui du substrat, l'adhérence sera plus forte. Deux matériaux très différents, ex : la céramique sur un métal ou bien la céramique sur un polymère, l'adhérence est presque nulle (pas de liaisons entre les deux), dans ce cas on cherche à créer des surfaces rugueuses sur le substrat [29].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [30].

I-3-4-c La concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [30].

I-4 Applications du palladium

Le palladium est un métal précieux utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie électronique, la chimie, la bijouterie, l'horlogerie, la dentisterie, l'industrie automobile et bien d'autres. En électrochimie, le Pd peut être électrodéposé sur différents substrats pour créer des électrodes de palladium.

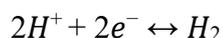
Les électrodes de Pd peuvent être utilisées pour :

1. Détection de gaz : dans les capteurs de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone ou l'ammoniac.
2. Stockage d'hydrogène : le Pd est capable d'absorber de grandes quantités d'hydrogène ce qui en fait un matériau de choix pour le stockage d'hydrogène.
3. Environnement : les électrodes de palladium peuvent être utilisées pour mesurer les niveaux de polluants, tels que les métaux lourds, dans l'environnement.

I-4-1 Application des électrodes de palladium pour la production de l'hydrogène

Le palladium est un bon catalyseur pour l'étude de l'évolution de la réaction d'hydrogène. En particulier, il est souvent utilisé comme électrode de travail dans les études électrochimiques sur la réduction de l'hydrogène [14].

Lorsqu'une électrode de palladium est immergée dans une solution d'hydrogène, des ions hydrogène H^+ peuvent être adsorbés sur la surface du métal. La réaction électrochimique qui se produit à l'électrode de palladium est la suivante :



La formation de l'hydrogène moléculaire (H_2) est observée en même temps que la réduction des ions H^+ sur l'électrode de palladium. Cette réaction est utilisée pour étudier les propriétés cinétiques et thermodynamiques de la réduction de l'hydrogène.

Le palladium est également utilisé comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation, qui sont largement utilisées dans l'industrie chimique pour produire des produits chimiques à haute valeur ajoutée. Dans ces réactions, l'hydrogène est utilisé pour réduire les doubles liaisons dans des composés organiques pour former des produits saturés.

Enfin, le palladium est également utilisé comme catalyseur dans les piles à combustible, qui utilisent l'hydrogène comme source d'énergie pour produire de l'électricité. Dans ces piles à combustible, le palladium est utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de l'hydrogène à l'anode. Cette réaction permet de produire des électrons qui peuvent être utilisés pour alimenter un circuit électrique .

Références

Références

- [1] K. Bennouna, "Etude AB-Initio de quelques propriétés électroniques de l'hydruure de palladium," Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2013).
- [2] P.Villars, K.Cenzual, "Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds ," ASM International, (2018).
- [3] M. Haynes William, "Handbook of Chemistry and Physics," 97th Edition, CRC Press, (2016).
- [4] D. E. Gray, "American Institute of Physics Handbook", Mc Graw-Hill, (1972).
- [5] J. Hills, "Ionic Solids at High Temperatures", Elsevier, (1979).
- [6] J. R. Anderson et al., "Handbook of Homogeneous Hydrogenation", Wiley, (2007).
- [7] H. J. Kreuzer "Adsorption of hydrogen and deuterium on palladium," Surf .Sci. 31 (3) (1972) 446.
- [8] Y, Chen, W, Wang, L, Gao, "Electrochemical properties of palladium and palladium alloys", Journal of Materials Science & Technology. 23 (4) (2007) 499504.
- [9] R.F Savinell, L.J Krause, "Electrochemistry for Materials Science", CRC Press, (2010).
- [10] F.A Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John Wiley & Sons, (1988).
- [11] L. E. Levine, "Elastic properties of palladium and platinum from resonant ultrasound spectroscopy", Phys. Rev. B. 61. (2000) 391.
- [12] M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, (1987).
- [13] A. Kevin, W. John, Kaufman, J. Gilbert, "Aluminum Science and Technology", ASM Handbook, 2, ASM International, (1993).
- [14] G. W, Walkiden, R.A.Jarman, "Corrosion of noble Metals", Universite of Manchester, Elsevier B.V, 1 (6) (2010) 3.
- [15] E. K. Rounaghi, F. Karimi, A. Saber Tehrani, "Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Palladium Nanostructures," Analy. Chim. Acta. 1097 (2020) 1.
- [16] https://www.basinc.com/assets/img/products/uploaded/MF-2018_1595509022.png.
- [17] R.F Savinell, L. J Krause, "Palladium Deposition," Modern Electroplating, 5th, ed John.Wiley & Sons. 1 (2010) 319.
- [18] Y. S. Kim, H. J. Lee, "Palladium-Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Catalysts. 8 (9) (2018) 35.
- [19] S. Lee, "Encyclopedia of Chemical Processing," CRC Press, (2005).

Références

- [20] B. Woodward, “ Medical Applications of Palladium,” Johnson Matthey Technology Review (2012).
- [21] G.Harry, “Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement,” Cambridge University Press, (2012).
- [22] M. Bouaoud, “Tenue à la corrosion en milieu acide d’un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, ” Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2014).
- [23] A. Godon, “Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique,” T. D, Université de La Rochelle, (2010).
- [24] E. Aidaoui, “L’effet des paramètres d’électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni – Cr électro-déposés,” T.D, Université Mohamed Khider – Biskra,(2020).
- [25] A. Mekkaoui, “Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique,” Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [26] E. Toufik, “ Etude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches, préparées par électrodéposition, ” T.D, Université Mohammed V - Agdal –Rabat, (2007).
- [27] A. Nevers, “ Effets des ultrasons sur l’élaboration de revêtements électrolytiques d’argent et d’argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines,” T.D, Université de Bourgogne Franche-Comté Ecole doctorale Carnot-Pasteur, (2017).
- [28] A. Mekkaoui, “Electrodéposition et Caractérisation des couche mince Nanostructurees a base D’oxydes,” thèse de doctorat, Université mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [29] R. Asseli, “ Synthèse et caractérisation de matériaux à base de NickelRaney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par électrolyse, ”T.D, Université Ferhat Abbas-Setif1, (2020).
- [30] Y. Badé, “ Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage,” M 1610, Technique de l’ingénieur, (2000).

Chapitre II

Techniques et dispositifs expérimentaux

II-1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons d'une part les différentes techniques d'élaboration de nos matériaux d'électrodes Pd/Au, comme la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie ; et ainsi que les méthodes de caractérisation électrochimiques et morphologique. D'autre part, nous décrivons le dispositif expérimental de l'électrodéposition à savoir : la composition du bain électrolytique, les électrodes utilisées et les conditions opératoires utilisés.

II-2 La voltammétrie cyclique

II-2-1 Définition de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe appelée voltampérogramme les pics d'oxydation et de réduction [1].

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II-1.

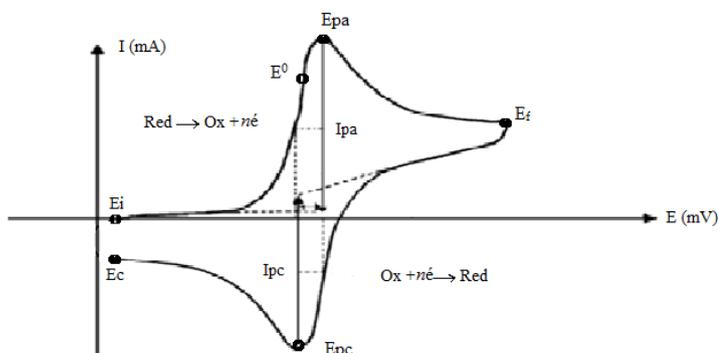


Figure II-1 : Allure générale d'un voltampérogramme [2].

II-2-2 Principe de la voltammétrie cyclique

La voltampèremètre cyclique, plus communément appelée voltammétrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une programmation linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes. Le balayage des potentiel s'effectue de façon cyclique à vitesse constante. Après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques [3].

II-3 La chronoampérométrie

II-3-1 Définition de la chronoampérométrie

La chronoampérométrie 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. Donc c'est une technique potentiostatique pour laquelle le courant est mesuré dans le temps comme la réponse à un potentiel appliqué à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique utilise un montage électrochimique à trois électrodes ; l'électrode auxiliaire n'a alors plus d'importance, il suffit qu'elle ferme le circuit électrochimique sans introduire de limitation cinétique. Des courbes de densité de courant en fonction du temps sont obtenues [4].

II-3-2 Principe de la chronoampérométrie

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas de formation des nouvelles phases sur l'électrode, elle permet de mettre en évidence clairement les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des dépôts ; les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont : le temps et le potentiel de dépôt [5].

Un potentiel constant est imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le courant (ou la charge coulombique) est ensuite enregistré en fonction du temps. Cette technique est facile à mettre en place au laboratoire avec un potentiostat. En particulier,

il faut veiller à ne pas sortir du domaine de stabilité de l'électrode ou du catalyseur moléculaire [5].

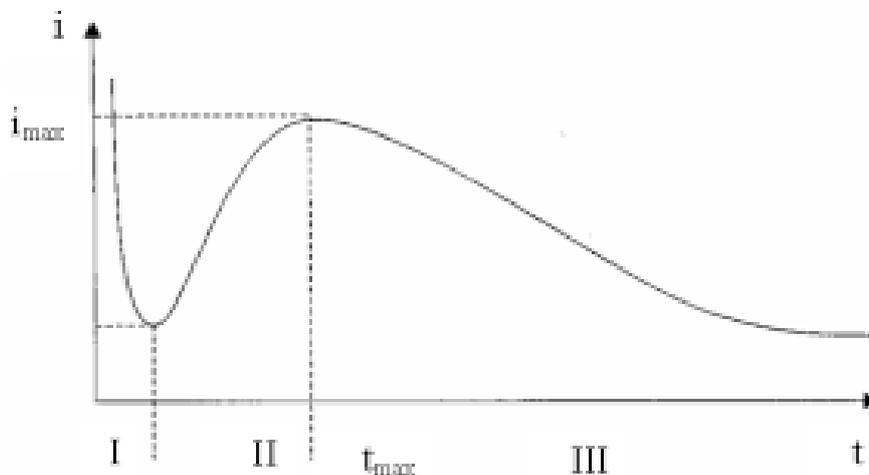


Figure II-2 : Allure générale d'une courbe courant-temps [6].

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur i_{\max} au moment t_{\max} .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

II-4 Méthode de caractérisation morphologique

II-4-1 Microscopie à Force Atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [7]. Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (de 5 à 20 nm) et les atomes de la surface de l'échantillon (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...). Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un

bras de levier ("cantilever"). Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focaliser à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes. La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Le mode de fonctionnement AFM le plus commun est la mesure topographique ou de contact. Dans ce cas précis, la pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces [7].

La figure II-3 décrit le fonctionnement d'un AFM commercial. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur. Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du microlevier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant. Ce dernier mode consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et microlevier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif [8].

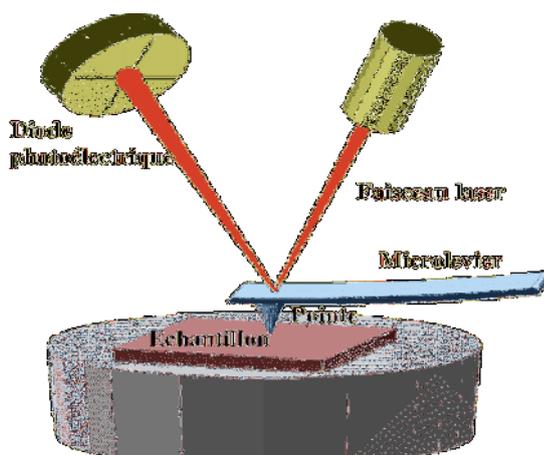


Figure II-3: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

II-5 Dispositifs électrochimiques

II-5-1 La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constituent une cellule électrochimique.

Une cellule électrochimique à trois électrodes est un dispositif utilisé en électrochimie pour effectuer des mesures électrochimiques plus avancées et précises. Contrairement à une cellule à deux électrodes standard, qui comprend une électrode de travail et une contre-électrode, une cellule à trois électrodes comprend une troisième électrode appelée électrode de référence [9].



Figure II-4: Cellule à trois électrodes utilisées au laboratoire.

II-5-2 Les électrodes

Une électrode est tout conducteur métallique relié à un pôle d'un appareil électrique. Les électrodes utilisées dans les cellules électrochimiques peuvent être : des électrodes de mesure, ou indicatrices, des électrodes auxiliaires ou des électrodes de référence.

Tous les appareils électrochimiques possèdent en commun une installation constituée par un électrolyseur avec ou sans séparateur et des électrodes reliées par l'intermédiaire de collecteurs de courant à une alimentation électrique. En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (courant d'échange, surtension d'électrode, courbes intensité-potentiel). Donc pour effectuer une réaction électrochimique donnée, le choix des matériaux d'électrodes est important [10].

II-5-2-1 Electrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible ;

Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages)
 - Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple)
 - Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple. L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.
-
- Les électrodes métalliques

A- Electrode de platine

L'électrode de platine est très fréquemment utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. En solution aqueuse, en absence d'oxygène dissous, l'électrode de platine permet de travailler, suivant le pH, de -1,1 V à +1 V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Elle se recouvre aux potentiels positifs ($E > 1 \text{ V} / \text{ENH}$) d'oxyde de platine qui ne se redissout qu'au-dessous de 0,65 V / ENH. Elle peut, de plus, adsorber de nombreuses substances ce qui entraîne l'existence d'un courant résiduel important et des phénomènes de blocage de surface irréversible. Quelques applications sur les électrodes de platine incluent la détermination du cadmium, des ions argent et du mercure.

B- Electrode d'or

L'électrode d'or présente des propriétés similaires à celle de l'électrode de platine mais est plus inerte aux potentiels positifs et permet d'atteindre des potentiels un peu plus négatifs que ceux atteints par l'électrode de platine. Les électrodes d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique tant pour leur performance électrochimique en analyse organique et inorganique. Plusieurs chercheurs ont montré que l'électrode d'or peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre.

C- Electrodes d'argent

Les électrodes d'argent sont utilisées comme substrat pour l'électrode à film de mercure ou électrodes électroactifs. Ces électrodes possèdent une très bonne sensibilité particulièrement pour le plomb. Parmi les exemples d'application des électrodes d'argent, la détermination de concentrations nanomolaires de plomb et de cadmium dans l'eau de rivière et potable et de concentrations sub-nanomolaires de plomb dans l'eau des rivières et de l'eau potable [11].

- **Electrodes non métalliques**

Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques.

A- Electrodes à pâte de carbone (Graphite)

Les électrodes à pâte de carbone sont souvent utilisées comme capteurs dans le domaine analytique. Elles possèdent un meilleur rapport surface/volume que les gouttes de mercure. Plusieurs auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre.

B- Electrodes de carbone vitreux

Le carbone vitreux est connu comme étant le substrat le mieux adapté à plusieurs utilisations, ce qui se justifie par la supériorité de ce matériau sur les autres types de carbone proposés. Elle est plus utilisée à cause de ses excellentes propriétés mécaniques et électriques, large fenêtre de potentiel, inertie chimique (résistance aux solvants) et une performance reproductible. L'amélioration de la performance analytique de l'électrode de carbone vitreux passe par un traitement de la surface d'électrode (polissage) afin de la rendre plus reproductible et plus active. Parmi les applications des électrodes de carbone vitreux, la détermination de manganèse et le dosage du plomb dans le sang [11].

- **Electrodes organiques**

Les polymères sont des matériaux qui suscitent un très grand intérêt. Leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation font que leurs domaines d'applications se sont considérablement multipliés.

C'est ainsi qu'en 1977, Mac Diarmid, Heeger et Hiramakawa ont découvert l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode mettant ainsi en évidence les propriétés de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. C'est la naissance des polymères conducteurs. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000. Le terme " polymère conducteur " est aujourd'hui devenu un terme générique qui recouvre l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit très élevée ou pas [11].

II-5-2-2 Electrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode au calomel saturé est la plus souvent utilisée. La valeur du potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égale à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) à 25 °C [11].

II-5-2-3 Les Electrodes auxiliaires

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail [11].

II-5-3 Matériels utilisés pour la réalisation de nos expériences

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil EClab SP-300 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat-galvanostat. La cellule électrochimique est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes.

Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

a) Electrode de travail

est un disque en or (Au) de $0,07 \text{ cm}^2$ de surface (3mm de diamètre). Avant chaque manipulation, l'électrode est bien nettoyée par un polissage à l'aide d'une pâte diamantée ($1\mu\text{m}$), ensuite est rincée avec de l'eau distillée et séchée avec du papier joseph.



Figure II-5: Electrode redox à disque d'or utilisé pour l'étude de la cinétique de l'électrodéposition du palladium.

b) Electrode auxiliaire (contre électrode)

Le contre électrode est un fil de platine de diamètre (1mm)



Figure II-6 : Electrode auxiliaire en platine utilisée au laboratoire.

c) Electrode de référence

Est un électrode au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCl).



Figure II-7: Electrode au calomel saturé (ECS) utilisée pendant nos expériences.

d) EC-Lab SP300

C'est un potentiostat-galvanostat composé de deux circuits : le premier composé d'un voltmètre connecté avec une électrode de référence et une électrode de travail pour mesurer le potentiel d'une chaîne électrochimique ; et le second composé d'un ampèremètre connecté

avec une électrode de référence et une électrode auxiliaire pour mesurer l'intensité de courant passée dans la cellule électrochimique.



Figure II-8: EC-Lab SP300 utilisé au laboratoire pour la réalisation de nos dépôt.

II-5-4 Les milieux d'étude

- Le bain d'électrodéposition du palladium est composé comme suit :
 - Chlorure de palladium (PdCl_2) à différentes concentrations : 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M.
 - Chlorure de Potassium (KCl) : 10^{-1} M utilisé comme sel support.
 - Eau bidistillée utilisée comme solvant et pur le nettoyage.
 - Acide chlorhydrique (HCl) utilisé pour l'étude de l'évolution de la réaction de l'hydrogène sur nos matériaux.
- L'étude de la stabilité de l'électrode Pd/Au a été étudiée en milieu aqueux neutre composé de :
 - Chlorure de potassium 10^{-1} M KCl.
- L'activité électrocatalytique des films de palladium déposés sur Au a été étudiée vis-à-vis de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieu acide composé de :
 - Acide sulfurique 10^{-2} M H_2S .

Références

Références

- [1] W. Rakhrou, "Etude et caractérisation des matériaux d'électrodes composites à base d'un semi-conducteur métal ," T.D, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2022).
- [2] site web, « www.researchgate.net » consulte le 28/05/2023 à 18 :16
- [3] R. Damiche, "synthese d'une nouvelle generation d'aminophosphonates a base de pyridine substituee et etude de leur activite antioxydante et antimicrobienne ," T.D, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 ,(2017).
- [4] M. Benghernit, "Mise en œuvre de la chronoampérométrie et de la voltamétrie cyclique pour la conception d'une pile à combustible microbienne ," . Mémoire de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2016).
- [5] kihal. R, "Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques ," . Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [6]https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-fonctionnement-dun-microscope-a-force-atomique-AFM-Dapres_fig2_281658395
- [7] A.E Villarga, " Photodissociation de l'eau et photo-réduction de CO₂ assistée par Co-catalyse moléculaire, " T. D, Université de Paris-Saclay, (2016).
- [8] N. Bencherif, "synthese et caracterisation des films de zno pur et dope a l'indium par la technique de spray pyrolyses ultrasonique ," Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2014).
- [9] N. Hakimi , "Matériau d'électrode composite ITO/poly[acide 4-(pyrrol-1-yl : Synthèse, caractérisation et 0 méthyl) benzoïque]-cobalt propriétés magnétiques," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2019).
- [10] D. Devilliers, E. Mahé, " Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels," l'actualité chimique - janvier, (2003).

Références

- [11] Rouahna. Y, “croissance et caractérisation des filmsde nickel obtenus par electrodeposition ,” mémoire de Magister, Université de Biskra Mohamed Khadem, 2007.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction

Après avoir examiné les concepts fondamentaux de l'électrodéposition dans le premier chapitre et les diverses méthodes et techniques utilisées pour la préparation et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent, cette section se concentrera sur l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique pour les différents voltampérogrammes obtenus, puis les courbes chronoampérométriques réalisés pour la préparation de nos électrodes.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique des dépôts de palladium et enfin à l'application de nos électrodes pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

III-2 Etude électrochimique

III-2-1 Comportement électrochimique de Pd sur l'électrode d'Or

Comme mentionné précédemment, la voltammétrie implique l'observation des variations de densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Les voltampérogrammes obtenus nous fournissent ainsi des informations sur la plage de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est réalisable.

Pour étudier le comportement électrochimique du palladium sur une électrode en or (Au), nous avons tracé le voltampérogramme cyclique d'une solution de 10^{-2} M de chlorure de palladium PdCl_2 contenant 10^{-1} M du sel support (KCl), avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s dans le domaine du potentiel entre -0,9 V et 0,6 V/ECS.

Au balayage aller, nous observons une cinétique électrochimique en deux étapes :

- Le premier pic cathodique est apparu à 0,3 V, correspond à la première réaction de réduction des ions de palladium Pd^{2+} aux ions Pd^+ suivant la réaction :



- Le deuxième pic cathodique qui apparaît vers $-0,3$ V, correspond à la deuxième réaction de réduction des ions de palladium Pd^+ au palladium métallique Pd suivant la réaction :

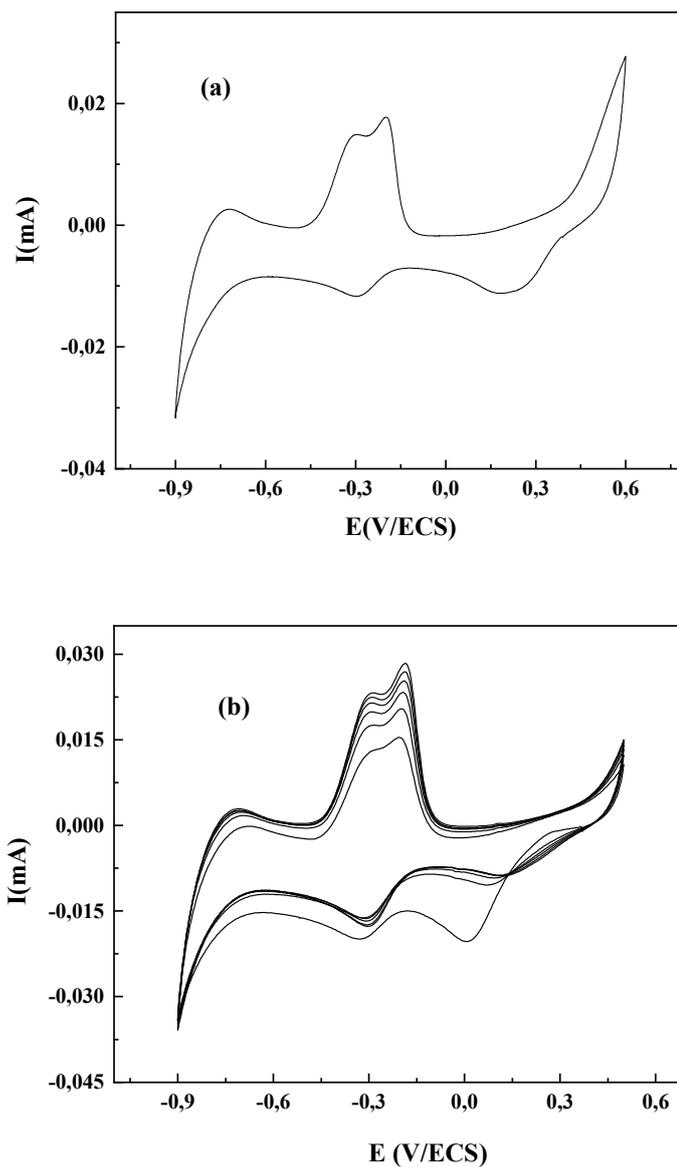
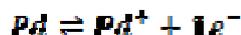


Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques d'une solution de $10^{-2}\text{M PdCl}_2 + 10^{-1}\text{ M KCl}$ sur une électrode d'Or. (a) : 1^{er} cycle et (b) balayage répétitif de 10 cycles.

Au balayage retour, la courbe de polarisation présente deux pics anodiques :

- Le premier pic anodique est apparu à $-0,3V$ correspond à l'oxydation du palladium métallique suivant la réaction :



- Le deuxième pic anodique est apparu à $-0,2V$. Il correspond à l'oxydation des ions de palladium Pd^+ suivant la réaction :



La distance et la position relative des pics cathodiques et anodiques confirment le comportement d'un système irréversible.

Lors des balayages successifs (10 cycles), on remarque sur la figure III-1.b un léger décalage des positions des pics d'oxydo-réduction, avec une diminution de l'intensité des courants de pics cathodiques lors du second cycle ; cela est dû au changement de l'état de surface ; puis une stabilisation lors des cycles qui suivent ce qui confirme la croissance du film de palladium sur l'Or.

Au balayage retour, nous observons une augmentation progressive des intensités de pics anodiques confirmant la continuité de dissolution du palladium déjà déposé à la surface de l'or pendant le balayage aller pour chaque cycle.

III-2-2 Etude de quelques paramètres influant l'électrodéposition

III-2-2-1 Effet du substrat sur l'électrodéposition du palladium

Afin d'évaluer l'influence du substrat sur l'électrodéposition du palladium, nous avons mené une étude en utilisant la technique de la voltammétrie cyclique sur différentes électrodes de travail, à savoir : l'or, le platine et le carbone vitreux. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure III-2.

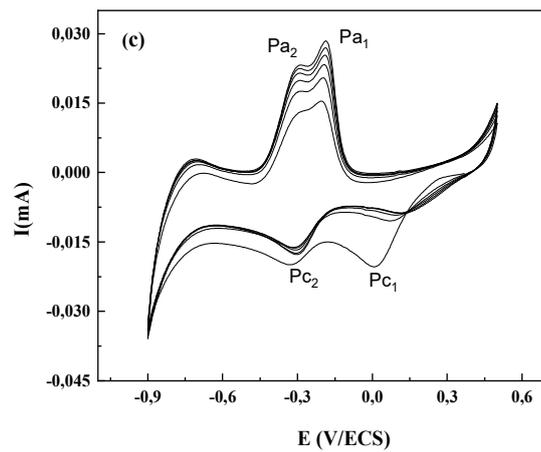
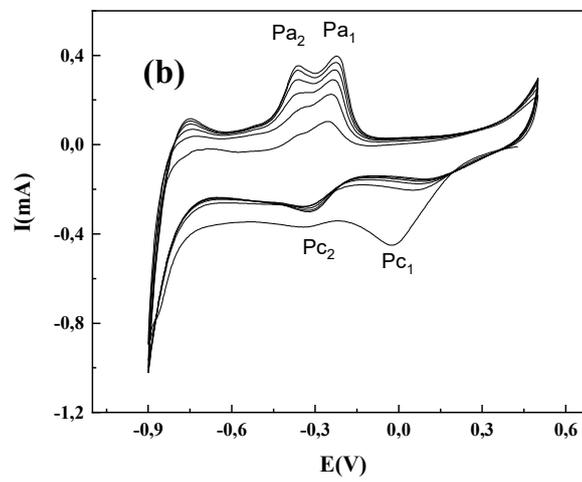
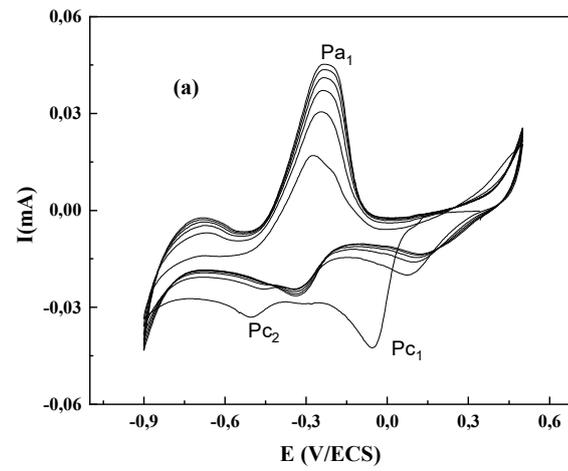


Figure III-2 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de 10^{-2} M PdCl_2 + 10^{-1} M KCl sur différentes électrodes de travail : (a) carbone vitreux, (b) platine et (c) or.

Tableau III -1 : Tableau de comparaison entre les courbes des effets de substrat

	Pt		CV		Au	
	E(V/ECS)	I(mA)	E(V/ECS)	I(mA)	E(V/ECS)	I(mA)
Pc1	-0,03	-0,45	-0,06	-0,04	0,01	-0,02
Pc2	-0,33	-0,36	-0,50	-0,03	-0,33	-0,01
Pa1	-0,22	0,39	-0,26	0,02	-0,19	0,03
Pa2	-0,36	0,35	///	///	-0,29	0,02

D'après la figure III-2 et le tableau III-1, la comparaison entre les trois électrodes a montré que le carbone vitreux donne deux pics de réduction mais un seul pic intense d'oxydation, par contre sur le platine, on observe deux pics de réduction et deux pics d'oxydation du palladium avec un dégagement d'hydrogène plus important que sur le CV et l'Au. On note aussi que la surtension de dégagement d'hydrogène sur l'électrode de l'or est la plus faible par rapport aux deux autres. Donc, on peut conclure que l'or est l'électrode qui donne un meilleur comportement vis-à-vis de la cinétique d'électrodéposition du palladium et elle sera choisie pour la suite de notre étude.

III-2-2-2 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du palladium sur l'électrode en or, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 5, 10, 25, 50, 100 et 150 mV/s.

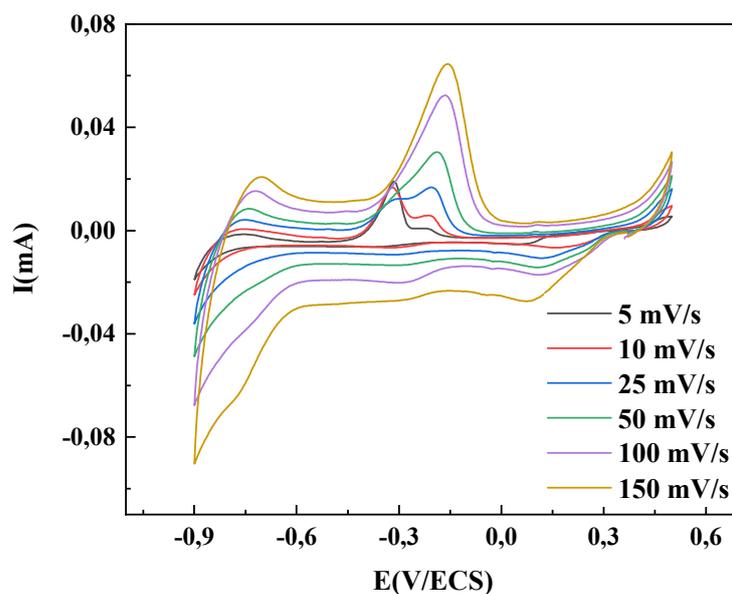


Figure III-3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Pd.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III-3. Il est clair que l'ensemble des courbes est caractérisé par des pics d'oxydo-réduction caractéristiques du palladium dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage quelque soit le pic de déposition ou bien de dissolution.

III-2-2-2-a Etude de la cinétique de palladium

Les valeurs des différents potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) ainsi que celles des courants de pics cathodiques i_{pc} sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.

Vitesse de balayage (mV/s)	$-I$ (mA)	$\frac{I}{v^{1/2}}$ (mV/s) ^{1/2}
5	0,0055	2,24
10	0,0062	3,16
25	0,0106	5
50	0,0142	7,07
100	0,0183	10
150	0,0282	12,25

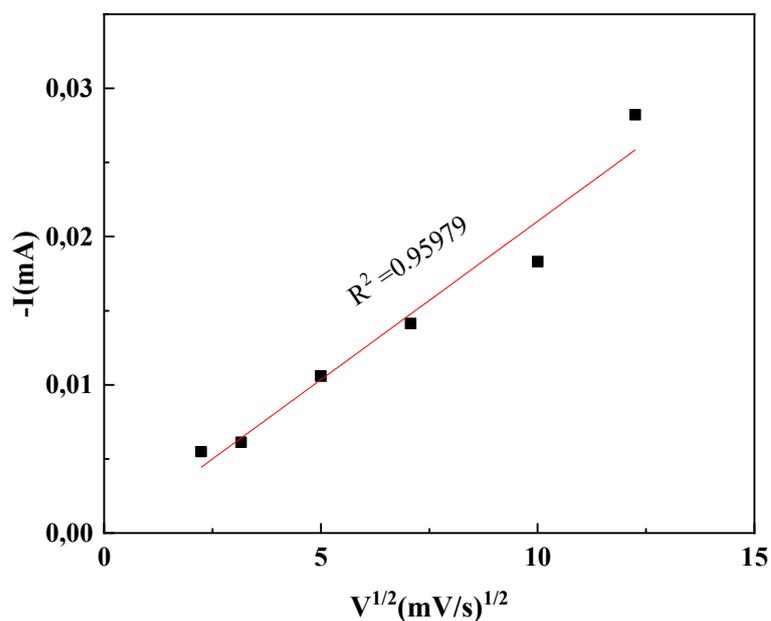


Figure III-4 : Variation de l'intensité en fonction de la racine carrée de v.

La figure III-4 montre l'évolution de l'intensité du pic cathodique de palladium en fonction de racines carrées des vitesses de balayage. Il est clair que le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, indiquant un régime purement diffusionnel.

III-2-2-3 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du Pd

Pour voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du palladium sur l'électrode d'or, nous avons préparé trois solutions de différentes concentrations (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-4} mol/L), puis nous avons tracé les voltammogrammes cycliques correspondants. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure suivante :

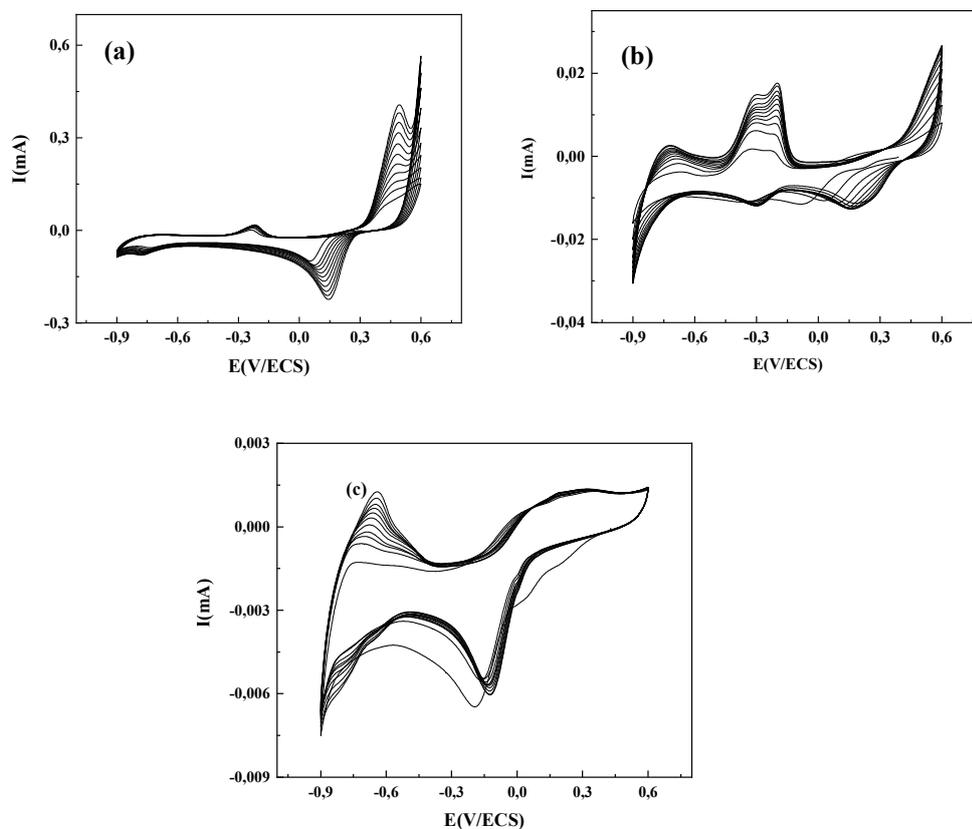


Figure III-5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du palladium : (a) 10^{-4} M, (b) 10^{-2} M, (c) 10^{-1} M.

D'après cette dernière figure, il est clair que la concentration influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition du palladium. En effet, la diminution de la concentration de Pd^{2+} (10^{-4} M) dans la solution de déposition conduit à la formation des deux pics cathodiques aux valeurs respectives 0,15 et -0,8 V/ECS avec un intervalle de potentiel plus élevé entre les deux pics de réduction, par rapport au cas de la concentration de 10^{-2} M

(figure III-5b) où les pics de réduction sont proches ; ce qui conduit à une cinétique de dépôt du palladium plus lente dans le premier cas.

À l'exception dans le dernier cas (figure III-5 c), l'augmentation de la concentration (10^{-1} M) de la solution de dépôt cause la disparition du deuxième pic cathodique. De même, les deux pics anodiques ont disparu ; ce qui veut dire que le processus de dépôt irréversible se fait en une seule étape. Cela est peut-être la conséquence de l'accès plus facile aux ions Pd^{2+} au niveau de l'interface électrode/électrolyte, ce qui accélère le taux de réaction électrochimique et empêche l'apparition du second pic cathodique.

Il est important de noter qu'une concentration assez grande en ions Pd^{2+} peut encombrer la solution et avoir un impact négatif sur la cinétique de dépôt.

III-2-3 Etude par Chronoampérométrie

Après avoir fixé les conditions du dépôt de Pd à travers l'étude voltampérométrique décrite précédemment, nous avons par la suite élaboré plusieurs échantillons Pd/Au à différents potentiels cathodiques dans une solution de 10^{-2} M PdCl_2 .

L'objectif recherché à travers cette étude consiste à mettre au point l'effet du potentiel imposé sur l'électrodépôt du palladium sur l'électrode de travail (Au).

Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques à différentes valeurs cathodiques sur un substrat en or, le temps de dépôt est fixé à 90 s. Les différents chronoampérogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure III-6.

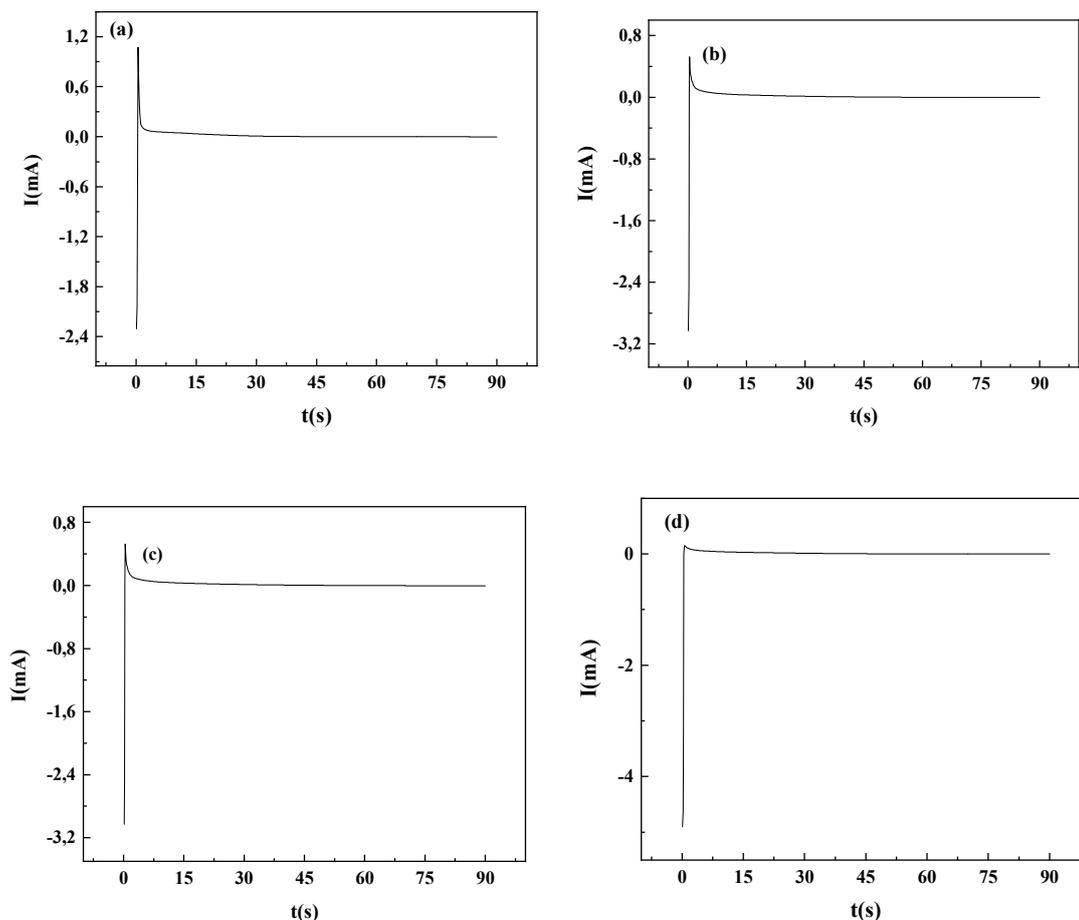


Figure III-6 : Chronoampérommes d'électrodéposition du palladium sur Au à différents potentiels appliqués : (a) $E = -0.1$, (b) $E = -0.2$, (c) $E = -0.4$ et (d) $E = -0.6$ V/ECS.

D'après les courbes de variation courant-temps de palladium sur l'or (figure III-6), on constate que les courbes obtenues ont toutes la même allure. On observe sur l'ensemble des chronoampérommes que le courant commence par une valeur cathodique très intense (un pic de courant capacitif) qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (la germination et la croissance des grains de Pd sur la surface du substrat d'or). A partir de là, on remarque une diminution de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Il est à noter que le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase.

On constate également que l'intensité de courant du dépôt de Pd augmente d'avantage lorsque le potentiel tend vers des valeurs moins cathodiques (-0,1 et -0,2 V/ECS). Cette évolution est signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt à ces valeurs. Ce qui signifie par conséquent une élévation considérable de la quantité de Pd déposée.

III-3 Caractérisation de l'électrode élaborée

III-3-1 Dissolution du Pd après sa formation sur Au

Pour avoir une idée sur la quantité de palladium déposé à potentiel constant ; c'est à dire la couche formée sur l'électrode de l'or, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique pour faire la dissolution complète de la couche formée précédemment dans un bain électrolytique qui contient 0.1 M de KCl à la température a 25 C°.

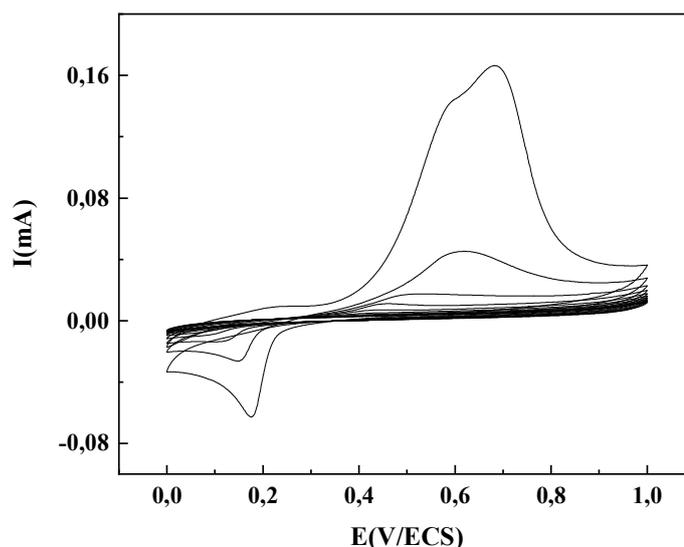


Figure III-7 : Dissolution du palladium déposé sur l'or dans une solution de 10^{-1} M KCl.

D'après la courbe de dissolution du revêtement du Pd déposé sur l'or (figure III-7), on remarque qu'il y a un seul pic anodique autour de 0.6 V/ECS qui correspond à l'oxydation (dissolution) du palladium formé à la surface de Au. Au balayage retour, on observe un seul pic cathodique au tour de 0.2 V lié à la réduction des ions qui tombent en solution lors de l'oxydation.

Lors des balayages successifs, on note qu'il y a une diminution des intensités de courants anodiques et cathodiques avec le nombre de cycles. En effet, dans le premier cycle $I_a = 0,16$

mA, après il est diminué dans les cycles qui suivent jusqu'à 0 mA aux derniers cycles. ce qui confirme qu'il y a une dissolution total du palladium de la surface de l'or.

III-3-2 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique AFM

III-3-2-a Effet du substrat sur la morphologie

L'observation de l'état de surface des dépôts de palladium a été effectuée au microscope à force atomique (AFM). L'étude de l'effet du substrat sur la morphologie du palladium a été réalisée sur deux substrats : l'argent et l'or (figure III-8).

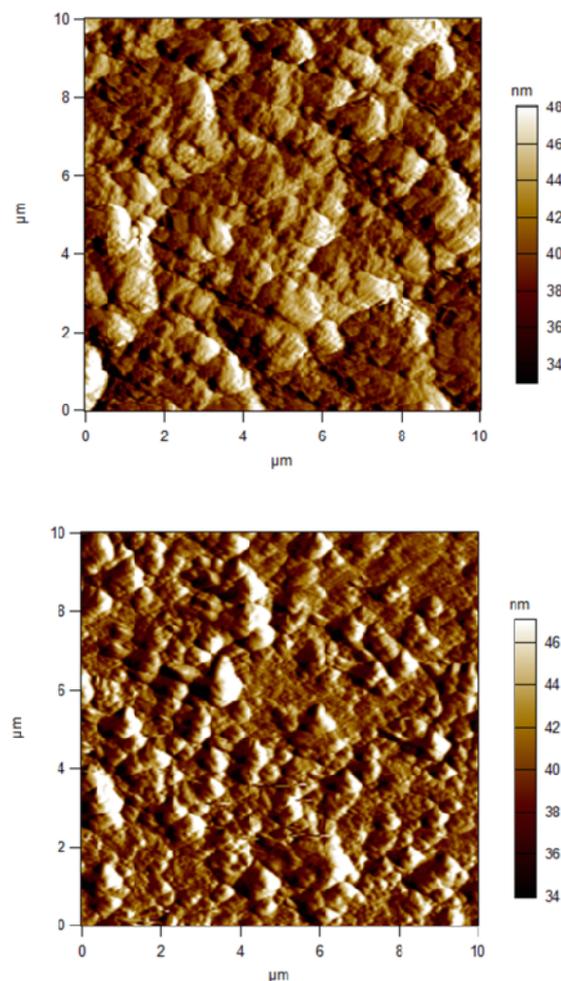


Figure III-8 : Images AFM en 2D du palladium électrodéposé sur des substrats en Argent et en or.

Nous observons sur ces images de type 2D que les deux dépôts possèdent une morphologie assez similaire. En effet, le dépôt de Pd/Ag est presque homogène et couvre toute la surface de l'argent avec une forme presque nodulaire rugueuse. Pour le dépôt Pd/Au,

on remarque aussi une surface homogène avec une morphologie qui adapte une forme nodulaire. La différence majeure entre ces deux images AFM est que des grains du dépôt de Pd/Au son de taille plus petite que ceux du Pd/Ag.

III-3-2-b Effet de la méthode d'électrodéposition sur la morphologie du palladium

Nous avons réalisé deux dépôt par deux techniques différentes : la voltammétrie cyclique (10 cycles de balayage à une vitesse de balayage de 50 mV/s) et la méthode potetiostatique à $E = -0,2$ V et $t = 30$ s. Les deux échantillons ont été examinés par AFM.

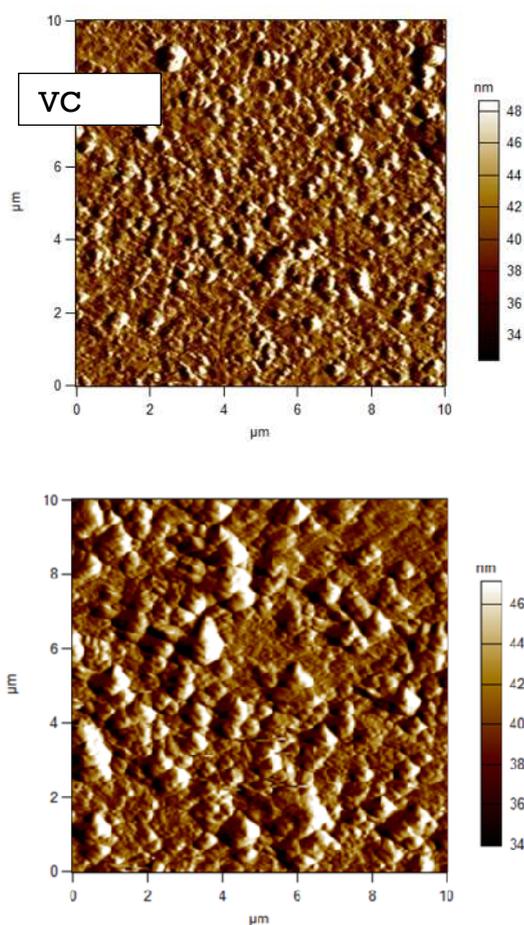


Figure III-9 : Images AFM en 2D des dépôts Pd/Au réalisés par la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Nous observons sur ces images de type 2D (la figure III-9,) que le dépôt de Pd/Au réalisé par la voltammétrie cyclique est presque homogène et couvre toute la surface de l'or avec une forme presque nodulaire. Par contre, pour le dépôt préparé par la méthode

potenstiosatique, on remarque une morphologie qui adapte une forme nodulaire. La différence majeure entre ces deux images AFM de type 2D et que la taille des grains dans la voltammétrie cyclique sont plus petits que dans la potentiostatique.

III-4 Application de l'électrode élaborée sur l'évolution de la réaction d'hydrogène HER

L'électrode Pd/Au élaborée précédemment a été testée pour une application vis-à-vis du dégagement d'hydrogène en milieu fortement acide. Notre objectif global dans la section suivante est d'étudier l'effet de différents paramètres sur l'insertion d'hydrogène dans le Pd.

La Figure III.10 montre le voltammogramme cyclique obtenu sur l'électrode élaborée Pd/Au à $v = 50 \text{ mV/s}$ entre 0 V et -1 V/ECS dans une solution de H_2SO_4 1 M à $\text{pH}=1$.

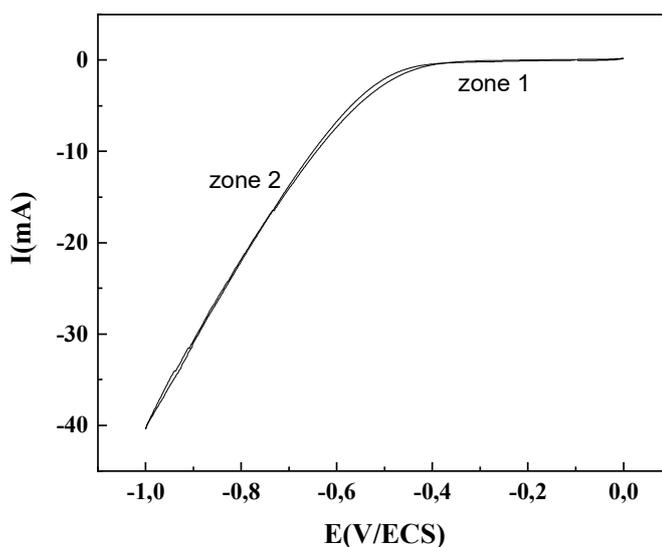


Figure III-10 : Test d'application de l'électrode Pd/Au pour la réaction de l'évolution d'hydrogène HER.

Sur la figure III-10, on remarque deux zones :

➤ Zone (01) : entre 0 V jusqu'à $-0,5 \text{ V}$, aucune réaction électrochimique n'est observée par ce que le courant est nul $I=0 \text{ mA}$.

➤ Zone (02) : entre $-0,5 \text{ V}$ jusqu'à $-1,0 \text{ V}$, un courant cathodique très intense est observé. Ce courant faradique correspond au phénomène de dégagement d'hydrogène où le début de dégagement commence à environ $-0,5 \text{ V/ECS}$



III-4-1 Effet de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réaction de l'évolution d'hydrogène (HER), nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 5, 10, 25 et 50 mV/s.

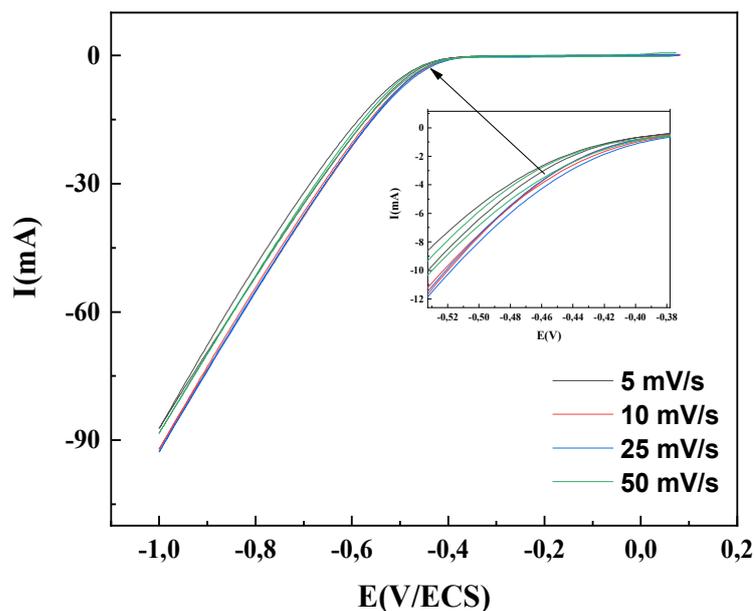


Figure III-11 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur Pd/Au dans H₂SO₄ à différentes vitesses de balayage (v).

Tableau III-3 : Tableau de comparaison entre le potentiel au début de réaction et le courant à la fin de la réaction d'hydrogène.

Vitesse (V/s)	Potentiel au début de la réaction (V/ECS)	Courant à la fin de la réaction (mA)
5	-0,46	-87,26
10	-0,44	-92,09
25	-0,44	-92,77
50	-0,45	-88,55

D'après la figure III-11 et le tableau III-3, on peut dire qu'il n'y a pas d'influence remarquable de la vitesse de balayage sur la réaction de dégagement d'hydrogène, soit au début de la réaction ou à la fin.

III-4-2 Test de stabilité du HER

Pour tester l'effet de stabilité de notre électrode de type Pd/Au vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène, nous avons utilisé la chronoampérométrie dans un bain électrolytique de 1M de H_2SO_4 a pH=1. La température pour faire le test de stabilité de HER est fixée à $25C^\circ$ et le potentiel cathodique appliqué est fixé à $-0,5 V$.

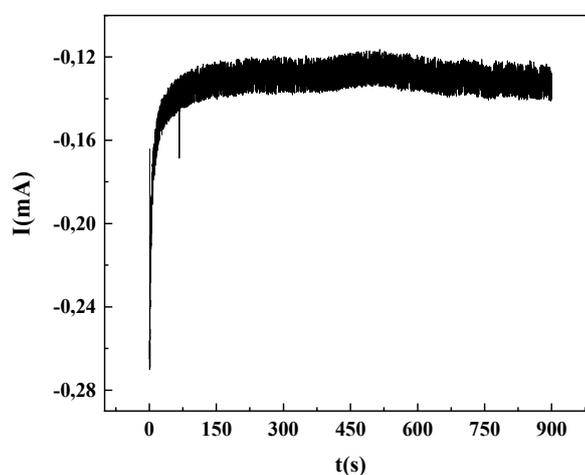


Figure III-12 : Test de stabilité de l'électrode Pd/Au à la réaction HER.

D'après cette figure, on remarque que notre électrode Pd/Au suit un comportement que nous pourrions considérer comme classique : au bout d'un certain temps, 80 s dans notre cas, le courant se stabilise vers $-0,12 mA$ et reste constante pendant la période prolongée à 900 s où la réaction de dégagement d'hydrogène s'effectue continuellement. En effet, ce test indique une bonne stabilité de notre électrode dans ce milieu d'étude et elle peut servir comme cathode aux piles à hydrogène.

III-4-3 Effet du temps d'électrodéposition du palladium sur HER

Des électrodes Pd/Au ont été élaborées à différentes durées d'électrodéposition du palladium sur Au ; puis elles ont été testées vis-à-vis de la réaction du dégagement de l'hydrogène en milieu acide. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure III-13.

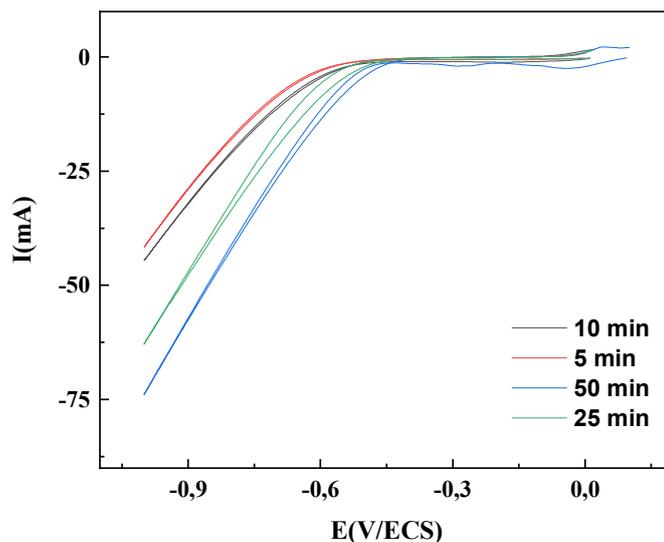


Figure III-13 : voltammétrie cyclique hors de l'effet de dégagement de l'hydrogène sur le temps de déposition du Pd/Au obtenu dans une solution qui contient 1M de H_2SO_4 à $v=50$ Mv/s.

D'après la figure III-13, on remarque qu'avec l'augmentation du temps d'électrodéposition du palladium, l'évolution de la réaction d'hydrogène augmente et que le point de départ (potentiel) de la réaction diffère d'une électrode à l'autre. Par exemple, l'échantillon préparé à 5min de dépôt, le potentiel la réaction commence à -0.6 V/ECS, alors que l'électrode préparée à 25 min, le potentiel est plus positif ($-0,5$ V/ECS).

Donc, l'augmentation du temps d'électrodéposition du palladium peut affecter les performances catalytiques de l'électrode dans la réaction HER. Un temps plus élevé peut conduire à une croissance plus épaisse de la couche de Pd sur l'électrode. Cela peut augmenter la surface active de l'électrode Pd/Au, ce qui pourrait favoriser une meilleure réactivité vis-à-vis de la réaction HER.

III-4-4 Effet de substrat sur HER

Afin de comparer l'effet catalytique de notre électrode avec d'autres matériaux utilisés dans la littérature, l'évolution de la réaction d'hydrogène a été étudiée sur différents substrats tels que : le carbone vitreux, l'or, le platine et Pd/Au. La figure III.14 montre les résultats obtenus.

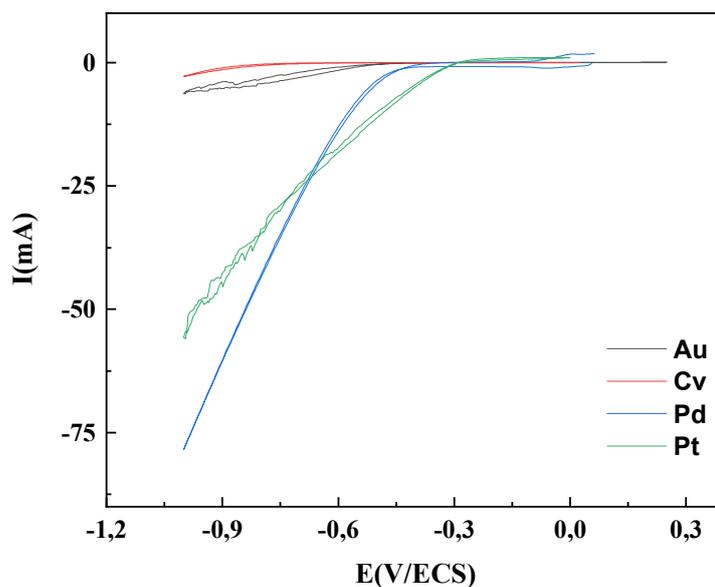


Figure III 14: Courbes de comparaison entre les matériaux (Pt, Au, CV et Pd/Au) vis-à-vis de HER.

Il est clair sur cette que les différents substrats utilisés présentent une activité catalytique variable pour la réaction HER. Par exemple, le platine (Pt) est le meilleur catalyseur pour HER en raison de sa capacité à adsorber les espèces réactives et à faciliter les réactions électrochimiques à son interface. Les autres substrats, tels que le carbone vitreux et l'or présentent une activité catalytique élevée très faible en comparaison avec le platine. On constate également que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique comparable avec le platine. En effet, la surtension de dégagement d'hydrogène sur Pd/Au (-0,5 V) est plus rapide et intense que sur CV et Au.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les catalyseurs à base de palladium sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment la catalyse homogène et hétérogène, la chimie fine, la synthèse de produits pharmaceutiques, la chimie organique, la dégradation des polluants, et la production d'hydrogène. Cependant, il est important de noter que le palladium est un métal coûteux, ce qui peut limiter son utilisation à grande échelle dans certaines applications. Des efforts de recherche continus visent à développer des catalyseurs à base de palladium plus économiques et à améliorer encore leurs performances catalytiques. L'électrodéposition en couches fines du palladium sur d'autres substrats est l'une des solutions pour remplacer les matériaux catalytiques chers tels que, le platine, l'or ou le palladium massif. Ainsi ce travail s'est d'abord attaché à une description du comportement électrochimique du palladium en solution aqueuse sur un substrat en or. Ensuite, une étude de quelques paramètres influant l'électrodéposition du palladium sur l'or a été effectuée pour comprendre et optimiser les conditions d'élaboration de l'électrode Pd/Au et son application vis-à-vis de la réaction HER (réaction d'évolution de l'hydrogène).

Parmi les paramètres étudiés, il a été déterminé que la concentration du Pd, le potentiel de dépôt et la vitesse de balayage appliquée par voltammétrie cyclique avaient tous effets profonds sur la cinétique de l'électrodéposition du palladium sur la surface de l'or.

En effet, en utilisant la voltammétrie cyclique, nous avons trouvé que la concentration de la solution PdCl₂ a une influence directe sur le mécanisme et la cinétique de déposition du palladium. Pour les concentrations de Pd²⁺ faibles, (10⁻⁴ et 10⁻² M) donnent une cinétique d'électrodéposition du métal (Pd) en deux étapes contrôlées par la diffusion. Alors que pour les concentrations élevées comme 10⁻¹ M, le processus de déposition devient irréversible (pas de pics d'oxydation dans le balayage retour) et qui se fait en une seule étape.

L'application des potentiels cathodiques pour l'électrodéposition du Pd par chronoampérométrie suit le comportement décrit par la loi de Cottrell. Nous avons constaté que l'intensité du courant du dépôt de Pd augmente d'avantage lorsque le potentiel tend vers des valeurs moins cathodiques (-0,1 et -0,2 V/ECS), ce qui signifie par conséquent une élévation considérable de la quantité de Pd déposée.

Conclusion générale

Les observons en 2D par AFM de la morphologie des dépôts réalisés avec deux techniques différentes à savoir : la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ont donnée des surfaces couvertes par les microparticules de Pd de façon homogènes avec des forme nodulaires.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons testé l'électrode Pd/Au élaboré à potentiel constant vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas d'influence de la vitesse de balayage sur la cinétique la réaction de dégagement d'hydrogène.

Le test de stabilité de l'électrode Pd/Au dans un bain électrolytique de 1M de H₂SO₄ a pH=1 a révélé une bonne stabilité de notre électrode dans ce milieu d'étude. Nous avons trouvé également que le temps d'électrodéposition du palladium peut affecter les performances catalytiques de l'électrode dans la réaction HER. Un temps plus élevé peut conduire à une croissance plus épaisse de la couche de Pd sur l'électrode ce qui favorise une meilleure réactivité vis-à-vis de la réaction HER.

Enfin, l'étude de l'effet du substrat sur HER a montré que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique meilleure que le carbone vitreux et l'or.

Les résultats obtenus au cours de ce mémoire et les conditions que l'on a pu en tirer sont loin de mettre un point final à cette étude. Il y a encore beaucoup de zones d'ombre qui justifient une poursuite dès ce travail pour qu'on puisse conclure que notre électrode peut servir comme cathode aux piles à hydrogène.

Résumé :

Ce travail est axé sur l'étude de quelques paramètres influant la cinétique et le mécanisme d'électrodéposition du Pd métallique sur un substrat en or à partir d'une solution aqueuse en PdCl₂ contenant un sel support de chlorure de potassium. L'électrodéposition a été étudiée par voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). Ainsi, la méthode du potentiel constant a été utilisée pour l'élaboration de nos électrodes modifiées Pd/Au en faisant varier les potentiels et les temps. Le matériau obtenu a été caractérisé électrochimiquement et morphologiquement à l'aide d'une microscopie à force atomique (AFM). Et dans une deuxième partie de ce travail, une application vis-à-vis de la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) a été testée et les résultats ont montré que notre électrode Pd/Au donne un effet catalytique meilleure que le carbone vitreux et l'or.

Mots clés : Electrodeposition, palladium, or, HER, voltammétrie cyclique.

Abstract:

This work focuses on studying several parameters that influence the kinetics and mechanism of Pd electrodeposition on a gold substrate from an aqueous solution of PdCl₂ containing a supporting salt of potassium chloride. The electrodeposition was investigated using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The constant potential method was employed to fabricate our modified Pd/Au electrodes by varying the potentials and durations. The resulting material was characterized electrochemically and morphologically using atomic force microscopy (AFM). In the second part of this work, an application related to the hydrogen evolution reaction (HER) was tested, and the results demonstrated that our Pd/Au electrode exhibited better catalytic performance compared to glassy carbon and gold.

Key words: electrodeposition, palladium, gold, HER, cyclic voltammetry.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة بعض العوامل المؤثرة على حركية وآلية الترسيب الكهربائي للـ Pd المعدني على ركيزة ذهبية من محلول مائي من PdCl₂ يحتوي على ملح داعم من كلوريد البوتاسيوم. تمت دراسة الترسيب الكهربائي عن طريق قياس الجهد الدوري (VC) والقياس الزمني (CA). وبالتالي، تم استخدام طريقة الجهد الثابت لتطوير أقطاب Pd / Au المعدلة من خلال تغيير الإمكانيات والأوقات. تم وصف المادة التي تم الحصول عليها كهربائياً وصرفياً باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM). وفي الجزء الثاني من هذا العمل، تم اختبار تطبيق تجاه تفاعل تطور الهيدروجين (HER) وأظهرت النتائج أن قطب Pd / Au يعطي تأثيراً تحفيزياً أفضل من الكربون والزجاجي والذهب.

كلمات مفتاحية: الترسيب الكهربائي، البلاديوم، الذهب، HER، قياس الفولتميتر الدوري.