

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 الابراهيمى- 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 du comportement électrochimique de nickel-cobalt  
dans un milieu complexé par l'acide borique.**

Présenté Par :

Benabbas Hanifa & Benbettiche Khaoula

Le : Juin 2022

**Jury de soutenance :**

|              |                |             |           |
|--------------|----------------|-------------|-----------|
| Président    | : A.Bouzid,    | Professeur, | Univ-BBA. |
| Encadreur    | : M. HAMLIA,   | MCB,        | Univ-BBA. |
| Examineur 1: | M.Bouabdellah, | MCB,        | Univ-BBA. |

# Remerciements

*Nous remercions tout d'abord ALLAH qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile et apportera un plus de chose à la science.*

*Nous remercions notre encadrante Dr M.HAMLA, maitre de conférences, pour avoir accepté de m'encadrer et pour nous avons tout au long de ce travail avec beaucoup de patience, ainsi que pour ses conseils judicieux et ses Encouragement.*

*Nous exprimons tous nous remerciements à Monsieur le Président du jury Pr. A.Bouzid, et membres du jury*

*Dr. M. Bouabedellah, pour avoir bien voulu accepte de juger ce travail.*

*Un grand merci à mes camarades de la promotion (2022 -2023) Chimie analytique université Mohamed El Bachir el Ibrahimi.*

*Nous remercions toutes les personnes de la faculté de science de la matière pour leur aide et leur gentillesse. Merci à toutes les personnes qui ont cru en nous afin que nous réalisations ces merveilleux défis.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*À mes très chers parents qui ont consacré toute leur vie à  
me soutenir et m'encourager durant toutes mes études, que  
Dieu les bénisses.*

*À mes frère et mes sœurs.*

*À tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour*

*À mon binôme khaoula et sa famille.*

*Tous ceux que j'aime*

*Hanifa.*

# *Dédicace*

*Je tiens C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail:*

*A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices. Belaïba  
Akila.*

*A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.  
Ben bettiche Amar.*

*A mes chers Sœurs wanissa , habiba et son mari et ses enfants. Yacine,  
Amani, abdel-Ghafour.*

*A mes chers frères Chokri , Rabeh et sa fille Braa.*

*A mon mari, mon amour et mon soutien. Nabil dehiri.*

*A mes amis Ibtissam, samira, Rokaya, Hajer, Chapi, Ines, Tyama, Amina,  
Namira, Sara, Amel, Lewiza, Firouz, Amira, a toute personne qui occupé  
une place dans ma vie.*

*A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour*

*A mon binôme Hanifa et sa famille.*

*Khaoula*

# **SOMMAIRE**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>01</b> |
| <b>Chapitre I: l'alliage binaire de Nickel-Cobalt</b>               |           |
| <b>I.1. Notion d'électrochimie</b>                                  | <b>03</b> |
| <b>I.1.1 Réaction électrochimique</b>                               | <b>03</b> |
| <b>I.1.2 Potentiel d'électrode</b>                                  | <b>04</b> |
| <b>I.1.3 Relation de Nernst</b>                                     | <b>05</b> |
| <b>I.2 l'alliage binaire de Nickel-Cobalt</b>                       | <b>06</b> |
| <b>I.2.1 Définition</b>   | <b>06</b> |
| <b>I.2.2 Propriété de l'alliage binaire Ni-Co</b>                   | <b>07</b> |
| <b>I.3 L'électrolyte Ni – Co</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>I.4 la cinétique à interface électrode-électrolyte</b>           | <b>13</b> |
| <b>I.5 Electrodéposition des alliages</b>                           | <b>17</b> |
| <b>I.5.1 Définition</b>   | <b>17</b> |
| <b>I.5.2 Principe d'électrodéposition</b>                           | <b>17</b> |
| <b>I.6 Mécanisme de l'électrocrystallisation de l'alliage Ni-Co</b> | <b>20</b> |
| <b>I.7 Nucléation et croissance électrochimique</b>                 | <b>22</b> |
| <b>I.7.1 Nucléation</b>   | <b>22</b> |
| <b>I.7.2 Croissance cristalline</b>                                 | <b>26</b> |
| <b>Chapitre II : Méthode électrochimique</b>                        |           |
| <b>II.1 Montage et cellule électrochimique</b>                      | <b>28</b> |
| <b>II.1.1 Les électrolytes</b>                                      | <b>28</b> |
| <b>II.1.2 Potentiostat/Galvanostat</b>                              | <b>28</b> |
| <b>II.1.3 Cellule électrochimique</b>                               | <b>29</b> |

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>II.1.4</b> | Matériaux d'électrodes                          | <b>30</b> |
| <b>II.2</b>   | <b>Technique électrochimique</b>                | <b>32</b> |
| <b>II.2.1</b> | Voltammétrie cyclique(VC)                       | <b>32</b> |
| <b>II.2.3</b> | Chronoampérométrie(CA)                          | <b>35</b> |
| <b>II.2.4</b> | Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | <b>36</b> |
| <b>II.2.5</b> | Droites de tafel                                | <b>40</b> |

### **Chapitre III : comportement électrochimique de nickel-cobalt**

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>III.1</b> | <b>Comportement électrochimique du Nickel</b>             | <b>42</b> |
|              | a) Voltammétrie cyclique                                  | <b>42</b> |
|              | b) Effet de la vitesse de balayage                        | <b>43</b> |
|              | c) Régime de réduction de Ni                              | <b>45</b> |
| <b>III.2</b> | <b>Comportement électrochimique du Cobalt</b>             | <b>47</b> |
|              | a) Voltammétrie cyclique                                  | <b>47</b> |
|              | b) Effet de la vitesse de balayage                        | <b>48</b> |
|              | c) Régime de réduction de Co                              | <b>50</b> |
| <b>III.3</b> | <b>Comportement électrochimique du Nickel-Cobalt</b>      | <b>51</b> |
|              | a) Voltammétrie cyclique                                  | <b>51</b> |
|              | b) Effet de la vitesse de balayage                        | <b>52</b> |
|              | c) Régime de réduction de Ni-Co                           | <b>54</b> |
| <b>III.4</b> | <b>Les droites de tafel</b>                               | <b>56</b> |
| <b>III.5</b> | <b>La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)</b> | <b>57</b> |
|              | <b>Conclusion générale</b>                                | <b>60</b> |
|              | <b>Références bibliographiques</b>                        |           |

*Liste des figures*

| N°          | Titre   | Pages     |
|-------------|---|-----------|
| <b>I.1</b>  | Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction électrochimique).  | <b>06</b> |
| <b>I.2</b>  | Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni .  | <b>07</b> |
| <b>I.3</b>  | La résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl   | <b>8</b>  |
| <b>I.4</b>  | Variation des taux d'usure de (a) nickel nanocristallin et (b) cobalt nano cristallin.  | <b>10</b> |
| <b>I.5</b>  | Taux d'usure en fonction de la teneur en cobalt dans les alliages de Ni-Co  | <b>10</b> |
| <b>I.6</b>  | Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.  | <b>14</b> |
| <b>I.7</b>  | Les quatre régions dans la relation générale courant-potentiel.   | <b>15</b> |
| <b>I.8</b>  | Variation de la concentration de réactif durant l'électrolyse<br>$t_0, t_1, t_2, t_3, t_4, t_5$ présentent le temps passé depuis le début de l'électrolyse. | <b>16</b> |
| <b>I.9</b>  | Schéma de principe du dépôt par voie électrolytique.  | <b>20</b> |
| <b>I.10</b> | Compositions des alliages en fonction des concentrations de $Co^{2+}$ dans les bains.   | <b>21</b> |
| <b>I.11</b> | nucléation tridimensionnelle (3D).  | <b>23</b> |
| <b>I.12</b> | variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.   | <b>23</b> |
| <b>I.13</b> | nucléation bidimensionnelle (2D)  | <b>24</b> |
| <b>I.14</b> | Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline.  | <b>27</b> |
| <b>II.1</b> | Potentiostat/ Galvanostat de type Voltalab PGZ 301.   | <b>29</b> |
| <b>II.2</b> | Cellule électrochimique à trois électrodes.   | <b>29</b> |
| <b>II.3</b> | Schéma de l'électrode de travail.   | <b>30</b> |
| <b>II.4</b> | Electrode auxiliaire en platine   | <b>30</b> |
| <b>II.5</b> | Constitution d'une électrode de référence. (au calomel saturé et au chlorure d'argent)  | <b>31</b> |
| <b>II.6</b> | L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques .   | <b>33</b> |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>II.7</b>  | Voltamogramme Cyclique d'un couple redox.  | <b>34</b> |
| <b>II.8</b>  | Différentes allures des voltampérogrammes selon la rapidité du système .   | <b>34</b> |
| <b>II.9</b>  | Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D)   | <b>36</b> |
| <b>II.10</b> | L'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale  | <b>37</b> |
| <b>II.11</b> | Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.   | <b>38</b> |
| <b>II.12</b> | Courbes de droites de Tafel.   | <b>41</b> |
| <b>III.1</b> | voltampérogramme cyclique sur une électrode de Platine (Pt) par rapport (ECS et Ag/AgCl ) pour 0,1M de chlorure de nickel et de 0,1M d'acide borique, vitesse balayage de 100 mV. s <sup>-1</sup> , pH= 5.3.   | <b>43</b> |
| <b>III.2</b> | Voltampérogrammes cycliques de Nickel obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75et 100mV/s à pH=5,3   | <b>44</b> |
| <b>III.3</b> | variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ )(a-b).etde potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ )(a'-b').sur un substrat de Pt de : Ni à pH=5,3. | <b>45</b> |
| <b>III.4</b> | influence de la vitesse sur la réduction du Nickel.  | <b>46</b> |
| <b>III.5</b> | Evolution de la densité de courant du Nickel en fonction de la vitesse de d'électrode de travail   | <b>46</b> |
| <b>III.6</b> | voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt par rapport (ECS et Ag/AgCl ) pour 0,1M de chlorure de cobalt et de 0,1M d'acide borique, vitesse de balayage 100 mV. s <sup>-1</sup> , pH= 5.3.   | <b>48</b> |
| <b>III.7</b> | Voltampérogrammes cycliques de Cobalt obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75et 100mV/s à pH=5,3.  | <b>49</b> |
| <b>III.8</b> | variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ )(a-b)et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ )(a'-b').sur un substrat de Pt de : Co à pH=5,3. | <b>50</b> |

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>III.9</b>  | influence de la vitesse sur la réduction du cobalt.   | <b>51</b> |
| <b>III.10</b> | Evolution de la densité de courant du cobalt en fonction de la vitesse de d'électrode de travail.   | <b>51</b> |
| <b>III.11</b> | voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt par rapport (ECS et Ag/AgCl ) pour 0,1M de chlorure de Nickel +0,1 de chlorure de cobalt +0,1M d'acide borique avec vitesse de 100 pH = 5.3.  | <b>52</b> |
| <b>III.12</b> | Voltampérogrammes cycliques de Ni-Co obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75et 100mV/s à pH=5,3.  | <b>53</b> |
| <b>III.13</b> | variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ )(a-b)et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ )(a'-b') sur un substrat de Pt de l'alliage Ni-Co à pH=5,3. | <b>54</b> |
| <b>III.14</b> | influence de la vitesse sur la réduction du Ni-Co.  | <b>55</b> |
| <b>III.15</b> | Evolution de la densité de courant du Nickel-cobalt en fonction de la vitesse de d'électrode de travail.  | <b>55</b> |
| <b>III.16</b> | Courbe de polarisation et tracé de la droite de tafel dans le plan - semi logarithmique pour le a-Ni ; b-Co ; c-Ni-Co.  | <b>57</b> |
| <b>III.17</b> | Diagramme d'impédance électrochimique du système a-Ni , b-Co, c-Ni-Co.  | <b>58</b> |

**Liste des tableaux**

| <b>N°</b>    | <b>Titre</b>  | <b>Pages</b> |
|--------------|---|--------------|
| <b>I.1</b>   | Composition chimique des différents électrolytes utilisés pour le dépôt de l'alliage Ni-Co. | <b>12</b>    |
| <b>II.1</b>  | Récapitulatif des différents symboles, paramètres et expressions de l'impédance.            | <b>39</b>    |
| <b>III.1</b> | Valeurs de $E_{corr}$ et $i_{corr}$ déterminées par la méthode de Taf                       | <b>56</b>    |
| <b>III.2</b> | Valeurs de $R_1$ , $R_2$ et $C$ (capacité) enlevées du diagramme d'impédance.               | <b>59</b>    |

Liste des abréviations et symboles

**E<sub>0</sub>**: Potentiel standard pris dans les conditions standard.

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**: Symbole chimique de l'acide borique.

**b<sub>a</sub>**: Pente de Tafel anodique.

**b<sub>c</sub>**: Pente de Tafel cathodique.

**e<sup>-</sup>**: Electron.

**β<sub>c</sub>**: Coefficient de transfert de charge cathodique de la cathode.

**2D** : Croissance bidimensionnelle.

**3D** : Croissance tridimensionnelle.

**C** : Capacité (F).

**C** : Concentration (mol/cm<sup>3</sup>).

**CA** : Chronoampérométrie.

**CE** : Contre électrode.

**Co** : Symbole chimique du cobalt.

**D** : Coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s).

**E** : Potentiel (V)

**E** : potentiel d'électrode.

**E<sub>0</sub>** : Potentiel standard pris dans les conditions standard.

**ECS** : Electrode au calomel saturé.

**ENH** : Electrode normale à hydrogène.

**ER** : Electrode de référence.

**ET** : Electrode de travail.

**f** : constante de faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

**HCl**: Symbole chimique de l'acide chlorhydrique

*i* : Densité du courant appliquée(A/cm<sup>2</sup>)

**I** : Courant (A).

*M* :Masse molaire des ions métallique (g. mol<sup>-1</sup>).

**Me**: Métal

**mHz** : mili-Hertz.

**n** : Nombre d'électrons d'échange.

**Ni** : Symbole chimique du nickel.

**pH** : -log<sub>10</sub> de la concentration du proton.

**Pt** : Symbole chimique du platine.

**R** : Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>)

**Red** : Espèce réduite d'un couple rédox.

**SIE**: Spectroscopie d'impédance électrochimique .

**t** : Temps (s).

**v** : Vitesse de balayage (mV. s<sup>-1</sup>).

**VC** : Voltamétrie cyclique.

**η** : Surtension

**ω** : Pulsation

# *Introduction générale*

## **Introduction:**

L'histoire et le développement du nickel et du cobalt, ainsi que leurs alliages, sont parallèles entre eux de plusieurs manières. Le nickel a été utilisé pour la première fois par l'homme ancien dans des épées et des instruments façonnés à partir de météorites de fer-nickel. Aujourd'hui, le nickel est largement utilisé comme constituant clé dans les aciers inoxydables, les aciers faiblement alliés et les fontes comme élément de base pour de nombreux alliages résistant à la corrosion et à la chaleur et dans des matériaux spéciaux tels que des alliages magnétiques et des alliages à expansion contrôlée. Le cobalt aussi est utilisé comme élément d'alliage critique dans les superalliages, les carbures cémentés et les aciers à outils à grande vitesse, comme élément de base pour alliages résistant à l'usure, et dans divers composants électroniques et les produits chimiques[1].

Également, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Ni-Co dépendent de sa composition et de sa structure; ces dernières sont liées intimement aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques, le pH du milieu, le potentiel ou le courant imposé,....etc.[2].

Le but de ce travail est l'étude de comportement électrochimique des alliages métalliques binaires Nickel-Cobalt par différentes méthodes électrochimiques tel que la voltammétrie cyclique, les droites de Tafel et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Mais bien avant cela, le comportement électrochimique individuel des éléments Ni et Co a été exploré dans les mêmes conditions.

Ce travail est composé d'une introduction générale plus trois chapitres et se termine par une conclusion générale.

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présenterons quelques notions théoriques concernant l'électrochimie, l'alliage binaire nickel-cobalt, leurs propriétés, les électrolytes et électrodéposition des alliages,.....etc.
- ❖ Le deuxième Chapitre porte sur les principales techniques d'étude, les conditions expérimentales et les dispositifs expérimentaux utilisés.

- ❖ Le dernier chapitre de ce mémoire est consacré aux les principaux résultats obtenus sur l'étude du comportement électrochimique de nickel-cobaltdans un milieu complexé par l'acide borique ( $H_3BO_3$ ).

Enfin, la conclusion générale retrace les différents points abordés dans le mémoire ainsi que les principaux résultats obtenus.

***Chapitre I :***  
***L'alliage binaire de nickel-cobalt***

Dans ce premier chapitre nous présentons quelques notions générales concernant l'alliage binaire de Ni-Co, où allons-nous commencer par une définition, quelques notions d'électrochimie, le potentiel d'électrode, la relation de Nernst, l'électrodeposition d'alliages, la mécanique de l'électrocrystallisation de l'alliage binaire de Ni-Co, à la fin nous allons expliquer la Nucléation et la croissance électrochimique avec leur types (Nucléation tridimensionnelle, bidimensionnelle instantanée et progressive).

### **I.1. Notions d'électrochimie :**

Les notions d'oxydant et réducteur sont définies relativement à un échange d'électrons entre un accepteur et un donneur. Par définition, on appelle oxydant l'accepteur d'électron et réducteur le donneur d'électron.

En conséquence, l'oxydation est une perte d'électron subie par le réducteur, alors que la réduction est gain d'électron subie par l'oxydant [3].

#### **I.1.1. Réactions électrochimiques :**

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimiques, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



**Ox/Red** désigne le couple oxydant/réducteur ou le couple d'oxydoréduction.

#### **a) Réaction électrochimique et électronique de nickel :**

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni<sup>2+</sup> (-0,250 V/E.H.N) le rend plus noble que le fer (-0,44V), mais, du fait de forte irréversibilité de réaction:



Et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalines, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexant.

Les sels simples fournissent une haute activité en cation  $\text{Ni}^{2+}$  puisqu'entièrement dissociés.

Anode et cathode sont alors le siège de réaction symétrique assurant la constante de l'électrolyte:

- Dissolution de nickel a l'anode:



- Dépôt de nickel à la cathode:



La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95% à 97% entre pH 2 et 6 [4].

#### b) Réaction électrochimique et électronique de cobalt :

Le cobalt est un métal gris bleu brillant, dur et ductile. Sa surface ne réagit pas au contact de l'air, Il peut réagir avec des acides dilués. Il précède le Rhodium et l'Iridium dans le sou groupe B7 de la 9<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique des éléments [5].

Le cobalt a été très couramment employé au cours de ces dernières années dans les phases HDL, afin de conférer des propriétés électrochimiques intéressantes. En effet, il est possible d'oxyder la forme  $\text{Co}^{2+}$  présente dans le matériau de départ en  $\text{Co}^{3+}$  en appliquant des potentiels assez faibles de l'ordre de 0,4 V/ECS (Electrode au Calomel Saturé) [6].

#### I.1.2. Potentiel d'électrode :

Dans un solide [7], pour qu'il y ait transfère d'électrons du solide vers le vide, celui-ci doit traverser une barrière de potentiel  $\Delta\Phi$  de même dans une interface électrochimique pour qu'il y'ait passage d'ions de la phase solide (électrode métallique) vers la phase liquide (électrolyte) celui-ci doit traverser une barrière de potentiel donnée par :

$$\Phi_{\text{abs(m)}} = \Phi_{\text{m}} - \Phi_{\text{l}} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

- $\Phi_{\text{m}}$  : potentiel de la phase solide
- $\Phi_{\text{l}}$  : potentiel de la phase liquide

En pratique cette grandeur n'est pas mesurable, on mesure la différence de potentiel entre les deux phases solide /liquide par rapport à une référence dont le potentiel est constant, son potentiel est donné par l'équation

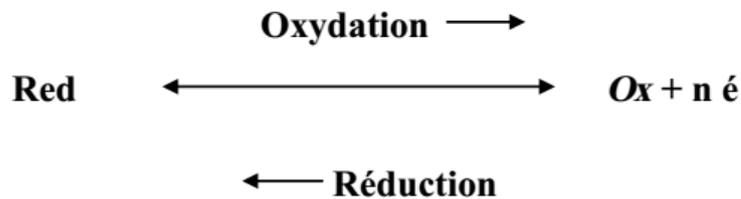
$$1 \quad \Phi_{\text{abs (ref)}} = \Phi_{\text{ref}} - \Phi \quad (\text{I.7})$$

La tension relative égale à la différence de tensions absolues des deux électrodes

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{abs(m)}} - \Phi_{\text{abs(ref)}} \quad (\text{I.8})$$

**I.1.3. Relation de Nernst :**

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leur état métallique tel que le fer, ils ont tendance à revenir à leur état initial, c'est-à-dire à la forme oxydée qui est thermodynamiquement stable. C'est un phénomène chimique qui est appelé corrosion. Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation).



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions (figure I.1).

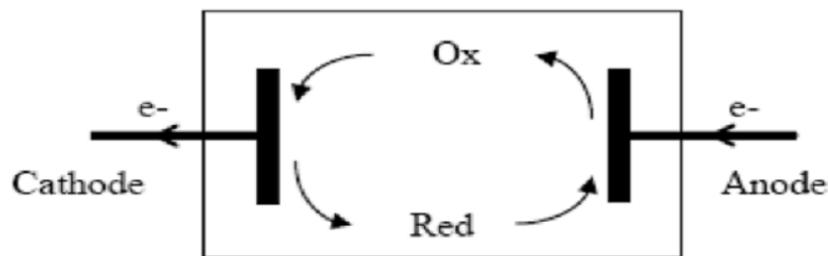
La relation de Nernst relie la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique d'un couple ( $E_{\text{eq}}$ ), à celle de son potentiel (d'équilibre) standard ( $E^{\circ}_{\text{eq}}$ ) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives soluble.

Dans le cas considéré, l'expression s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \left[ \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right] \quad (\text{I.9})$$

Avec

- $E_0$  : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal .
- $n$  : nombre d'électrons .
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ ) .
- $F$  : nombre de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ ) .
- $T$ : température absolue.
- $C_{\text{ox}}$  et  $C_{\text{red}}$ : concentration des espèces ox et red en solution.



**Figure I.1:** Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction Electrochimique).

Le potentiel standard de l'électrode  $E_0$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel. Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsqu'il n'y a pas de courant [8].

## I.2. l'alliage binaire de cobalt-nickel:

### I.2.1 Définition :

Les alliages Ni-Co sont attractifs en raison de bonnes propriétés fonctionnelles parmi lesquelles les propriétés magnétique, mécaniques, tribologiques, thermiques, électrocatalytiques, et en corrosion, pouvant être meilleures que celles affichées par les métaux purs[9].

Les alliages métallique sont obtenus par fusion de deux ou plusieurs éléments.les alliages métallique peuvent être binaire, ternaire, quaternaire, ceux qui renferment successivement 2,3 ou 4 élément. Les substances constituant l'alliage s'applique les constituants. Un alliage peut se trouver en état d'équilibre stable ou métastable [10].

### I.2.2 Propriétés de l'alliage binaire de Ni-Co :

La composition des alliages utilisés pour la fabrication des objets dépend directement des minerais dont pouvaient disposer les métallurgistes[11].

#### a) Résistance à la corrosion :

Le nickel et les alliages à base de nickel sont utilisés pour une grande variété d'applications, la plupart impliquant une résistance à la corrosion et / ou une résistance à la chaleur[12]. Les alliages à base de cobalt sont souvent conçus avec des niveaux significatifs de nickel. L'addition de nickel (fréquemment dans la plage de 10 à 35%) stabilise la matrice fcc souhaitée, contribue au renforcement des solutions solides et améliore la résistance aux CSC (corrosion) sous contrainte [13].

Bakhit et al [12]. ont réalisé des courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni en variant la quantité de cobalt dans le film de 0 à 45 %, les dépôts obtenus sont testés dans une solution corrosif de 3.5 % NaCl à la température ambiante (Figure I.2). Ces derniers ont trouvé que la composition de l'alliage Co-Ni (17 % en Co) présente une densité de courant de corrosion la plus basse, une résistance de polarisation la plus élevée et expose la vitesse de corrosion la plus faible dans la gamme étudiée [12].

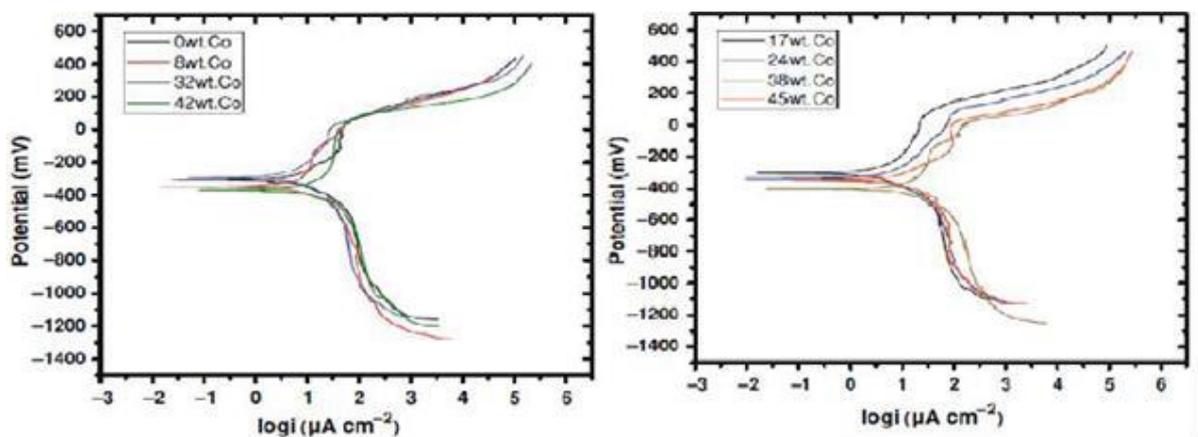
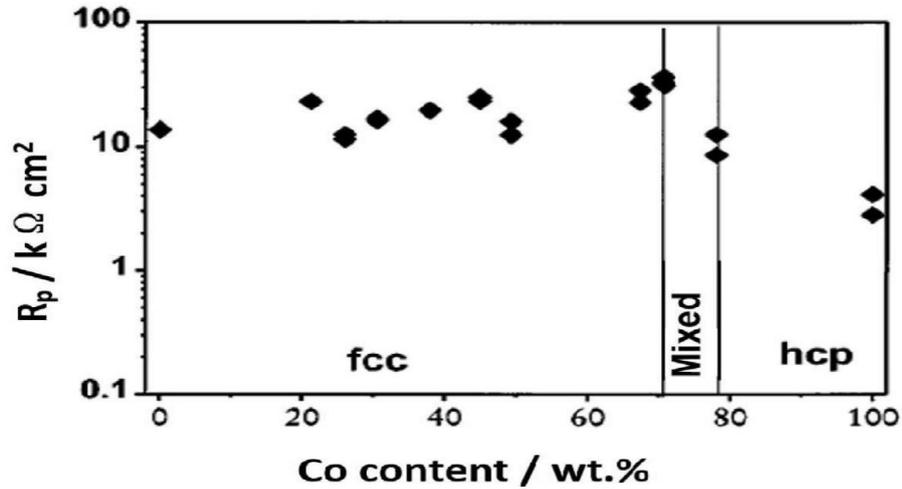


Figure I. 2: Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni [12] .

Egalement, Myung et al [12]. ont étudié également la résistance à la corrosion des alliages Ni-Co préparé à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la (figure I.3) , la résistance à la corrosion a augmenté légèrement avec

l'augmentation du cobalt jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 70 % puis elle a diminué brusquement. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure fcc ont une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts riches en cobalt avec une structure hcp [12].

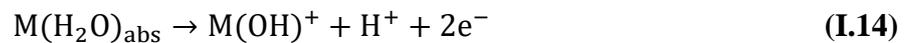


**Figure I.3:** La résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl [12].

La corrosion des alliages Co-Ni est expliquée par les réactions suivantes[12] :



La formation du film de passivation sur la surface d'électrode comprend les étapes suivantes [12] :



La dissolution de l'espèce adsorbée conduit à la destruction du film passif [12].

**b) Résistance à l'usure :**

Les revêtements peuvent être appliqués par de nombreux procédés afin d'améliorer les propriétés de la surface. Ils peuvent être produits par dépôt de films sur des substrats ou par des réactions impliquant des matériaux de substrat [12].

Suite au succès des matériaux d'outils de base de cobalt pendant la première guerre mondiale, ils ont ensuite utilisés à partir d'environ 1922 dans une forme de soudure pour protéger les surfaces de l'usure [14]. La plus grande application pour les alliages de cobalt est pour la résistance à l'usure. Il convient toutefois de noter que certains alliages de cobalt développés pour des applications résistantes à la chaleur ou à la corrosion, présentent également une très bonne résistance à l'usure par rapport aux autres alliages ferreux ou non ferreux [15].

Les revêtements à base de nickel électrolytique, formés par une réaction de réduction auto catalytique avec des agents réducteurs, présentent une bonne résistance à la corrosion et à l'usure et fournissent une autre solution rentable pour remplacer les revêtements de chrome dur [12].

Les alliages Co-Ni déposés par électrolyse présentent des propriétés tribologiques améliorées, une résistance mécanique élevée, d'excellentes propriétés magnétiques et une activité électro catalytique unique, qui peuvent être utilisées dans les industries de l'aéronautique, de l'automobile et du génie général [16, 17].

Les revêtements Ni- nanocristallins déposés par électrolyse et les revêtements Ni-Co riches en nickel ont une structure fcc. Avec une augmentation supplémentaire de la teneur en cobalt, la structure hcp est formée [18, 19].

Des résultats récents ont montré que les alliages riches en cobalt à structure hc présentaient un coefficient de frottement réduit et une résistance à l'usure améliorée contre une bille en acier inoxydable AISI-52100 par rapport aux revêtements riches en nickel [19].

Les revêtements de cobalt nanocristallines et microcristallines avec structure hcp ont montré une meilleure performance anti-usure par rapport au nickel nanocristalline et microcristalline avec structure fcc contre une bille en acier dans les même conditions d'usure. Comme la montre la figure (I.4), avec la même taille de grains et de la dureté, les taux d'usure des revêtements de cobalt étaient d'un ordre de grandeur inférieur à celui des revêtements de nickel [20].

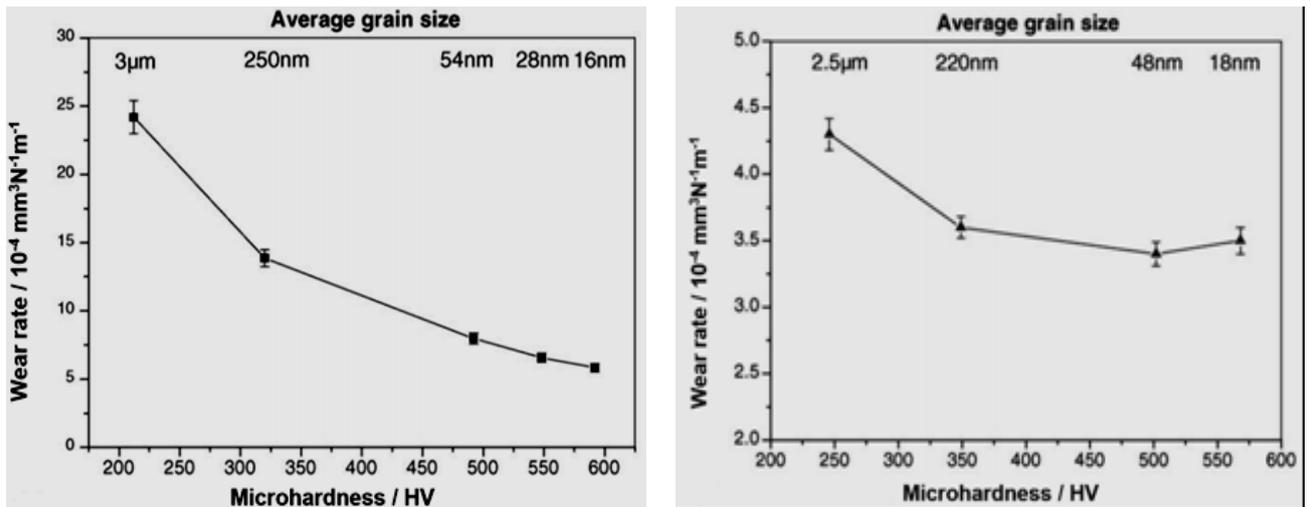


Figure I.4: Variation des taux d'usure de (a) nickel nanocristallin et (b) cobalt nanocristallin [20].

L'amélioration de la résistance à l'usure avec la teneur croissante en cobalt dans les dépôts de Ni-Co est illustrée dans la (figure I.5):

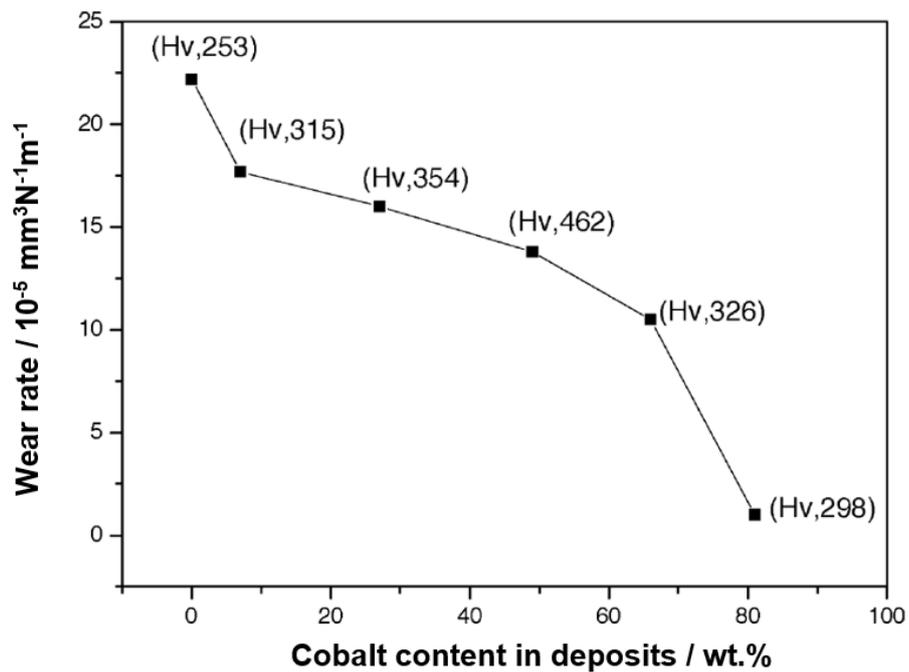


Figure I.5 : Taux d'usure en fonction de la teneur en cobalt dans les alliages de Ni-Co [19].

Lorsque la teneur en cobalt était inférieure à 49 % en poids, le taux d'usure diminue progressivement en raison de l'augmentation de la microdureté.

En dépit de sa plus faible dureté, le taux d'usure du revêtement Co-Ni de 81 % en poids était supérieur à un ordre de grandeur inférieur à celui de nickel et des alliages riches en Ni [19].

### **I.3. L'électrolyte Ni – Co :**

Les types d'électrolytes et les particules utilisés pour la préparation de l'alliage Ni-Co par voie électrochimique ont fait l'objet de plusieurs recherches. Le tableau (I.1) rassemble les sels porteurs, les agents tampons et les particules céramiques les plus mentionnés dans la littérature [21].

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir de solution de sels simples : sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. L'acide borique joue un rôle de « tampon » du PH, il limite le dégagement d'hydrogène à la cathode et contribue à l'amélioration de la brillance et la ductilité des dépôts [22].

L'électrolyte assure le transport de charge en solution alors que les électrodes permettent au courant de circuler jusqu'au circuit externe [23]. Il y a plusieurs critères importants afin de choisir un bon électrolyte. Notamment, une large fenêtre de stabilité électrochimique, une haute conductivité, une stabilité chimique et électrochimique aux composés formant l'électrode capacitive, une haute fenêtre de stabilité thermique, une faible volatilité, une faible inflammabilité, une faible toxicité et idéalement, un faible coût [24].

**Tableau I.1:** Composition chimique des différents électrolytes utilisés pour le dépôt de l'alliage Ni-Co [21].

|   | <b>Bain<br/>citrate<br/>(mol/l)</b> | <b>Bain<br/>sulfamate<br/>(mol/l)</b> | <b>Bain<br/>acétate<br/>(mol/l)</b> | <b>Bain<br/>sulfate<br/>(mol/l)</b> | <b>Bain<br/>chlorure<br/>(mol/l)</b> | <b>Bain<br/>Watt<br/>(mol/l)</b> |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <b>Ni-sulfamate</b>                                 |                                     | <b>0.93-1.1</b>                       |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>Co-sulfamate</b>                                 |                                     | <b>0.62-0.93</b>                      |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>CH<sub>3</sub>NO</b>                             |                                     | <b>20</b>                             |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                  | <b>0.26-0.8</b>                     | <b>0.26-1.86</b>                      |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>Ni-acétate</b>                                   |                                     |                                       | <b>0.7</b>                          |                                     |                                      |                                  |
| <b>Co- acetate</b>                                  |                                     |                                       | <b>0.07</b>                         |                                     |                                      |                                  |
| <b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>                  |                                     |                                       | <b>0.46</b>                         | <b>0.5</b>                          | <b>0.4</b>                           | <b>0.4</b>                       |
| <b>NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>             | <b>0.25</b>                         |                                       | <b>0.19</b>                         |                                     |                                      | <b>0.16</b>                      |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                              |                                     |                                       | <b>0.025-0.1</b>                    |                                     |                                      |                                  |
| <b>NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>             |                                     |                                       |                                     | <b>0.022-<br/>1.14</b>              |                                      | <b>0.91</b>                      |
| <b>CoSO<sub>4</sub>. 7H<sub>2</sub>O</b>            |                                     |                                       |                                     |                                     |                                      | <b>0.0180.14</b>                 |
| <b>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaSO<sub>4</sub></b> |                                     |                                       |                                     | <b>0.016</b>                        |                                      | <b>0.0007</b>                    |
| <b>Saccharine</b>                                   |                                     |                                       |                                     | <b>0.022</b>                        | <b>0.0075</b>                        |                                  |
| <b>CoSO<sub>4</sub>. 6H<sub>2</sub>O</b>            |                                     |                                       |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>NiSO<sub>4</sub>; 7H<sub>2</sub>O</b>            | <b>1.06</b>                         |                                       |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>Citrate</b>                                      | <b>0.26</b>                         |                                       |                                     |                                     |                                      |                                  |
| <b>NiCl<sub>2</sub></b>                             |                                     |                                       |                                     |                                     | <b>0.05-0.2</b>                      |                                  |
| <b>CoCl<sub>2</sub></b>                             |                                     |                                       |                                     |                                     | <b>0.01-0.16</b>                     |                                  |

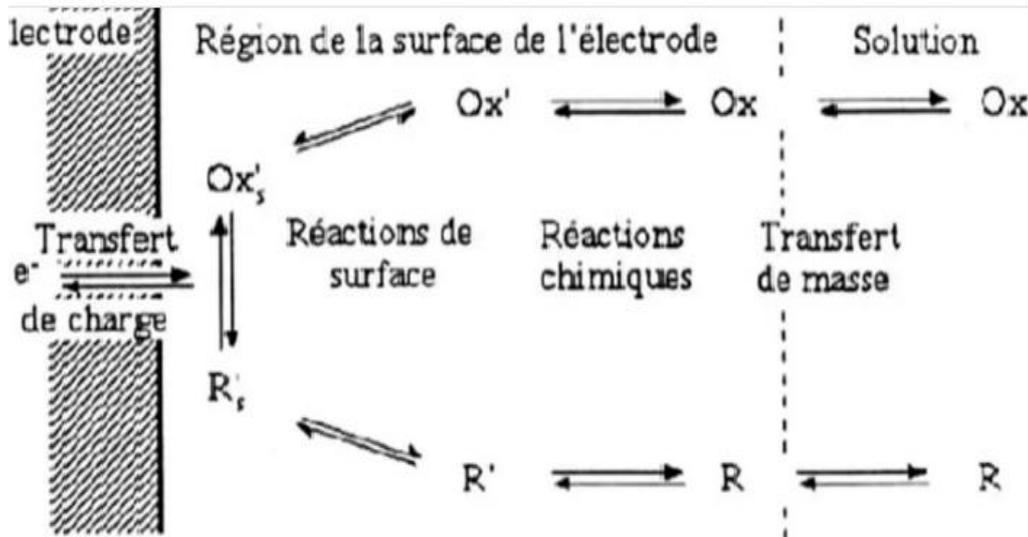
**I.4. la cinétique à interface électrode-électrolyte [25]:**

Lorsqu'une électrode fait part d'une cellule électrochimique qui subit un passage du courant électrique, son potentiel diffère de potentiel d'équilibre. Si  $E$  est le potentiel d'équilibre de l'électrode (en absence d'un courant externe) et  $E(I)$  est le potentiel de la même électrode lors du passage d'un courant externe, la différence  $\eta$  entre ces deux potentiels:

$$\eta = E(I) - E \quad \text{(I.16)}$$

est nommé la surtension ( $\eta$ ).

- La surtension  $\eta$  est exigée pour surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, ce qui se compose habituellement d'un certain nombre de réactions partielles qui sont schématisées dans la ( figure I.6)
- Le transfert de charge  $\eta_{tc}$ : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique, ce transfert se fait entre l'électrode et ions ou molécules.
- Transport de masse  $\eta_{tm}$  : dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution mère vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution mère.
- Le transport des ions en solution peut résulter de :
  - La diffusion: est un déplacement d'espèce chargé ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
  - La migration : est un transport d'espèces chargées créé par un gradient de potentiel électrique.
  - La convection : est un déplacement forcé ou naturel de fluide.



**Figure I.6:** Différentes étapes pouvant intervenir au cours d’une réaction électrochimique.

- Réactions chimiques  $\eta_r$ : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l’interface de l’électrode.
- La cristallisation  $\eta_c$ : c’est le processus où se fait l’incorporation des atomes dans le réseau cristallin.

La surtension  $\eta$  de la réaction globale est donc considérée comme la somme de ces quatre surtensions partielles.

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \tag{I.17}$$

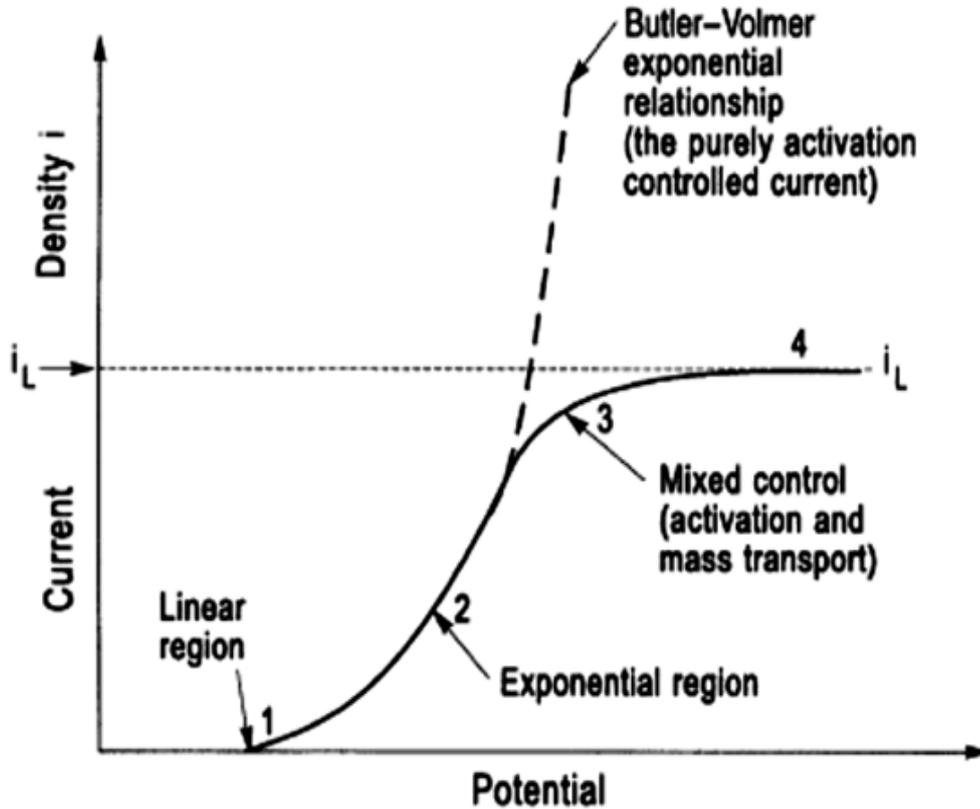
**a) Transfert de charge : relation de Butler-Volmer**

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l’équation de Butler-Volmer, qui relie la surtension à la densité de courant électrique :

$$i = i_0 \left[ e^{+\frac{\alpha_a}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_a)nF}{RT}\eta} \right] \tag{I.18}$$

Où  $i$  est la densité de courant,  $T$  est la température,  $i_0$  est la densité de courant d’échange,  $R$  est la constante des gaz parfait,  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta$  est la surtension,  $n$  est le nombre d’électrons échangés, et  $F$  est la constante de Faraday.

Cette équation représente la relation entre la densité du courant  $i$  et la surtension  $\eta$  en termes de deux paramètres, la densité du courant d'échange  $i_0$  et le coefficient de transfert  $\alpha$ .



**Figure I.7:** Les quatre régions dans la relation générale courant-potential.

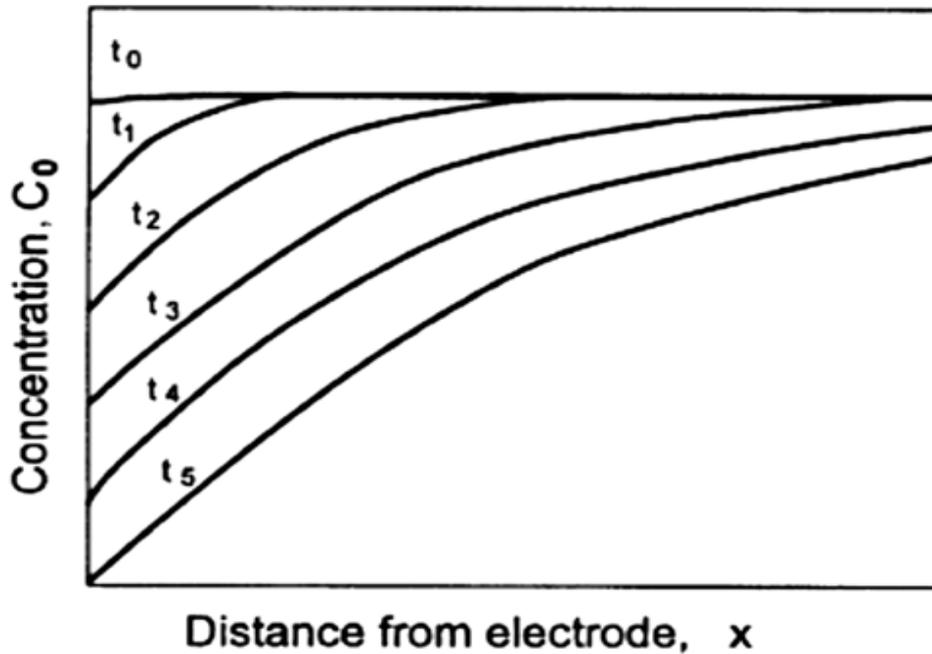
Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de transfert de charge .

#### b) Transport de matière et la cinétique à l'électrode :

La relation de Butler-Volmer est appliquée dans le cas où la vitesse du système électrochimique est contrôlée par le transfert de charge mais elle est limitée quand la vitesse de réaction est limitée par le transfert de matière vers l'électrode. Initialement, avant le début de l'électrolyse à  $t_0$ , la concentration de la solution est constante à toute distance  $x$  de l'électrode et elle égale à la concentration au centre de l'électrolyte. Lorsqu'un courant constant est appliqué à l'électrode de travail la réaction



se produise à la surface de l'électrode, l'espèce Ox est consommé et sa concentration diminue à l'interface.



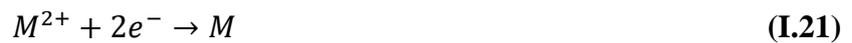
**Figure I.8 :** Variation de la concentration de réactif durant l'électrolyse  $t_0, t_1, t_2, t_3, t_4, t_5$  présentent le temps passé depuis le début de l'électrolyse.

Durant l'électrolyse, lors de l'application d'un courant constant, il y a une diminution progressive de la concentration à l'interface et cette diminution se propage de plus en plus loin de l'électrode pendant le déroulement de l'électrolyse ce qui signifie que la concentration à l'interface est en fonction de deux paramètres :

- 1- La distance  $x$ .
- 2- Le temps de l'électrolyse.

**c) Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode :**

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique, il vient parfois de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction. Un exemple de ce type de réaction est la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé, dans ce cas la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique :



La cinétique de la réaction à l'électrode est donc constituée de 3 étapes :

1. Le transfert de  $[ML_x]^{+2}$  et  $M^{2+}$  à l'interface.
2. La transformation chimique.
3. Le transfert de charge à l'espèce électrochimiquement actif  $[M^{2+}]$ .

#### d) Adsorption et diffusion en surface :

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte, tous les sites de la surface sont équivalents et la déposition des ions métalliques à partir de la solution est conceptuellement simple : l'ion perd une partie de sa gaine de solvation, il est adsorbé sur la surface de métal et il est déchargé simultanément. Après un léger réarrangement des atomes de surface il est ensuite incorporé dans la surface de l'électrode. Les détails du processus sont peu compris, mais il semble que l'étape de décharge est généralement l'étape déterminante.

### I.5. Electrodéposition des alliages :

#### I.5.1. Définition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [26].

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électro dépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones [27].

#### I.5.2. Principe d'électrodéposition :

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes,  $MeZ^+$ , en atomes métalliques,

Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante [27]:



Les dépôts électrolytiques sont relativement simples à analyser : la pièce à revêtir est placée en position cathodique au contact d'une solution électrolytique contenant des ions  $M^{+}$  du métal à déposer ou sous d'autres formes, en particulier de complexes cyanurés. Ceux-ci subissent à la surface de la pièce, une réaction de réduction :



Le plus souvent, la consommation en ions  $M^{n+}$  est compensée par une dissolution symétrique des anodes en métal  $M^{n+}$ . Pour quelques dépôts, en particulier ceux de Chrome, de Nickel et de Zinc, le métal M est introduit sous forme de sels qui se décomposent au contact de l'anode [28] .

La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{I.24})$$

Où

- $E_0$ : le potentiel standard du couple ox/red (V) .
- R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K-1.mol-1) .
- T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K) .
- n : le nombre d'électrons mis en jeu .
- F: la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons) .
- a : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma * \text{concentration [mol. l-1]}$ , où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_1$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_1 - E_{eq} \quad (\text{I.25})$$

Où

$E_1$ : le potentiel appliqué (V).

$i$ : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ( $\eta_{exp}$ ) qui diffère de  $\eta$  par terme  $IR_s$  qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation :

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s \quad (\text{I.26})$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire  $M$  par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation  $n$ , la valeur de la masse  $m$  déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t \cdot n \cdot F \quad (\text{I.27})$$

Où :  $I$  est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ;  $F$  est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle  $\varepsilon$  l'épaisseur de métal déposée pendant un temps  $t$ , la vitesse aura la forme :

$$V = \varepsilon / t \quad (\text{I.28})$$

La masse  $m$  peut être en fonction de la masse volumique  $\rho$  du métal et de la surface  $S$  du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \tag{I.29}$$

Où

$$m = M \cdot I \cdot t \cdot nF = M \cdot i \cdot S \cdot F \tag{I.30}$$

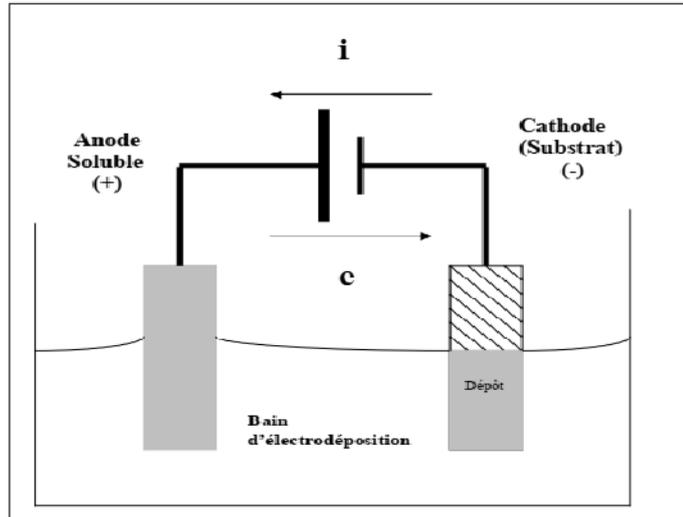
De (I.28) et (I.30), on déduit

$$V = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot f \cdot \rho \tag{I.31}$$

avec

$i$  : est la densité du courant [29] .

Le schéma de principe, figure(I.9), 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[28].

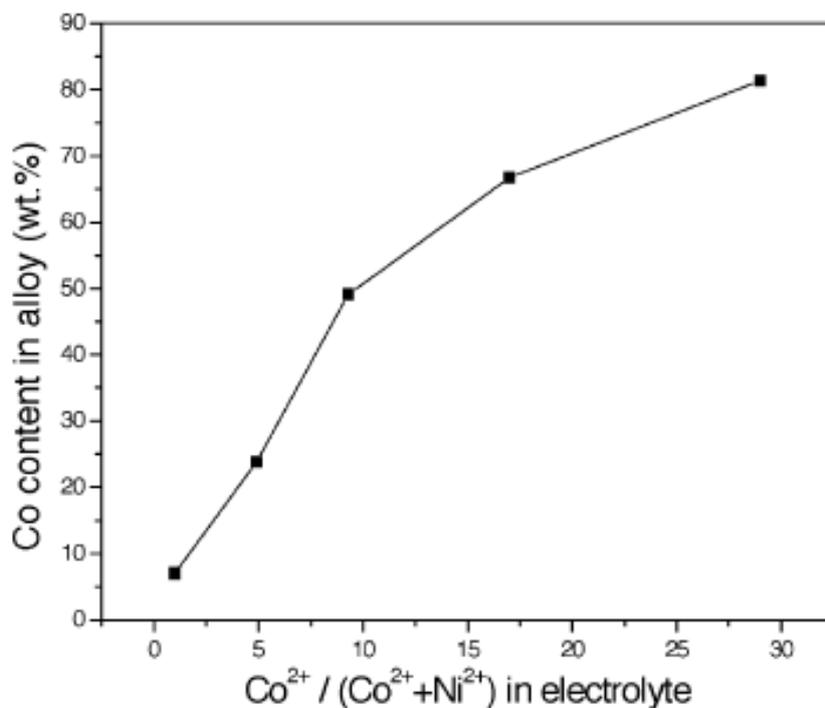


**figure I.9** : Schéma de principe du dépôt par voie électrolytique [30].

**I.6.Mécanisme de l'électrocrystallisation de l'alliage Ni-Co :**

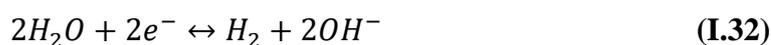
Wang et al [31]. ont montré que la teneur en Co dans le film Ni-Co augmente avec l'augmentation du Co dans la solution comme l'indique la (figure I.0), et le pourcentage du cobalt dans le film est plus élevé que le pourcentage du Co dans l'électrolyte .

Cela indique que la codéposition de l'alliage Ni-Co est de type anormale [31-32] où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement [32]. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.



**Figure I.10:** Compositions des alliages en fonction des concentrations de  $Co^{2+}$  dans les bains [31].

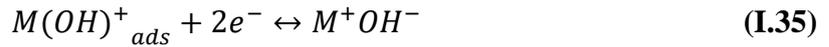
Selon Bai et al [32], la capacité d'adsorption de  $Co(OH)^+$  sur la surface de la cathode est supérieure à celle de  $Ni(OH)^+$  et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée, ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Co-Ni. Il est bien connu que le pourcentage du Co dans l'alliage Co-Ni a une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les propriétés magnétiques. En général, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions des métaux sur le substrat qui peut être exprimé comme suit [32]:



A la cathode:



Par la force électrostatique à la cathode:



Le renouvellement de OH<sup>-</sup> dans l'équation (I.35) favorise la formation et l'adsorption de M(OH)<sup>+</sup>.

L'électrodéposition de l'alliage Ni-Co est accompagnée par la réaction concurrente du dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode qui peut être résumé en trois étapes:



Où M représente les atomes de Co et de Ni. Le renouvellement de OH<sup>-</sup> dans l'équation favorise la formation et l'adsorption de M(OH)<sup>+</sup> [32].

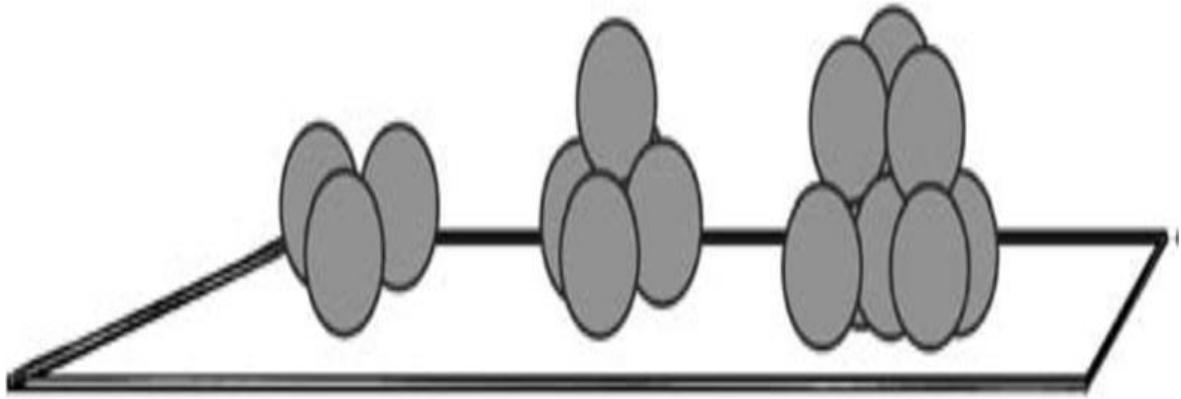
## I.7. Nucléation et croissance électrochimique [33]:

### I.7.1. Nucléation :

La première interprétation théorique de la croissance cristalline en milieu électrolytique en termes de modèles atomiques a considéré la surface du substrat comme un cristal parfait, mais les surfaces parfaites n'ont pas de site pour la nucléation. Erdey-Gruz et Volmer ont formulé le premier modèle de nucléation et de croissance de la déposition électrochimique en 1930, plus tard, Frank et Burton et al se sont rendus compte que les surfaces des substrats sont des imperfections et une variété de sites de croissance, cette considération a introduit un grand changement sur l'interprétation théorique de processus de déposition.

#### a) Nucléation tridimensionnelle (3D) :

Dans l'électrodéposition la nucléation se fait à la surface de substrat, si les nucléisformés croissent dans les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle. Le nucléi est un cluster de quelques atomes (Figure I.11) et il peut être considéré comme une semi-sphère.

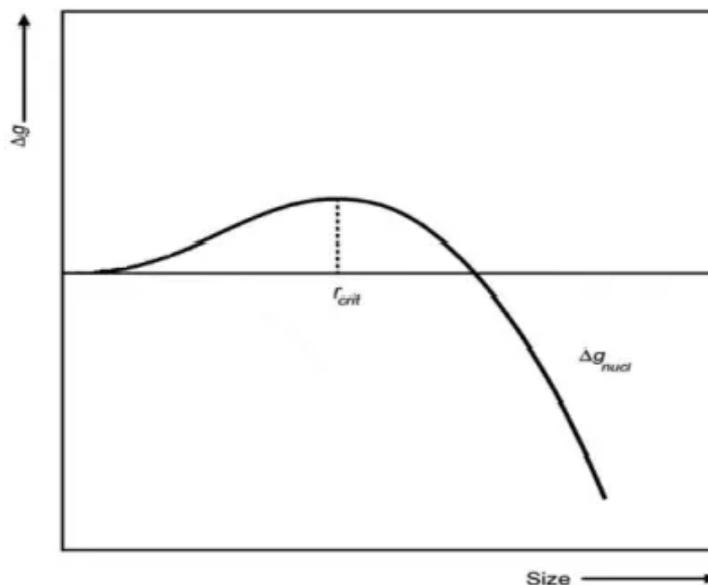


**Figure I.11:** nucléation tridimensionnelle (3D)

L'énergie de Gibbs de nucléi formé en fonction de la taille de cluster (le rayon de la demisphère) est donnée par l'équation :

$$\Delta G_{\text{nucl}} = \frac{2\pi}{3} r^3 \frac{zF|\eta|}{V_m} - 2\pi r^2 \sigma \quad (\text{I.39})$$

Où  $r$  est le rayon de cluster,  $V_m$  est le volume d'une mole de métal et  $\sigma$  est l'énergie libre de la surface. La figure (I.12) présente la variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.



**Figure I.12 :** Variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.

Il est bien clair que les clusters de petites tailles ne sont pas stables.  $r_{crit}$  est la taille critique ou les nucléis deviennent stable, elle peut être dérivée à partir de  $d\Delta G_{nucl}/dr = 0$  on obtient:

$$r_{crit} = -\frac{2\pi}{zF|\eta|} V_m \quad (\text{I.40})$$

en remplaçant l'équation (I.40) dans l'équation (I.39) on obtient :

$$\Delta G_{crit} = \frac{8\pi V_m^2 \sigma^3}{3z^2 F^2 |\eta|^2} \quad (\text{I.41})$$

Avec le volume critique de nucléi  $V_{crit} = (4\pi/3)r_{crit}^3$  en divisant par le nombre d'Avogadro le volume molaire on obtient :

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi N_A V_m^2 \sigma^3}{3z^3 F^3 |\eta|^3} \quad (\text{I.42})$$

#### b) Nucléation bidimensionnelle (2D) :

Parfois des nucléis bidimensionnels se forment à la surface (Figure I.13), des monocouches croissent à cause des fortes interactions entre le substrat et le métal déposé comme dans le processus de déposition sous tension (Under Potential Deposition ou UPD).

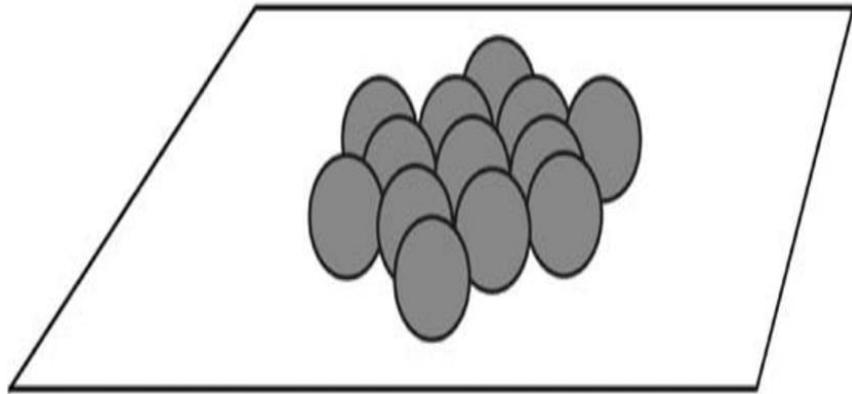


Figure I.13 :nucléation bidimensionnelle (2D).

Le cluster formé de  $N$  atomes a presque une forme circulaire. Des équations semblables à celles de la nucléation tridimensionnelle peuvent être dérivées pour la nucléation bidimensionnelle

### c) Nucléation instantanée et progressive :

En général la nucléation d'un métal sur un substrat différent est supposée de prendre place dans les sites actifs de surface telles que les marches ou à des défauts de surface. La densité des sites actifs  $N_0$  représente le nombre total de sites possible pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel. La densité de nucléi en fonction de temps,  $N(t)$ , est donnée par la relation.

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad (\text{I.43})$$

Où:

$A_N$ : est la constante de vitesse de nucléation.

Il y a deux cas limites pour cette équation pour les étapes initiales de la nucléation (petites valeurs de  $t$ ) :

1. Pour une grande constante de nucléation, l'équation se réduit à

$N \approx N_0$  Ce qui veut dire que tous les sites sont convertis en nucléis instantanément, c'est pourquoi elle est appelée nucléation instantanée.

2. Pour  $A$  petite et  $t$  petit, et en utilisant l'approche  $-e^{-At} = -1 - At$  l'équation devient

$$N \approx A_N N_0 t \quad (\text{I.44})$$

Dans ce cas le nombre de nucléis est en fonction de temps et la nucléation est dite progressive.

Hills, Schiffrin et Thomson ont calculé le courant de  $N_0$  nucléis qui croissent indépendamment les uns des autres :

$$i = zF\pi(2D_c)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} N_0 A_N t^{3/2} \quad (\text{I.45})$$

Sur la base de ces considérations, Scharifker et Hills ont dérivé les équations qui décrivent les courants transitoires. L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation instantanée est :

$$i(t) = \frac{zF\sqrt{D_c}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi D t \sqrt{\left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)} \right] \right\} \quad (\text{I.46})$$

L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation progressive est :

$$i(t) = \frac{zF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{2}{3} AN_0 \pi D t \sqrt{\left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)} \right] \right\} \quad (\text{I.47})$$

La normalisation des équations (I.46) et (I.47) donne alors :

Pour une nucléation instantanée:

$$\left( \frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1,9542 \left( \frac{i_{max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1,2546 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (\text{I.48})$$

Pour une nucleation progressive:

$$\left( \frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1,2254 \left( \frac{i_{max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2,3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{I.49})$$

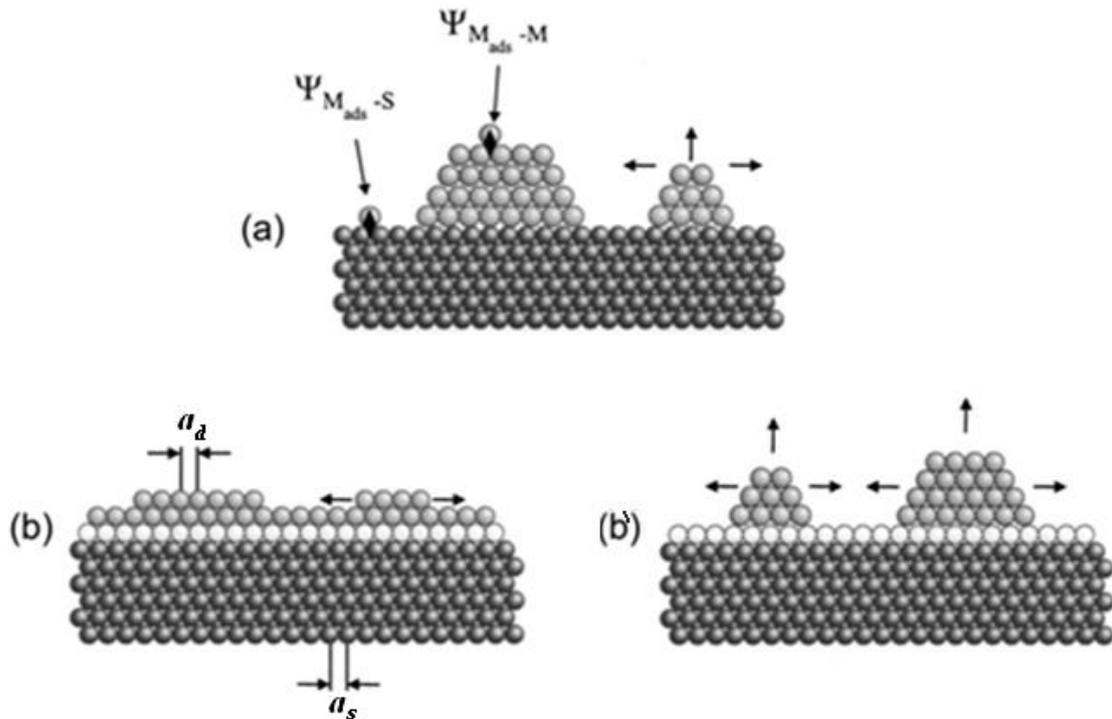
La confrontation des données expérimentaux avec ces deux cas extrêmes permet de déterminer le type de nucléation.

### **I.7.2. Croissance cristalline :**

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. Il est généralement admis qu'il existe trois modes de croissance cristalline sur une surface. Lors de l'électrocristallisation d'un métal Me sur un substrat étranger on a en premier lieu la formation de Me-adatome. Les énergies d'interactions adatome-adatome (Me-Me)  $\Psi_{Me-Me}$  et adatome-substrat (Me-S)  $\Psi_{Me-S}$  et aussi le désaccord paramétrique  $f$  (ou misfit) entre la couche déposée et le substrat sont les paramètres déterminants du mode de croissance:

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s} \quad (\text{I.49})$$

Où  $a_s$  et  $a_d$  sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat et du dépôt.



**Figure I.14 :** Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline

On considérant le processus de l'électrocristallisation à des conditions proches de l'équilibre, (faible surtension et effet cinétique faible), et en ne tenant pas compte de la formation d'alliages, deux modes peuvent être schématiquement illustrées (Figure I.14).

- c)  $\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$  : la nucléation et la croissance à trois dimensions prend place dans la gamme de surtension ( $\eta = E - E_{Me}/Me^+ < 0$ ) ce qui correspond au mécanisme de Volmer-Weber (Figure I.14 a), dans ce cas la croissance ne dépend pas de facteur de désaccord paramétrique (f).
- d)  $\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$  : Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de Me peut être déposées dans la gamme sous-tension ( $\eta = E - E_{Me}/Me^+ > 0$ ), deux modes de croissance sont possibles qui dépendent de facteur de désaccord paramétrique:.

- Si  $f$  est petit la croissance se fait selon le mécanisme couche par couche ou de Frank-van Der Merwe (2D) (Figure I.14-b).
- Si  $f$  est grand la croissance débite couche par couche et se poursuit en îlots selon le mode Stranski-Krastanov (2D-3D) (Figure I.14-b') [33].

***Chapitre II :***  
***Méthodes expérimentales***

Dans ce deuxième chapitre nous décrivons d'abord les conditions expérimentales des études électrochimiques pour l'alliage binaire NiCo, ensuite nous présenterons les différentes techniques des mesures électrochimique telle que la Voltamétrie cyclique, la Chronoampérométrie, la Spectroscopie d'impédance électrochimique et les Courbes de tafel.

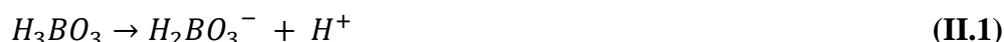
## II .1.Montage et cellule électrochimique

### II .1.1.Les électrolytes :

L'électrolyte de l'alliage binaire **Ni-Co** est un mélange complexe des espèces suivantes :

- Chlorure de nickel :  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  ..... 0 ,1 mole /l.
- Chlorure de cobalt :  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ..... 0 ,1 mole /l.
- Acide borique :  $H_3BO_3$  ..... 0 ,1 mole /l.

Le pH a été ajusté à [5-5.5] par l'ajout de( KOH, HCl ) et il est maintenu constant par la présence de l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction:



Son action étant maximale vers pH [5-5,5] ,l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains électrolytiques [34].

### II.1.2. Potentiostat / Galvanostat :

Un potentiostat est un dispositif électronique contrôle la différence de potentiel imposé à une cellule électrochimique entre l'électrode de travail (WE) traversé par un courant et une électrode de référence (Réf) quelle, n'est traversée par aucun courant. Le potentiostat nécessite un montage à trois électrodes [35].Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat. Il est alors possible d'imposer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, Le potentiostat/galvanostat peut être utilisé comme potentiostat afin d'ajuster la différence de potentiel E imposée entre la contre électrode(électrode auxiliaire) et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur [36].



Figure II.1 : Potentiostat/ Galvanostat de type Voltalab PGZ 301.

### II.1.3. Cellule électrochimique :

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (Figure II.2). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes [37].

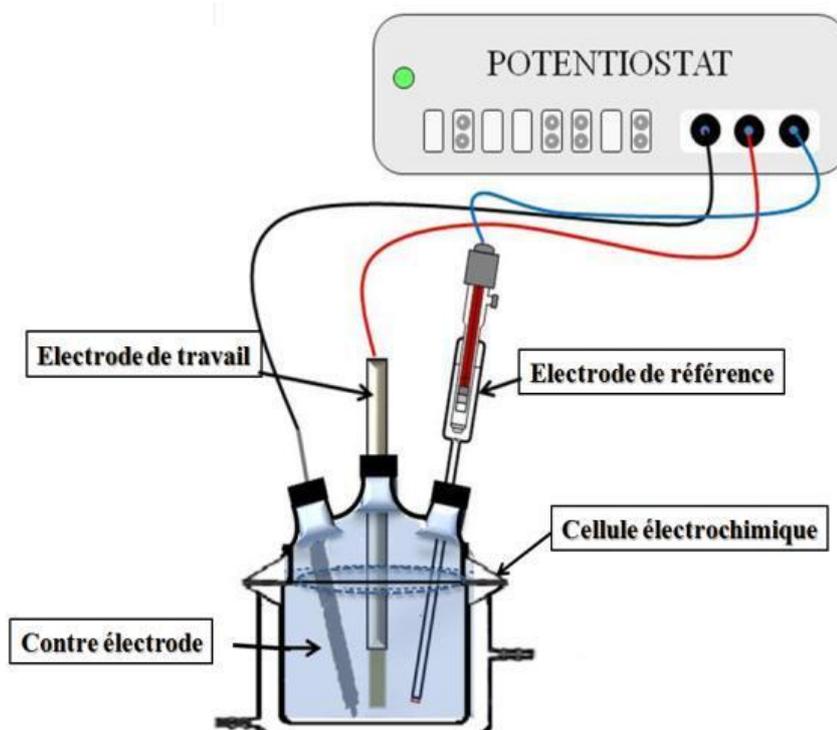


Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

**II.1.4. Matériaux d'électrodes :**

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) *L'électrode de travail (ET)* : L'électrode de travail est constituée d'un fil de platine (surface active le passage de courant  $31.4 \text{ mm}^2$ ) C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés .



**Figure II.3:**Schéma de l'électrode de travail.

- b) *L'électrode auxiliaire ou contre électrode(CE)*: Une électrode auxiliaire parfois appelée contre-électrode permet de mesurer le courant qui circule dans la cellule électrochimique, elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire utilisée dans le cadre de ce travail est une électrode en platine [38].

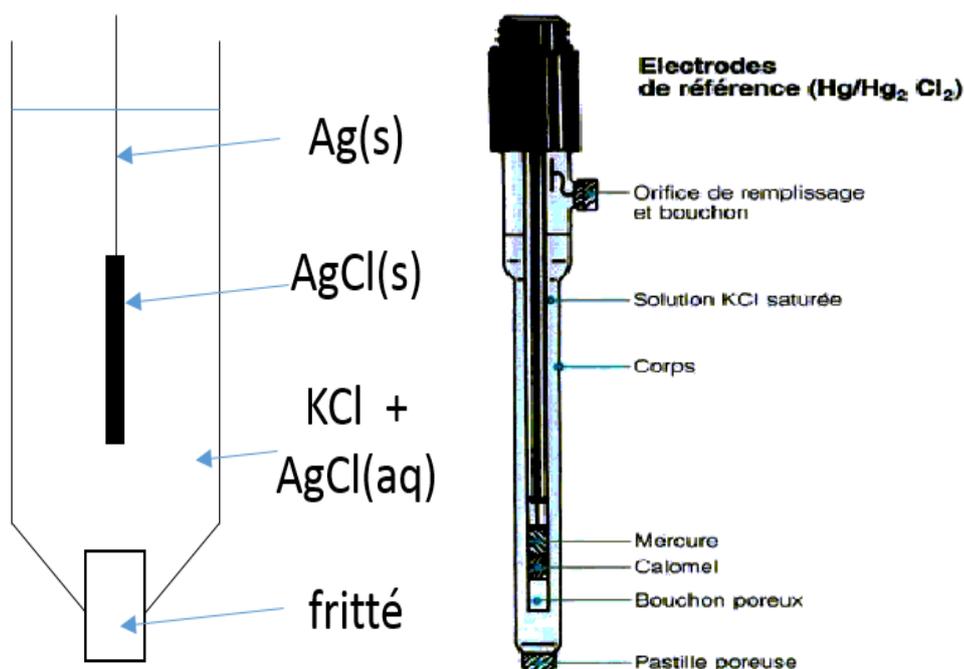


**Figure II.4:** Electrode auxiliaire en platine.

c) **L'électrode référence** : Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes.

Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $E = 0$  choisi arbitrairement), sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$
- L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$  [39].



**Figure II.5:** Constitution d'une électrode de référence. (au calomel saturé et au chlorure d'argent)

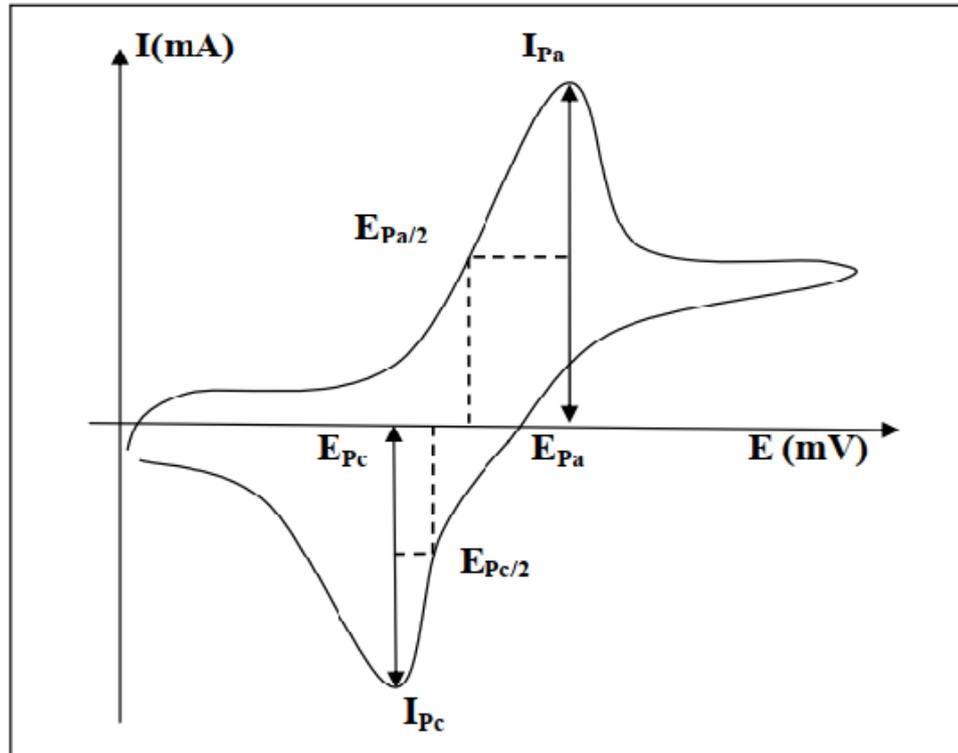
## II.2. Techniques électrochimiques

### II.2.1 Voltamétrie cyclique (VC) :

#### ➤ *Principe*

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. En Voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (**i**) en fonction du potentiel (**E**). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant augmente lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Les courbes obtenues sont appelées voltampérogrammes, leur allure générale dépend de beaucoup de paramètres tels que : la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques et la nature du substrat.[40].

L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la (figure.II.6).



**Figure II.6:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques .

Où:

- $I_{pa}, I_{pc}$ : courants de pic anodique et cathodique .
- $E_{pa}, E_{pc}$ : potentiels de pic anodique et cathodique .
- $E_{pa} 1/2, E_{pc} 1/2$ : potentiels à mi-hauteur de pic anodique. et cathodique.
- $\Delta E$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  [37].

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltammogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

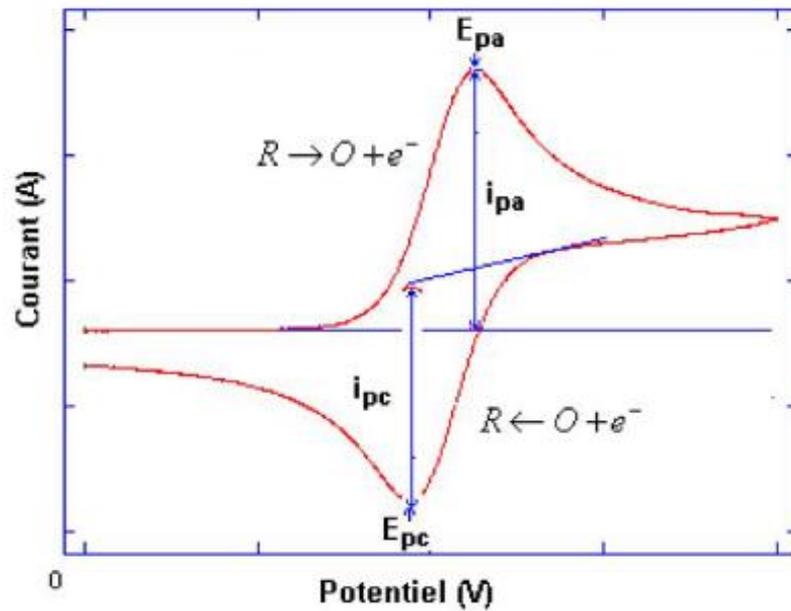


Figure II.7 : Voltamogramme Cyclique d'un couple redox.

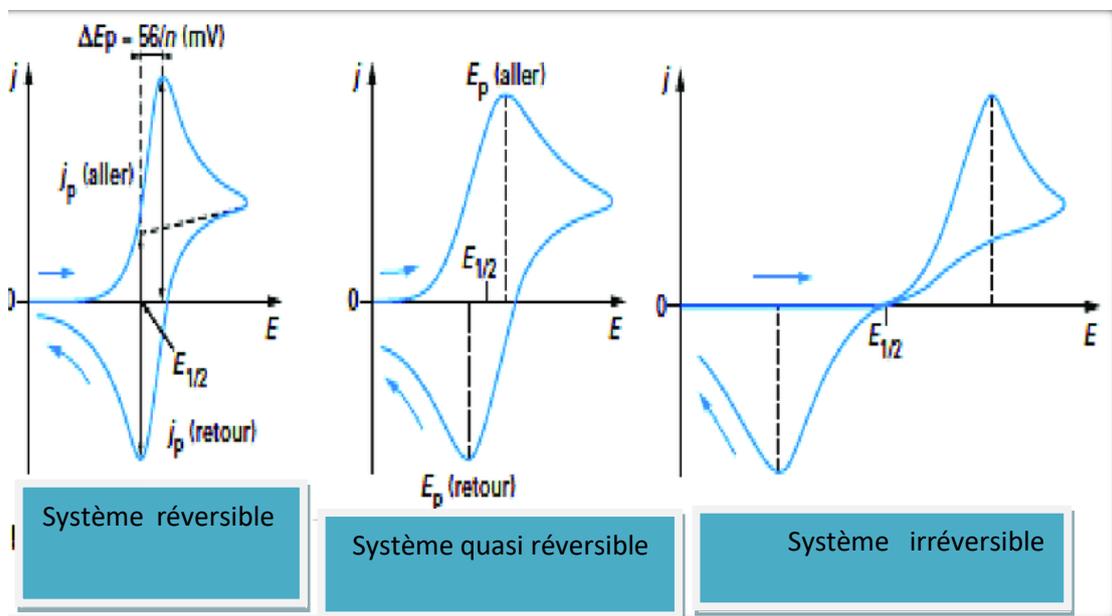


Figure II.8: Différentes allures des voltampérogrammes selon la rapidité du Système [41].

➤ *Avantages de la voltammétrie cyclique:*

Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique on peut citer

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [42].

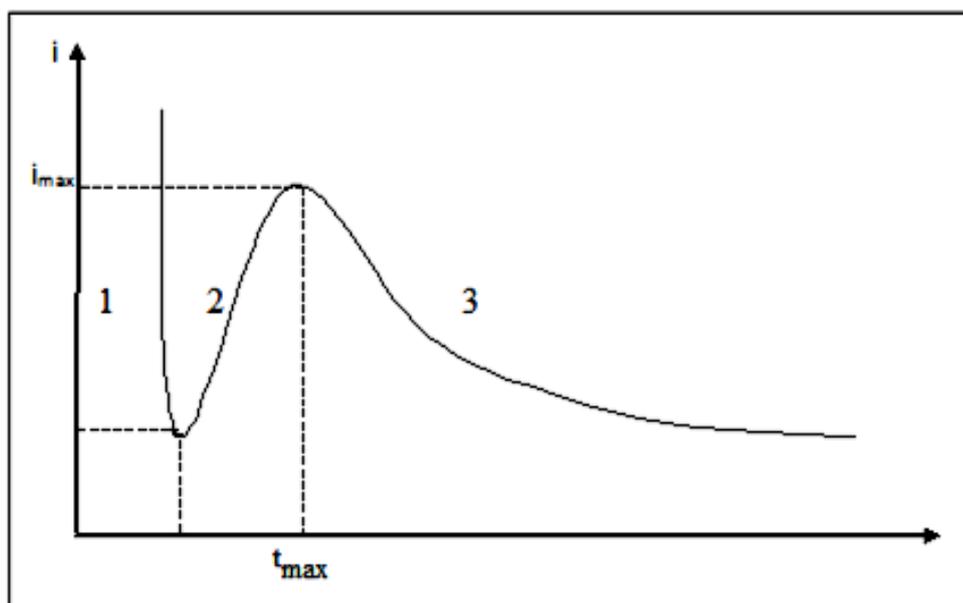
### II.2.2. Chronoampérométrie(CA):

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [43]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell(absence de complication cinétique) [44].

$$i = \frac{nFD^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

Avec:

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



**Figure II.9:** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.9) comprend trois zones distinctes [45, 46]:

- ❖ **Zone 1:** correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- ❖ **Zone 2:** correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- ❖ **Zone 3:** correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction

### II.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

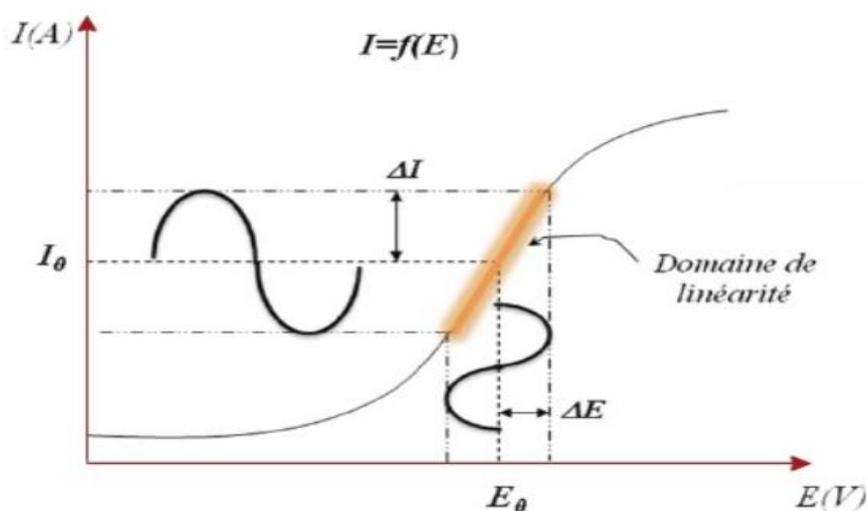
#### ➤ Principe

La mesure d'impédance ou de l'admittance d'un système électrochimique s'effectue en appliquant au système une contrainte sous la forme d'une variation sinusoïdale de différence de potentiel électrique, de fréquence  $f = \omega/2\pi$ . Pour l'étude du comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode de référence (de potentiel suppose fixe), la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale  $\Delta E(t)$  du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe  $E_0$  (généralement  $E_0$  est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique, le potentiel d'abandon) [47,48] ; soit la loi

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\bar{\omega} t) \quad (\text{II.3})$$

La réponse du système est un courant d'intensité  $I(t)$ , composante continue  $I_0$  (le courant correspondant au potentiel  $E_0$ , courant évidemment nul dans le cas où  $E_0$  est le potentiel d'abandon) et une composante alternative  $\Delta I(t)$ . Si  $I_0$  n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ( $E_0 = \text{constante}$ ) (Figure II.10).

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = I_0 + \Delta I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.4})$$



**Figure II.10:** L'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [48].

En fait en électrochimie, il est d'usage de tracer plutôt  $-Im$  en fonction de  $Re$ . Le graphe ainsi obtenu s'appelle un diagramme de Nyquist

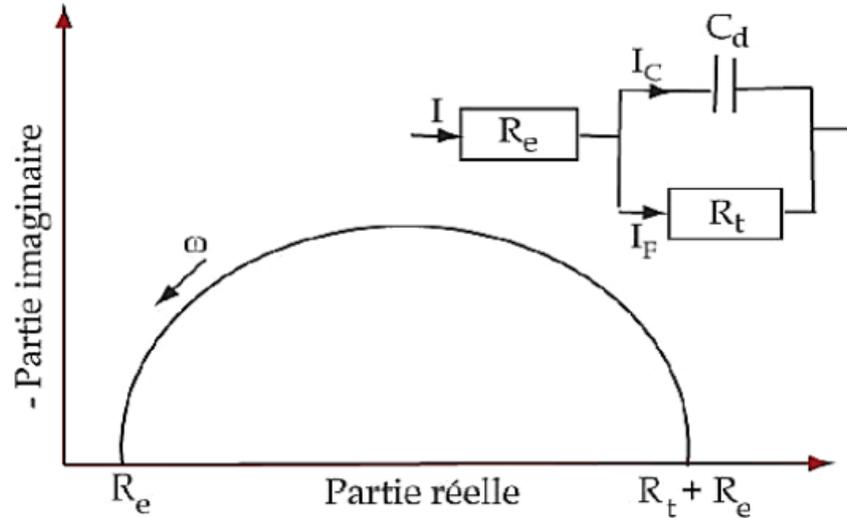
Une autre manière de représenter un nombre complexe est de tracer le module en fonction de la vitesse angulaire. En électrochimie, il est aussi usuel de tracer  $\log(w H)$  en fonction de  $\log(w)$  et le graphe ainsi obtenu s'appelle un diagramme de Bode [48].

#### ➤ *Interprétation des diagrammes de Nyquist*

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = IF + I_c \quad (\text{II.5})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles[47, 48] (Figure II.11).



**Figure II.11:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [47].

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitive (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique[48].

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati [47].

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur  $n$  [49]. Si  $n$  est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [46, 47].

Les différents paramètres utilisés pour modéliser les courbes d'impédances sont résumés dans le tableau II.1. [48].

**Tableau II.1:** Récapitulatif des différents symboles, paramètres et expressions de l'impédance.

| Description | Symboles | Paramètres | Expression de l'impédance      |
|-------------|----------|------------|--------------------------------|
| Résistance  | <b>R</b> | <b>R</b>   | $1/R$                          |
| Capacité    | <b>C</b> | <b>C</b>   | $J\omega L$                    |
| Inductance  | <b>L</b> | <b>L</b>   | $-J/\Omega l$                  |
| Warburg     | <b>W</b> | $Y_0$      | $Y_0/(j\omega)^{1/2}$          |
| CPE         | <b>Q</b> | $Y_{0,n}$  | $Y_0/(j\omega)^n, n \in [0,1]$ |

➤ **Avantages et Inconvénients de la SIE :**

▪ **Avantage :**

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux.[50].

▪ **Inconvénients :**

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [51,52].

### II.2.4. Droites de Tafel :

➤ *Principe*

Consistent en des balayages anodiques et cathodique, tracée à partir du potentiel d'abandon dans un repère  $\log i = f(E)$ . Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation ( $\alpha$ ) et en réduction ( $\beta$ ).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte.

La relation de Butler-Volmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.6})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer. Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_c$ , une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension, lorsque cette dernière. En valeur absolue, est élevée.

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à

Le logarithme donne :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.7})$$

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{II.8})$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (\text{II.9})$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique:

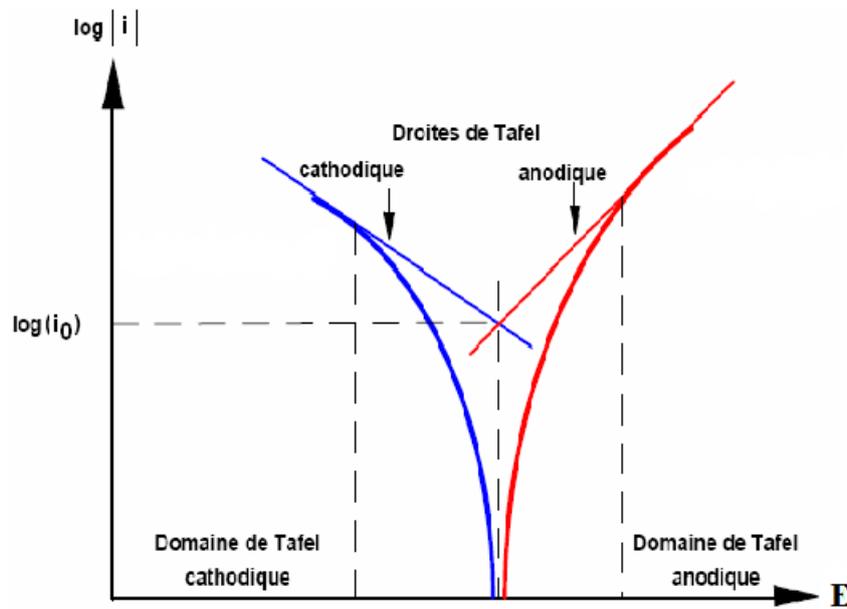
$$i_c = -\exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.10})$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (\text{II.11})$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer .

Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer [53].

Le courbe  $\log i=f(E)$  permet de déterminer la valeur du courant de corrosion  $i_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  en exploitant la droite de Tafel (figure II.12) [54].



**Figure II.12.** Courbes de droites de Tafel.

# *Chapitre III:*

## *Comportement électrochimique de nickel -cobalt*

Dans ce dernier chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus dans ce travail. Nous présenterons dans la début de ce chapitre l'analyse électrochimique des voltampérogrammes obtenus pour le nickel le cobalt et l'alliage Ni-Co , ensuite les droites de tafel pour chacune et en fin les différents résultats de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .

### III.1. Comportement électrochimique de Nickel

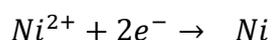
#### a) Voltammétrie cyclique :

Les courbes présentés dans cette partie sont appelées voltammogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant I en fonction du potentiel E appliqué. Ces graphiques permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant[55]. Pour cela on utilise le montage électrochimique suivant:

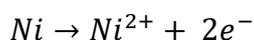
- ❖ L'électrode de référence : ECS et Ag/AgCl.
- ❖ la contre électrode (platine).
- ❖ L'électrode de travail (fil de platine) .

La (figure III.1.a.) présente le voltammogramme cyclique sur une électrode de platine (Pt) , dans une solution de 0.1M d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) et de 0.1M du chlorure de nickel ( $NiCl_2, 6H_2O$ ) à pH=5.3 et de vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La courbe potentiel-courant à été enregistrée dans un domaine de potentiel entre -1,8V /ECS et +1,4V /ECS. Au balayage aller de 0 V à -1,8V/ECS, un pic cathodique est apparu vers -1,23V/ECS . Ce pic confirme la réduction des ions de Nickel  $Ni^{2+}$  en Nickel métallique Ni suivant la réaction suivante:



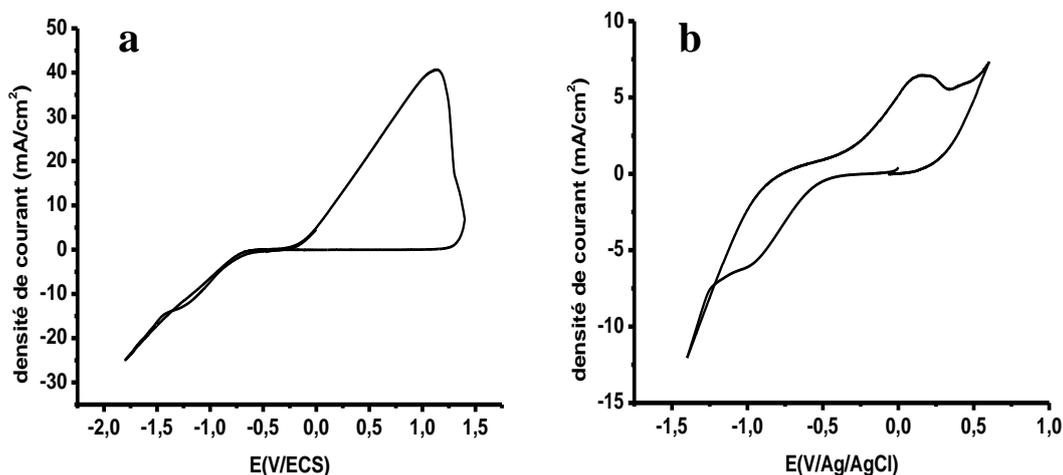
Au retour, la courbe de polarisation présente un pic anodique vers 1,13V/ECS , correspond à l'oxydation du Nickel selon la réaction suivante:



La(figure III.1.b.) présente le voltampérogramme de 0,1M du chlorure de Nickel ( $NiCl_2, 6H_2O$ ) et de 0,1M d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) à pH= 5.3 .Ce voltammogramme à été

réalisé dans un domaine de potentiel qui varie de  $-1,4\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  à  $+0,6\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  avec une vitesse de balayage de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

On observe un pic cathodique (réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}$ ) vers  $E_{pc} = -0,97\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , et un pic d'oxydation du nickel (anodique) situé à  $E_{pa} = 0,14\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .



**Figure III.1:** Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Platine (Pt) par rapport (ECS et Ag/AgCl) pour 0,1M de chlorure de nickel et de 0,1M d'acide borique, vitesse balayage de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,3$ .

### b) Effet de la vitesse de balayage :

La (figure III.2.a-b) représentent les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage ( $25, 50, 75$  et  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), sur substrat de platine (Pt), dans une solution de 0.1M du chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et 0.1M d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) à  $\text{pH} = 5.3$ . On constate que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réduction (cathodique) sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenter la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique sur les pics d'oxydations on observe un déplacement vers les potentiels les plus positifs. On constate aussi que l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Le tracé de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique  $I_{pc} = f(v^{1/2})$  donne une droite qui ne passe pas par l'origine (figure III.3.a-b)

Le tracé de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique,  $E_{pc} = \log(v)$  varie linéairement avec une pente positive comme montre sur la (figure III.3a'-b'). On remarque que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions  $Ni^{2+}$  est importante aussi.

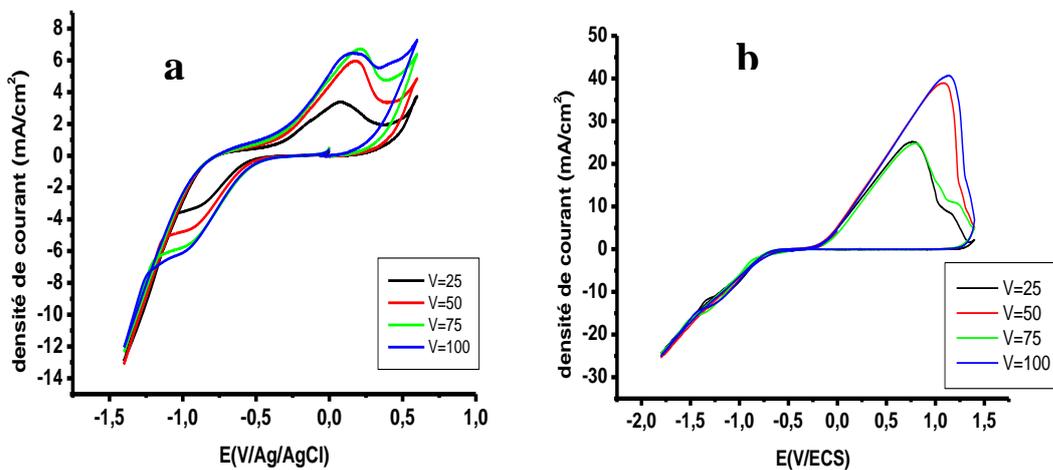
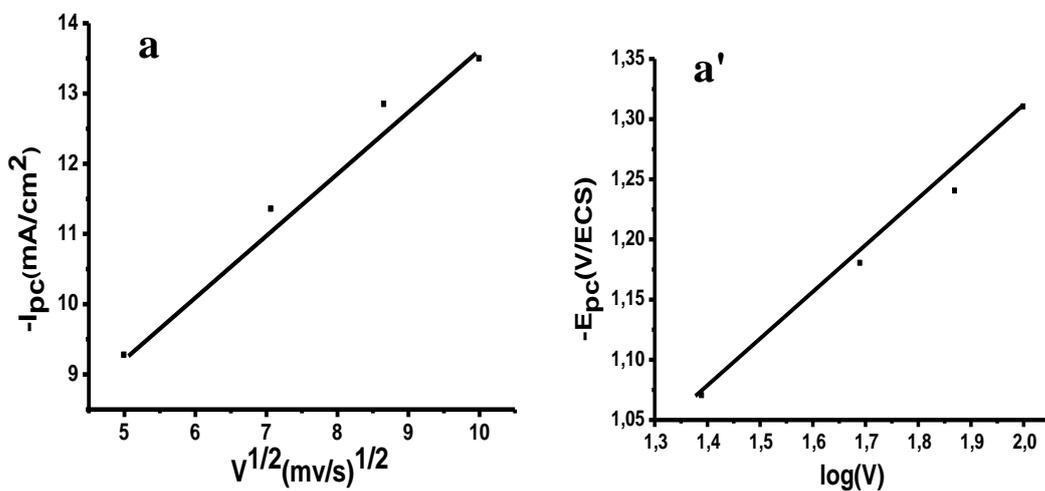
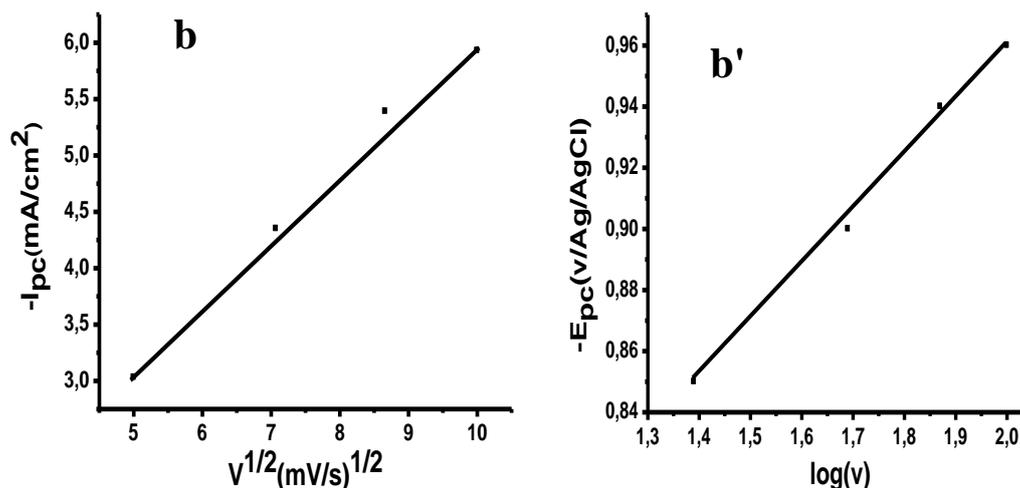


Figure III.2: Voltampérogrammes cycliques de Nickel obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75 et 100 mV/s à pH=5,3.





**Figure III.3:** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ ) (a-b).et du potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) (a'-b').sur un substrat de Pt de : Ni à pH=5,3.

### c) Régime de réduction de Nickel :

Le tracé de la densité du courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de (25, 50, 75 et 100 mV. s<sup>-1</sup>) dans domaine de potentiel de (0 à -1,8V/ECS ; 0 à -1,4Ag/AgCl) est représenté dans la (figure III.4a-b). Les voltammogrammes du processus de réduction des cations  $Ni^{2+}$  obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la vitesse de réduction, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de réduction.

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de l'électrode ( $v^{1/2}$ ) est représenté dans la (figure III.5.a-b) la variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(v^{1/2})$  et une droite qui passe pas pas l'origine qui indique que le régime est diffusionnel .puisque la loi de Levich est suivie.

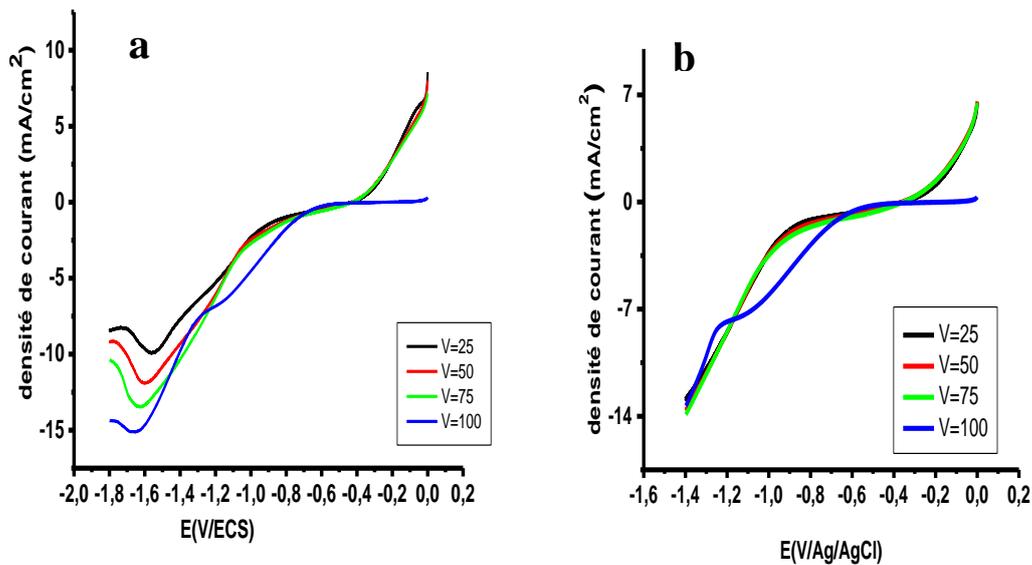


Figure III.4: Influence de la vitesse sur la réduction du Nickel.

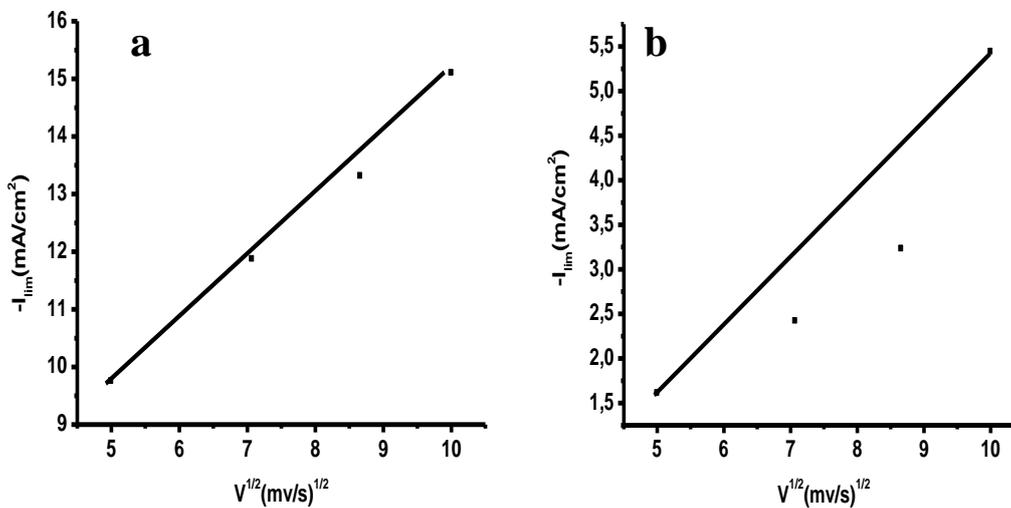


Figure III.5: Evolution de la densité de courant du Nickel en fonction de la vitesse de d'électrode de travail.

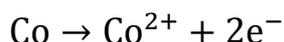
**III.2. Comportement électrochimique du cobalt****a) Voltammétrie cyclique**

La (Figure III.6.a.) représente le voltamogramme cyclique sur une électrode de platine (Pt), dans une solution de 0.1M d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) et de 0.1M du chlorure de cobalt ( $CoCl_2,6H_2O$ ) à pH=5.3 et de vitesse de balayage de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , dans le domaine allant de -1,8 V/ECS à +0,8V/ECS .

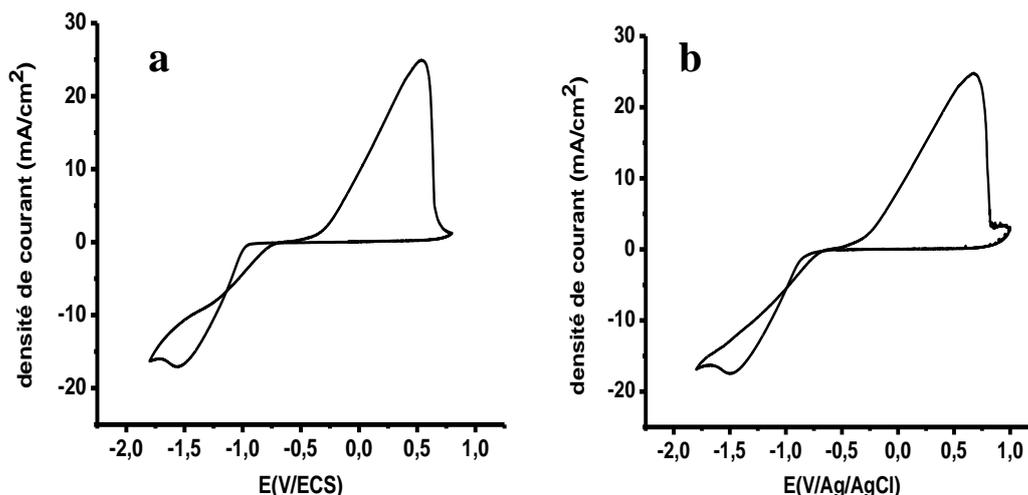
Au balayage aller de 0 V à -1,8 V/ECS, un pic cathodique situé à  $E_{pc} = -1,56\text{ V/ECS}$  Ce pic correspond à la réaction de réduction des ions de cobalt  $Co^{2+}$  en cobalt métallique selon la réaction suivante :



Au retour, la courbe de polarisation présente un pic anodique vers 0,54V/ECS , correspond à l'oxydation du cobalt selon la réaction suivante :



La (figure III.6.b.) montre la courbe de voltammétrie cyclique sur un électrode de Platine (Pt) pour 0.1M du chlorure de cobalt ( $CoCl_2,6H_2O$ ) et de 0.1M d'acide borique ( $H_3BO_3$ ), avec vitesse de balayage égale  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et pH=5,3, dans le domaine du potentiel qui varié entre -1,8 V/Ag/AgCl à + 1V/Ag/AgCl, on observe un pic cathodique (de réduction de  $Co^{2+}$  en Co) situé a  $E_{pc} = -1,50\text{ V/Ag/AgCl}$  et un pic d'oxydation de cobalt (anodique) situé à  $E_{pa} = 0.66\text{ V/Ag/AgCl}$ .

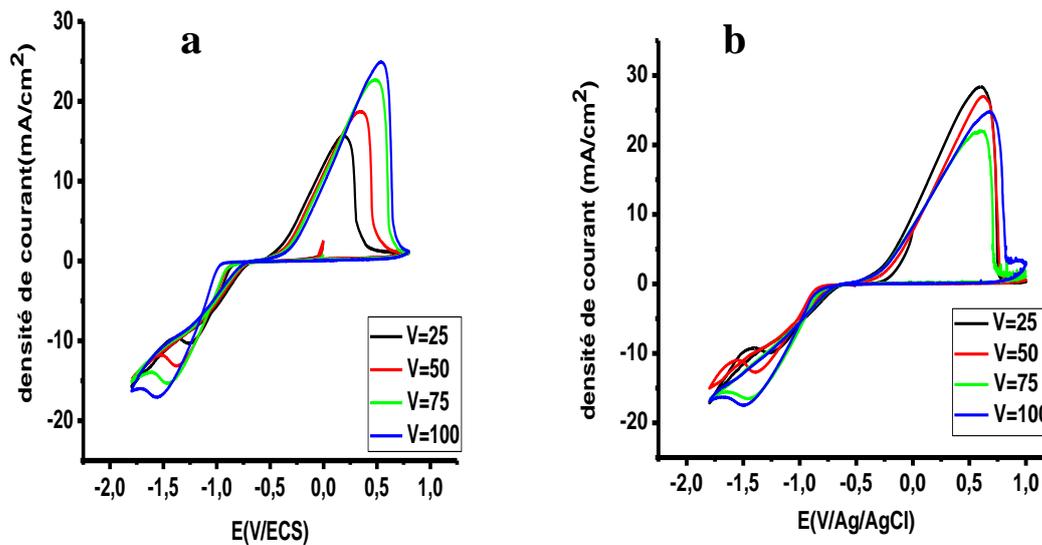


**Figure III.6:** Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt par rapport (ECS et Ag/AgCl) pour 0,1M de chlorure de cobalt et de 0,1M d'acide borique, vitesse de balayage  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,3$ .

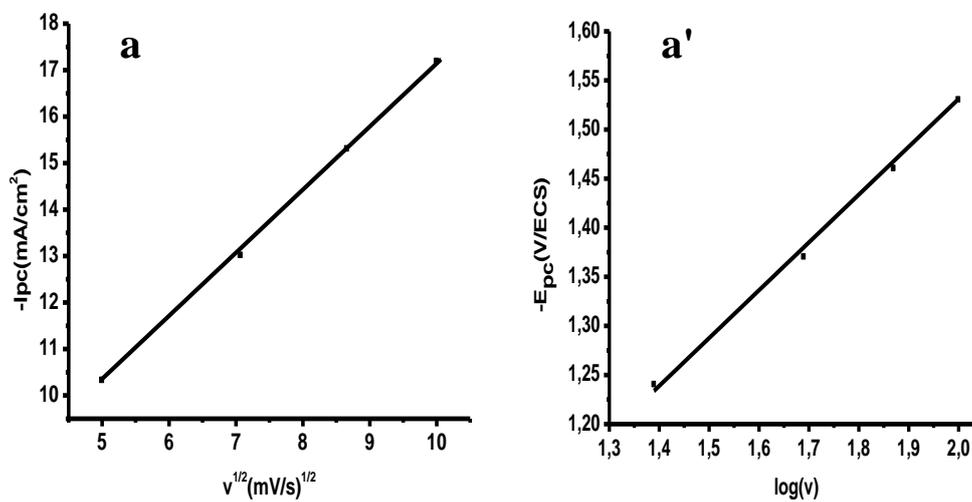
#### b) Effet de la vitesse de balayage :

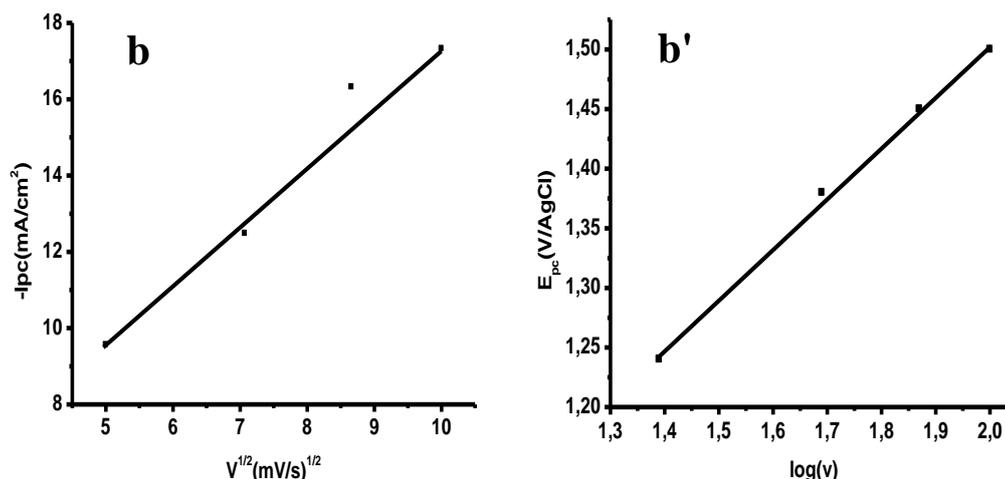
La (figure III.7.a-b) représentent les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage ( $25, 50, 75, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sur électrode de platine (Pt), dont  $\text{pH} = 5,3$ . Le bain électrolytique utilisée est composé de 0.1M d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et de 0.1M du chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). On constate que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics cathodiques sont déplacés vers des valeurs du potentiel plus négatives en faisant augmenté la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations. On observe un déplacement vers les potentiels les plus positifs. On constate aussi que l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Le tracé de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique  $I_{pc} = f(v^{1/2})$  donne une droite qui ne passe pas par l'origine (figure III.8. a-b). Le tracé de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique,  $E_{pc} = \log(v)$  varié linéairement avec une pente positive (la figure III.8. a'-b'). On remarque que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  est importante aussi.



**Figure III.7:** Voltampérogrammes cycliques de Cobalt obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75 et 100 mV/s à pH=5,3.





**Figure III.8:** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ ) (a-b) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) (a'-b'). sur un substrat de Pt de : Co à pH=5,3.

### c) Régime de réduction de cobalt :

La figure III.9.a-b) représente le tracé de densité de courant en fonction de potentiel à différentes vitesses (25, 50, 75, 100 mV.s<sup>-1</sup>) dans un domaine de potentiel de (0 à -1.4 V/ECS, 0 à -1,4 V/Ag/AgCl). Les voltammogrammes du processus de réduction des cations de cobalt obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la vitesse de réduction, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de réduction.

On peut observer que la densité de courant augmente avec la vitesse de l'électrode. Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de l'électrode ( $v^{1/2}$ ) est représentée dans la (figure III.10.a-b).

La variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(v^{1/2})$  et une droite qui passe par l'origine qui indique que le régime est purement diffusionnel. La loi de Levich est donc vérifiée.

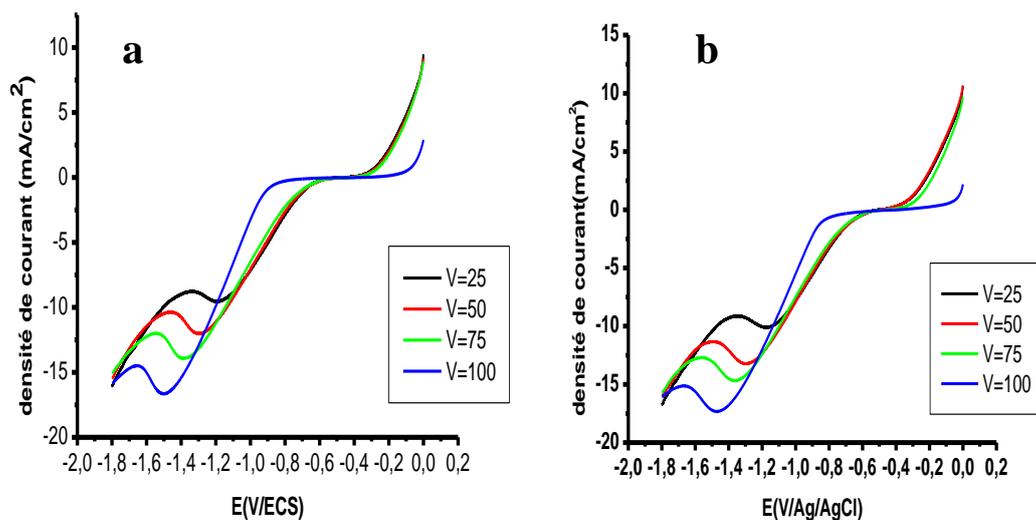


Figure III.9: Influence de la vitesse sur la réduction du cobalt.

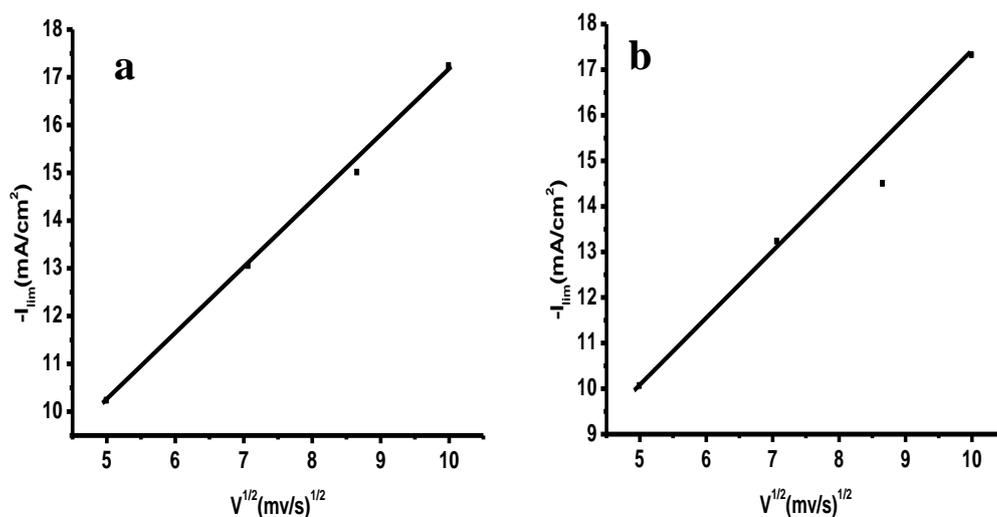


Figure III.10: Evolution de la densité de courant du cobalt en fonction de la vitesse de d'électrode de travail.

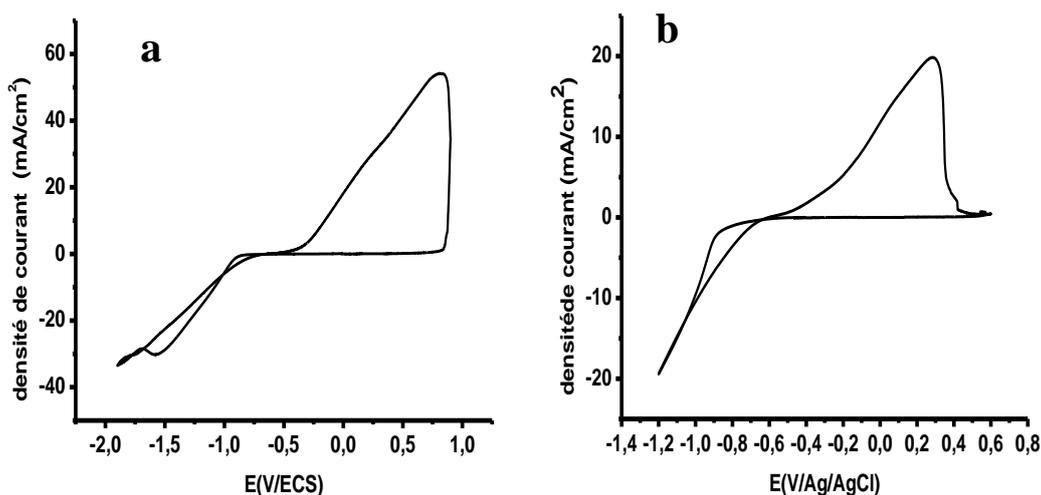
### III. 3. Comportement électrochimique de l'alliage binaire Ni-Co

#### a) Voltammétrie cyclique :

1a (figure III.11. a.) présente la voltamogramme cyclique sur une électrode de platine (Pt), pour un solution de 0.1M du chlorure de cobalt et 0.1M chlorure de Nickel +0.1M d'acide borique

De vitesse de balayage égale  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , dans un domaine de potentiel allant de  $-1,9 \text{ V/ECS}$  à  $+0,9 \text{ V/ECS}$ . Le  $\text{pH}=5,3$ . Ce voltampérogramme cyclique enregistré présente un pic cathodique (de la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) situé à  $E_{pc} = -1,58 \text{ V/ECS}$ . Et un pic anodique lors de l'oxydation de Ni et Co, situé à  $E_{pa} = 0,81 \text{ V/ECS}$ .

(figure III.11.b.) représente le voltammogramme cyclique sur une électrode de platine (Pt), pour  $0,1 \text{ M}$  du chlorure de cobalt et de  $0,1 \text{ M}$  du chlorure de nickel et de  $0,1 \text{ M}$  d'acide borique, de vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , dans un domaine de potentiel entre  $-1,2 \text{ V/Ag/AgCl}$  à  $+0,6 \text{ V/Ag/AgCl}$ , dont le  $\text{pH} = 5,3$ , présente un pic cathodique  $E_{pc} = -0,88 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Ce pic correspond à la réduction de ( $\text{Ni}^{2+}$  en Ni) et ( $\text{Co}^{2+}$  en Co). Au cours du retour, on observe un pic d'oxydation de Co et Ni (anodique), situé à  $E_{pa} = 0,28 \text{ V/Ag/AgCl}$ .



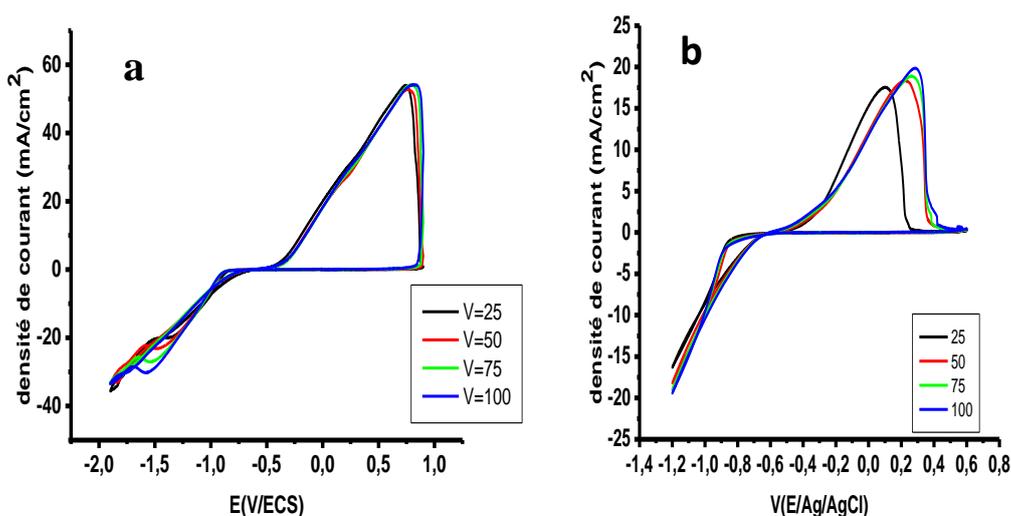
**Figure III.11:** Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt par rapport (ECS et Ag/AgCl) pour  $0,1 \text{ M}$  de chlorure de Nickel +  $0,1$  de chlorure de cobalt +  $0,1 \text{ M}$  d'acide borique avec vitesse de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$   $\text{pH} = 5,3$ .

#### b) effet de la vitesse de balayage :

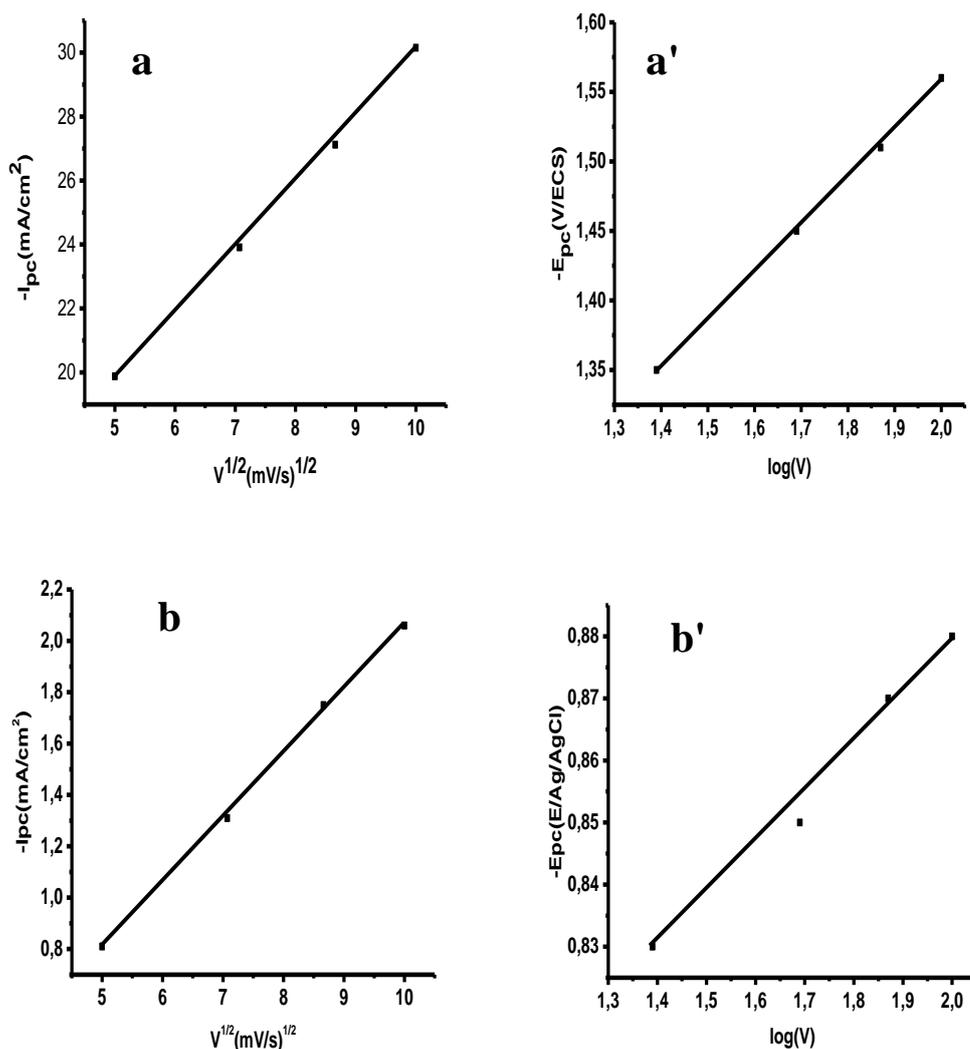
La (figure III.12.a-b) représentent les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage ( $5, 50, 75, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sur électrode de platine (Pt) dont le

pH = 5,3 , pour 0.1M d' d acide borique ( $H_3BO_3$ ) et de 0.1M du chlorure de cobalt ( $CoCl_2, 6H_2O$ ) et de 0,1M du chlorure de nickel ( $NiCl_2, 6H_2O$ ). Comme la vitesse de balayage augmente ,l'intensité des pics cathodiques de Ni-Co augmente avec un décalage des pics vers les valeurs de potentiels plus négatif ,par contre au balayage de retour ,l'intensité des derniers pics anodiques augmente .Ainsi les pics de dissolution se decalent vers des valeurs de potentiels plus positif.

Le tracé de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique  $I_{pc} = f(v^{1/2})$  donne une droite qui ne passe pas par l'origine (figure III.13.a-b )Le tracé de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique , $E_{pc} = \log(v)$  varié linéairement avec un pente positive (la figure III.13.a'-b'). Ceci indique que plus la vitesse de balayage imposé est importante ,plus la densité du courant de réduction des ions  $Co^{2+}, Ni^{2+}$  est importante aussi.



**Figure III.12:** Voltampérogrammes cycliques de Ni-Co obtenus à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75 et 100 mV/s à pH=5,3.



**Figure III.13:** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V^{1/2}$ ) (a-b) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) (a'-b') sur un substrat de Pt de l'alliage Ni-Co à pH=5,3.

### c) Régime de réduction de Ni-Co:

Le tracé de la densité de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de (25, 50, 75, 100, ) dans domaine de potentiel de (0 à -1,9V/ECS, 0 à -1,2V/Ag/AgCl) est représenté dans la (figure III.14.a-b).

Les voltammogrammes du processus de réduction des cations  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la vitesse de réduction, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution.

La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de l'électrode. On peut remarquer que la densité du courant diminue avec l'augmentation de la vitesse de la vitesse de réduction.

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de l'électrode ( $v^{1/2}$ ) est représenté dans la (figure III.15.a-b). On observe que la variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(v^{1/2})$  et une droite qui passe par l'origine qui indique que le régime est purement diffusionnel. La loi de Levich est donc vérifiée.

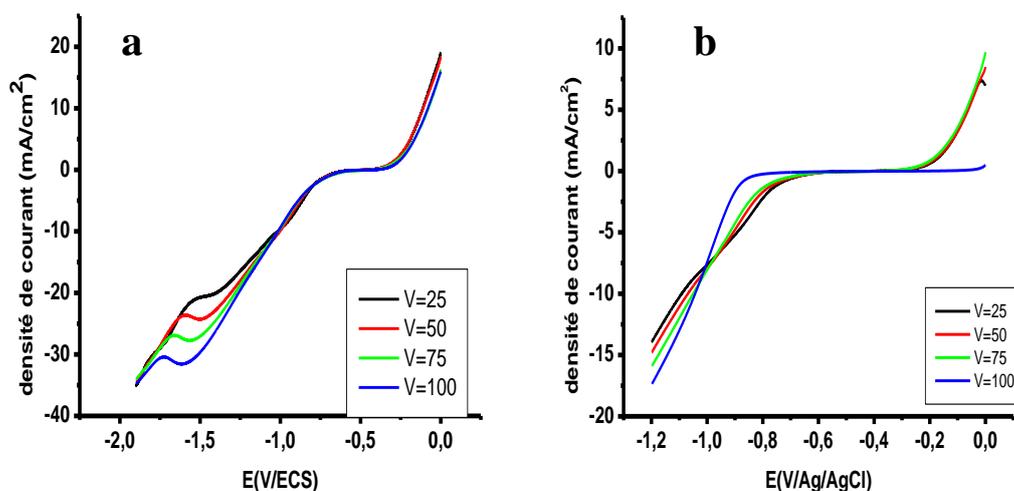


Figure III.14: Influence de la vitesse sur la réduction du Ni-Co.

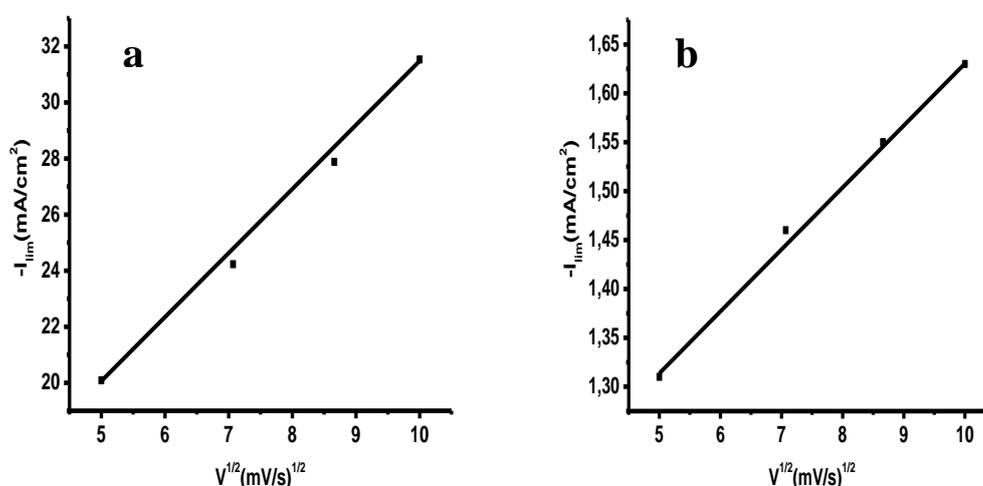


Figure III.15: Evolution de la densité de courant du Nickel-cobalt en fonction de la vitesse de d'électrode de travail.

**III. 4. Les droites de tafel (ER : Ag/AgCl) :**

La (figure III.16a) présente la droite de tafel pour une solution de 0.1M du chlorure de Nickel et de 0.1M d'acide borique avec  $\text{pH} = 5.3$  sur une électrode de platine (Pt).

La (figure III.16b) présente la droite de tafel pour 0,1M de chlorure de cobalt et 0,1M d'acide borique dont le  $\text{pH} = 5.3$  sur une électrode de platine (Pt).

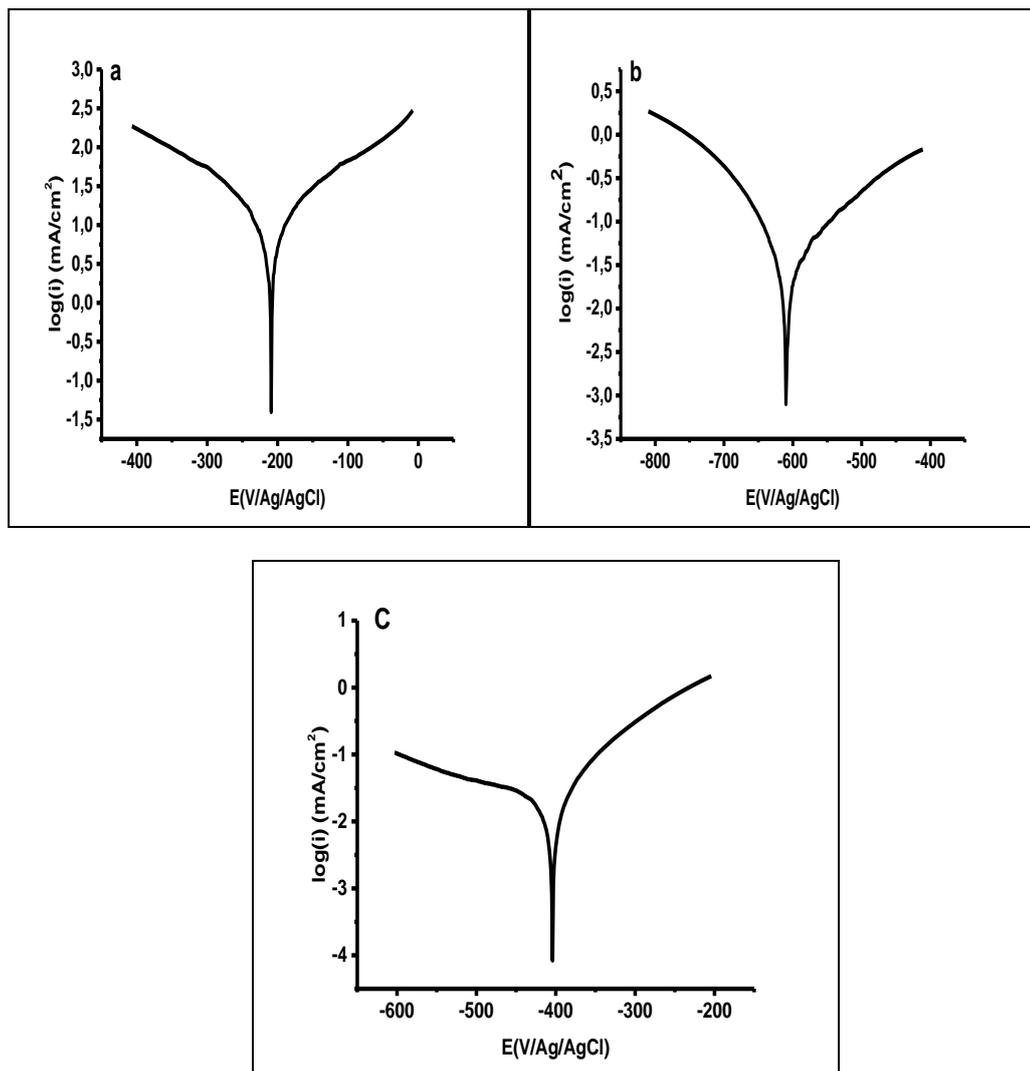
La (figure III.16c) présente la droite de tafel pour 0,1M de chlorure de cobalt + 0,1M de chlorure de Nickel et 0,1M d'acide borique à  $\text{pH} = 5.3$  sur une électrode de (Pt).

Les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les résistances de polarisations ( $R_p$ ) seront compilées dans le tableau **III.1**.

**Tableau III.1** : Valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  déterminées par la méthode de Tafel.

|              | <b>E(i=0)</b>  | <b><math>i_0</math></b> | <b><math>R_p(\text{kohm. cm}^2)</math></b> |
|--------------|----------------|-------------------------|--|
| <b>Ni</b>    | <b>-209,5</b>  | <b>19,1995</b>          | <b>2,08</b>                                |
| <b>Co</b>    | <b>-617,64</b> | <b>0,3445</b>           | <b>0,43164</b>                             |
| <b>Ni-Co</b> | <b>-404</b>    | <b>0,0440</b>           | <b>1,01</b>                                |

On remarque que lorsque le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) augmente donc la résistance de polarisation ( $R_p$ ) augmente par contre la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) est diminuée.



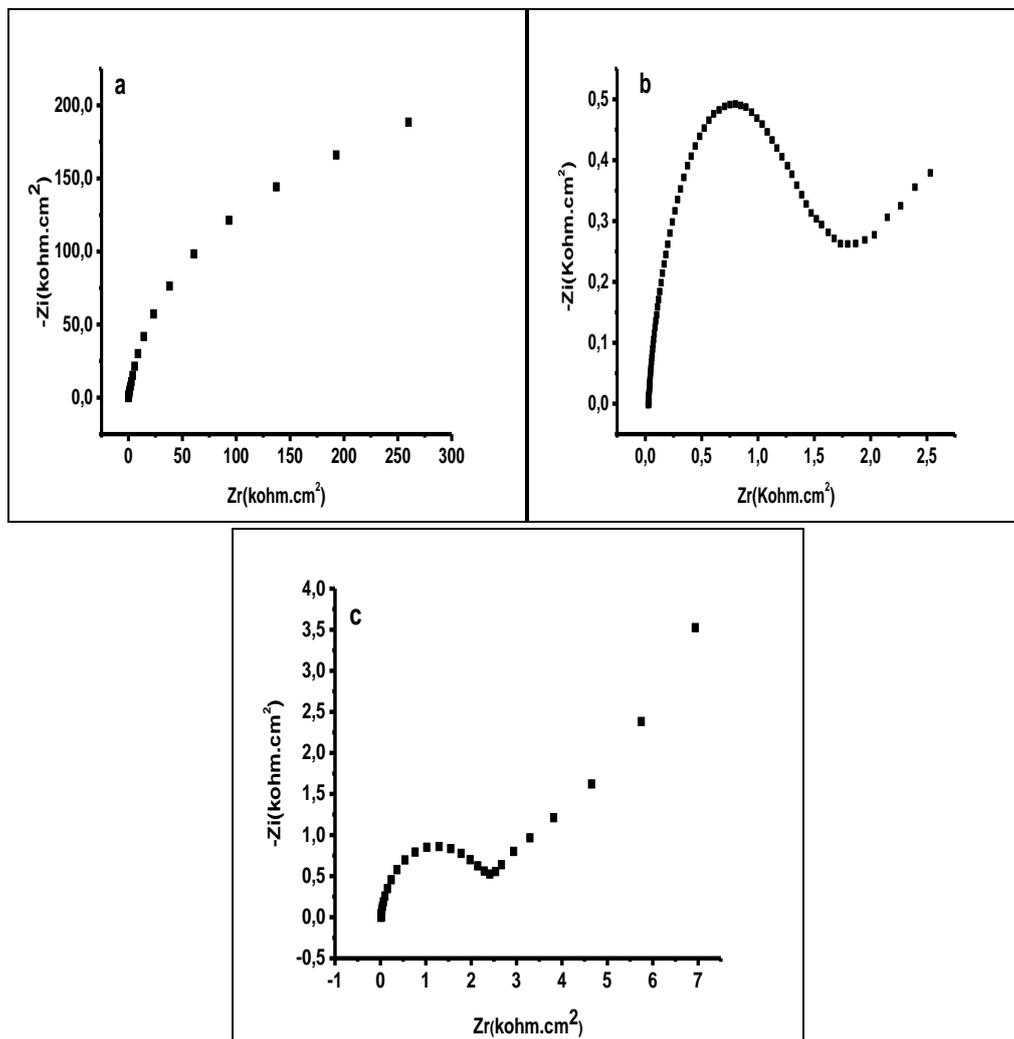
**Figure III.16:** Courbe de polarisation et tracé de la droite de tafel dans le plan - semi logarithmique pour le a-Ni ; b-Co ; c-Ni-Co.

### III.5.Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes constitué :

- ❖ D'une électrode de travail est un fil de platine.
- ❖ La contre électrode en platine de plus grande surface.
- ❖ L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS )

Les diagrammes d'impédances ont été tracés dans un domaine de la fréquence entre 100 KHz et 10 mHz. Les spectres d'impédance sont donnés par la ( figure III.17).



**Figure III.17 :** Diagramme d'impédance électrochimique du système a-Ni , b-Co, c-Ni-Co.

La (figure III.17.a) représente les diagrammes d'impédances électrochimiques obtenues dans 0,1M de chlorure de Nickel et 0,1M d'acide borique avec pH = 5,3, sur une électrode de platine (Pt) . Dans le plan complexe  $-\text{Im}(Z)$  en fonction de  $\text{Re}(Z)$ . On remarque une large boucle capacitive sous forme de demi-cercle à haute fréquence (HF) qui peut être attribué à la résistance transfert de charge.

La (figure III.17.b) présente le diagramme de Nyquist enregistrés pour 0,1M de chlorure de cobalt et 0,1M d'acide borique dont le pH = 5,3 ,dans le plan complexe  $-\text{Im}(Z)$  en fonction

de  $\text{Re}(Z)$ . on observe une demi-boucle capacitive à haute fréquence qui peut être attribué à la résistance transfert de charge.

La( figure III.17.c) montre le diagrammes d'impédance électrochimique pour une solution de 0.1M du chlorure de cobalt et 0.1M chlorure de Nickel +0.1M d'acide borique à  $\text{pH} = 5,3$ , dans le plan complexe  $-\text{Im}(Z)$  en fonction de  $\text{Re}(Z)$ . Ce graphe est constitué d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence (HF) et d'une droite dans la partie basse fréquence (BF) qui sont respectivement caractéristique d'un processus de transfert de charge et d'une diffusion.

Les valeurs enlevées du spectre sont rassemblé dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.2:** Valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $C$  (capacité) reterés du diagramme d'impédance.

|                                   | $R_1(\text{ohm. cm}^2)$ | $R_2(\text{kohm. cm}^2)$ | $C(\mu\text{F/cm}^2)$ |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| <b>Nickel(Ni)</b>                 | 21,01                   | 355,786                  | 33.66                 |
| <b>Cobalt(Co)</b>                 | 21,16                   | 1,593                    | 399.5                 |
| <b>Nickel –cobalt<br/>(Ni-Co)</b> | 13.62                   | 2,517                    | 25,74                 |

# *Conclusion générale*

### ***Conclusion générale***

Dans ce chapitre. Nous avons réalisé une étude électrochimique de l'alliage Ni-Co dans un milieu complexé par l'acide borique, dont on a utilisé différentes méthodes électrochimique tel que la voltamétrie cyclique, les droites de tafel et la Spectroscopie de Impédance Electrochimique.

Pour faire ce travail, nous avons commencé avec l'étude du comportement électrochimique d'un système individuel de chaque métal Co, Ni ensuite le système binaire Ni-Co.

Le voltamétrié cyclique consiste à étudié la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, cette étude de système individuels Co, Ni et de système binaire NiCo nous a permis de déterminer le potentiel de tous les métaux inddivudiels Co, Ni puis que l'alliage NiCo.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique pour les métaux Nickel, Cobalt montre un arc de cercle (boucle), caractérisation d'un processus de transfert de charge et pour l'alliage on montre une demi-boucle suivi d'une droite, cela indique un transfert de charge et de diffusion.

Nous intéressons a completé les objectives suivantes dans un autre temps :

- ❖ La synthese d'un alliage bénaire de Ni-Co en milieu complexé par l'acide borique par voie electrochimique.
- ❖ La caractérisation par différentes méthodes pour les substrats de l'alliage binaire obtenus après electrodeposition.
- ❖ Confirmer le type de nucléation pour l'alliage binaire avec les testes Chronoampérométrie.

# *Références bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

- [01] Davis, Joseph R., ed, Nickel, cobalt, and their alloys,ASM international, (2000).
- [02] S. Tebbakh, Effet de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures d Ni-Co obtenues par électrodéposition,(2016) p-1.
- [03] fabien mimondre, Saïd sadki, pierre audebertrachel méallet-Renault, livre électrochimie des concepts aux applications,addition 4°,2005,p3.
- [04] Rezgui. Imane, Mémoire de Magister, « Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs. »,Diss, Université de Batna 2. (2010).
- [05] Hakimi. Nesrine , Mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation d'un matériau d'électrode composite:«Polymère complexant-cobalt», Application en électrocatalyse. Diss,Université de sétif, (2009).
- [06] Vialat. Pierre, thèse de doctorat, «Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt: vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. », Diss, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, (2014).
- [07] B.Salem,Mémoire de Magister, «Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructurales . »,Université M'Hamed Khider de biskra .(2019).
- [08] Gasem.Ismail, Mémoire de Magister, «électrodéposition et caractérisation d'un dépôt composite de Ni/particule solide . »,Diss, Université mohamed khider de biskra.(2019).
- [09] Julie.Dorenlor, «Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co. Application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique. », Diss. université de Caen Normandie, (2021).
- [10] S.Bensaada,«Elaboration des métaux ferreux (Fontes et Aciers). », Livre, Editions Universitaires Européennes (2010).

- [11] Muller. Johanna, thèse de doctorat, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. », Diss, Université Paris-Est, (2010).
- [12] Samira, Mezaache Lwiza Medjaaf, mémoire de fin d'étude, « Effet des paramètres d'électrodéposition sur la morphologie et la structure des films minces de Co-Ni.», Diss, Faculté des Sciences et Technologies, université de Mohamed El Bachir Elibrahimi-Bordj. (2017).
- [13] Davis, Joseph R., ed. Nickel, cobalt, and their alloys. ASM international, p345. (2000).
- [14] Davis, Joseph R., ed. Nickel, cobalt, and their alloys. ASM international, p 362. (2000).
- [15] Davis, Joseph R., ed. Nickel, cobalt, and their alloys. ASM international, p 387. (2000).
- [16] Wang, Liping, et al, « Graded composition and structure in nanocrystalline Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties .», Journal of Physics D: Applied Physics 38.8 (2005): 1318.
- [17] Lupi, Composition, et al, «Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coatings.», Surface and Coatings Technology 205.23-24 (2011): 5394-5399.
- [18] Golodnitsky, D, Yu Rosenberg, and A. Ulus, «The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte .», Electrochimica Acta 47.17 (2002): 2707-2714.
- [19] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, « Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits.», Applied Surface Science vol. 242, no. 3, pp. 326-332, (2005).
- [20] Wang, Liping, et al, «A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure.», Materials Chemistry and Physics 99.1 (2006): 96-103.

- [21] Herzallah, Oouhiba, thèse de doctorat, « Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites Electrodeposités à Matrice Métallique Renforcée.», Diss, Université de mohamed kheider biskra, (2021).
- [22] Abacha, Ilyes, thèse de doctorat, «Influence des traitements thermiques sur les couches électrodeposités de Ni-Cu-Zn.», Diss. université de Ferhat Abbas – Setif1, (2020).
- [23] Wang.Joseph, « Analytical electrochemistry.»,New York, USA: Wiley 10 (2006): 0471790303.
- [24] Skrypnik.Valentyn, «Synthèse d'un copolymère ionique électrochimiquement actif à base de ferrocène-imidazolium et son utilisation possible en matériaux composites.», (2019).
- [25] Messaoudi.Yazid, thèse de doctorat, «Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique.», Diss, Université Ferhat Abbas, (2014).
- [26] Guettaf Temam El Hachmi, thèse de doctoart, «Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion.», Diss,Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [27] Zakia Fekih, these de doctorat, « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux.», Diss, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen.(2013).
- [28] Alfantazi, A. M., G. Brehaut, and U. Erb, «The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn–Ni alloys.»,Surface and Coatings technology 89.3 (1997): 239-244.
- [29] Sabrine. Derbal, mémoire de master , «Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn.», Diss, université Abbas-sétif, (2014).

- [30] Zohra. Gacem, mémoire de master, « L'influence du pH sur les propriétés des Revêtement Ni-Co synthétise par électrodéposition.»,Diss,Université Mohamed Khider de Biskra. (2019).
- [31] Wang.Liping, et al,«Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits.»,Applied Surface Science 242.3-4 (2005): 326-332.
- [32] Tebbakh.Salim, thèse de doctorat, «Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition.», Diss, (2016).
- [33] Saliha.Ben Meziane ,mémoire de master,«Electrodéposition de l'alliage binaire NiCo en milieu acide.», Université de Mohamed El Bachir Elibrahimi-Bordj. (2017).
- [34] Benaben, Patrick, and Frédéric Durut, «Nickelage électrolytique: mise en œuvre.»,Techniques de l'ingénieur,Matériaux métalliques M1611 (2003): M1611-1
- [35] Amira Bentalbi, Sarra Ferrah, mémoire de master, «Synthèse et étude de l'activité électrocatalytique d'une électrode d'alliage Co-Ni-P électrodéposées sur Cu.», Diss,Faculté des Sciences et Technologies.(2021).
- [36] A. Boussaha, thèse de doctorat, « Etude des propriétés physiques des couches nanostructures à base de Ni obtenues par électrodéposition .» ,Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba .(2018).
- [37] M. Bouaoud, Mémoire de magister, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable. », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [38] Bougherra, Alima, LyliaArada, and Amina Encadreur Abbaci, mémoire de master, «Etude d'une électrode modifiée pour la détection d'un acide aminé.», Diss, Université de Jijel. (2020).

- [39] M Bouaoud, Mémoire de magister, « Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métallique par voie électrochimique. », Université de Batna. (2009).
- [40] L. ACHOURI, mémoire de master, « Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide. », Université Badji Mokhtar-Annaba. MOKHTAR-ANNABA. (2016/2017).
- [41] M.K.Bechki, Mémoire de magister, « Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes. », Université Kasdi Merbah de Ouargla.
- [42] F. Charef, mémoire de master, « Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse. », Diss, (2018).
- [43] Trémillon, Bernard, « Électrochimie analytique et réactions en solution: Manuel d'enseignement, niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions et méthodes électrochimiques . », Masson, (1993).
- [44] P.T. Eak; Thèse de doctorat d'état, INP de Grenoble, France (1981).
- [45] Castrillejo, Y., et al, « Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes. », *Electrochimica acta* 50.10 (2005): 2047-2057.
- [46] Castrillejo, Y., et al, « Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes . », *Electrochimica acta* 51.10 (2006): 1941-1951
- [47] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, (1987).
- [48] J.L. Manzoori, A. Bavali-Tabrizi, *Microchim. Acta.* 141 (2003) 201
- [49] Boubatra. Mustapha, thèse de doctorat, « Etude in situ de l'électrodéposition du nickel et de ses alliages: une application de la microbalance à cristal de quartz. », Diss, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas. (2014).
- [50] M. M. Ahadian, A. I. zad, E. Nouri, A. Dolati, *J. Alloy. Comp*, 443-1 (2007) 81.

- [51]** Bounoughaz, Moussa, « Contribution a l'etude de l'influence de l'argent et du selenium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'electroraffinage. », Université Laval, (1994).
- [52]** M. Mekkidaouadji, «Les techniques demesure de la vitesse de corrosion.», Séminaire, Ecoled'ingénieur de Boumerdès, Dépt, Chimie Et Environnement, IAP du 20 au24 mars (2004), p11, p 52-80.
- [53]** Landolt, Dieter, Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Presses universitaires et polytechniques romaines (1993).
- [54]** F. Chouia, « La corrosion et moyens de protection », Thèse de doctorat, Université Biskra. (2011).
- [55]** M. R. KHELLADI, mémoire de magister, « Croissance et étude des propriétés des nanostructures de cobalt obtenues par électrodéposition. », Université ferhat Abbass-Sétif. (2007).

## **Résumé:**

L'objectif dans ce travail est d'étude le comportement électrochimique de Nickel-cobalt dans le milieu complexé d'acide borique à partir du bain de chlorure de Nickel et de chlorure de Cobalt. Cette étude du comportement électrochimique de Nickel-Cobalt dans un milieu acide a été effectuée principalement par les méthodes électrochimique suivantes (voltamétrié cyclique, droites de Tafel et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ).Les conditions expérimentales été optimisées par différents méthodes. Il été établis que les propriétés sont à l'étroite liées aux conditions de synthèse: potentiel appliqué, pH et la composition de électrolyte. L'étude électrochimique que nous avons procédé à permis de déterminer les conditions opératoire pour l'obtention des alliages binaire.

**Mots clé:** Alliage binaire, Ni-Co, voltamétrié cyclique, Droites de Tafel et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

## **Summary:**

The Nickel-Cobalt binary alloy, under a variety of condition different properties (structure, chemical composition, magnetic property.....).

The objective in this work is to study the electrochemical behavior of Nickel-cobalt in the medium complexed with boric acid from the bath of Nickel chloride and Cobalt chloride. This study of the electrochemical behavior of Nickel-Cobalt in a medium was carried out mainly by the following electrochemical methods (cyclic voltammetry, Tafel law and Electrochemical Impedance Spectroscopy (SIE)).The experimental conditions were optimized by different methods. It has been established that the properties are closely related to the conditions of synthesis: applied potential, pH and the composition of electrolyte. The electrochemical study that you have carried out makes it possible to determine the operating conditions for obtaining binary alloys.

**Keywords:** Ni-Co binary alloy, cyclic voltammetry, Tafel line and Electrochemical Impedance Spectroscopy (SIE).