



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie des matériaux

THÈME

Synthèse et étude de l'activité électrocatalytique d'une électrode d'alliage
Co-Ni-P électrodéposées sur Cu

Préparé par :

Bentalbi Sarra
Ferrah Amira

Soutenu le : &/ 07 /2021

Devant le jury :

Président : Tennah Farid
Rapporteur 1: Khalladi Mhd Ridha
Rapporteur 2: Messaoudi yazid
Examineur : Boudjemaa Soufiane

Année Universitaire 2020-2021

Dédicace

Je dédie ce travail à :

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

A mes sœurs : Imane et Meriam.

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

A mon binôme Amira et sa famille.

Tous ceux que j'aime.

Sarra

Dédicace

Je dédie ce travail à :

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

A mes frères : Adel, Fouzi, Soufaine et Abd el Hakim.

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

A mon binôme Sarra et sa famille.

Tous ceux que j'aime.

Amira

Remerciements

*Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous a
Donné le courage, la volonté, la patience et la Santé durant
toutes ces années d'études et que grâce à lui ce travail a
peut-être réalise.*

Un grand remerciement aussi à mes parents, ma famille.

*Je remercie également mon encadreur Pr. Mohamed Ridha
Khelladi et Dr. Messoudi Yazid Pour avoir orienté, conseillé
et pour sa présence le long de la réalisation de ce travail.*

*Qui m'a apportée aide et assistant, Ainsi que les membres
du jury.*

*Je remercie ensuite tous les enseignants du département
Science de la matière et les ingénieurs de laboratoires de
l'université de Sétif.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous
nos proches et amis, ceux qui nous ont aidés de près ou de
loin pour la réalisation de ce projet de fin d'étude.*

Table des matières

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1 Introduction	1
I.2 Déposition des alliages	1
I.2.1 Classification de Brenner	1
I.2.1.1 Système réguliers	2
I.2.1.2 Système irréguliers.....	2
I.2.1.3 Système équilibrés	2
I.2.1.4 Système anormal	2
I.2.1.5 Système induites	3
I.2.2 Classification de Landolt.....	3
I.3 Mécanisme de la déposition induite de P élément de groupe de Fer	4
I.3.1 Diagrammes d'équilibre	5
I.4 Méthode d'élaboration	5
I.4.1 Méthode physique	5
I.4.2 Méthode chimique	8
I.4.3 Méthode électrochimique	9
I.5 Effet des paramétrés de déposition sur les propriétés des alliages P élément de groupe de Fe	11
I.5.1 Effet de la concentration.....	11
I.5.2 Effet des additifs organiques.....	12
I.5.3 Effet du pH de la solution	12
I.5.4 Effet de la température.....	12
I.5.5 Effet du potentiel ou du courant appliquée	13

CHAPITRE II : Etude expérimentale

I.1 Introduction	17
II.2 Dispositif expérimental	17
II.2.1 Les produits chimiques	17
II.2.2 Matériels utilisé	18
II.2.3 Préparation des substrats	18
II.2.3.1 Polissage mécanique.....	19
II.2.3.2 Polissage électrochimique	19

II.2.3.3 Dégraissage.....	19
II.2.3.4 Décapage.....	20
II.2.3.5 Rinçage.....	20
II.3 Montage électrochimique	
II.3.1 Les électrodes	21
II.3.1.1 Contre électrode.....	21
II.3.1.2 Electrode de référence	21
II.3.1.3 Electrode de travail	22
II.4 Potentiostat / Galvanostat.....	22
II.5 Bain d'électrodéposition.....	22
II.6 Courbe E-pH	23
II.7 Caractérisation des couches déposées.....	23
II.7.1 Analyse électrochimique	23
II.7.1.1 Courbe potentiodynamique : la voltapérométrie linéaire (VL).....	23
II.7.1.2 Courbe potentiodynamique : la voltapérométrie cyclique (VC)	24
II.7.1.3 Courbes potentiodynamique : représentation de Tafel.....	25
II.7.2 Caractérisation structural par DRX	25
II.7.3 Analyse élémentaire par XRF.....	26
II.7.4 Microscope électronique à balayage MEB.....	27
<u>CHAPITRE III : Résultats et discussions</u>	
III.1 Introduction.....	31
III.2 Conditions d'élaboration des dépôts.....	31
III.3 Analyse élémentaire par XRF	32
III.4 caractérisation électrochimique.....	33
III.4.1 Etude de l'activité électrocatalytique par voltapérométrie linéaire.....	33
III.4.2 Courbe de polarisation.....	35
III.4.3 Surface électrochimique active et facteur de rugosité	36
III.4.4 Effet de température	40
III.5 Analyse morphologique MEB.....	46
III.6 Caractérisation structurale par DRX.....	49

Liste des figures

Figure I.1 : Relation entre la composition du bain et la composition du dépôt selon Brenner.

Figure I.2 : Représentation schématique d'un diagramme d'équilibre.

Figure I.3 : Creuset d'évaporation thermique.

Figure I.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.

Figure I.5 : Schéma de principe de dépôt CVD.

Figure I.6 : Représentation schématique d'une cellule de dépôt.

Figure II.1: Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration et les mesures électrochimiques.

Figure II.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Figure II.3: Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire (VL).

Figure II.4: Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie cyclique (VC).

Figure II.5 : Représentation d'une courbe du Tafel.

Figure II.6 : Représentation d'une courbe d'impédance électrochimique.

Figure II.7 : Diffractomètre des rayons X.

Figure II.8 : La fluorescence X(XRF).

Figure II.9: Schéma général du microscope électronique à balayage.

Figure III.1: Courbe de polarisation cathodique des deux électrodes Cu et Pt enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire est égal 2mV/s.

Figure III.2: Courbe de polarisation cathodique de l'alliage Co-Ni-P/Cu élaboré à différents courants (- 20, - 100 et -150 mA/cm²) pour les 2 bains, enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire est égal 2mV/s.

Figure III.3: Courbes de polarisation potentiodynamique pour le dépôt Co-Ni-P élaboré à différents courants (- 20, - 100 et -150 mA/cm²) pour les 2 bains. Enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire est égal 2mV/s.

Figure III.4: Voltampérométrie cyclique pour les deux alliages élaborés à partir de bain 1 et bain 2 à différentes vitesses de balayages dans une solution de KOH (1 mol/l), ($\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$) et ($\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$).

Figure III. 5: Droite représentant la variation de la densité de courant cathodique i en fonction de la vitesse de balayages.

Figure III.6: Voltamètre linière de l'alliage : $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{10}\text{P}_2$, et $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{11}\text{P}_1$ élaboré à courant imposé (-100 mA/cm^2). $\text{Co}_{82}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$ et $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-150 mA/cm^2) enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire est égal 2 mV/s .

Figure III.7: Effet de la température de l'alliage: $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{10}\text{P}_2$, et $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{11}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-100 mA/cm^2). $\text{Co}_{82}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$, et $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-150 mA/cm^2), enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire est égal 2 mV/s .

Figure III.8: Variation de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la $1/T$ de l'électrodéposition Co-Ni-P.

Figure III.9 : Image MEB de l'alliage : $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_9\text{-P}_3$ (a-a'), $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_{10}\text{-P}_2$ (b-b'), $\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$ (c-c') élaboré a des courant imposé (-20 , -100 , -150 mA.cm^2) respectivement.

Figure III.10: Image MEB de l'alliage : $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_7\text{-P}_5$ (a-a'), $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_{11}\text{-P}_1$ (b-b'), $\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$ (c-c') élaboré a des courants imposés (-20 , -100 , -150 mA.cm^2) respectivement.

Figure III.11: Diffractogramme de rayons X des dépôts Co -Ni-P sur le substrat de cuivre, élaboré a déférents densité de courant : (-100 mA/cm^2 et -150 mA/cm^2).

Liste des tableaux

Tableau II.1: Les produits chimiques utilisés lors de l'élaboration de notre alliage ternaire Co-Ni-P sur Cu.

Tableau II.2: Les différents matériels utilisés lors de l'élaboration et la caractérisation de l'alliage Co-Ni-P sur Cu.

Tableau II.3: Composition du bain d'électrodéposition.

Tableau III .1: Condition d'élaboration de l'alliage Co-Ni-P.

Tableau III .2: La composition chimique du bain électrolytique.

Tableau III.3: Paramètres cinétique de réaction d'évolution de hydrogène HER des électrodes de Co-Ni-P.

Tableau III.4: Valeur de la capacité de la double couche et le facteur de rugosité dans la surface de l'alliage Co-Ni-P.

Tableau III.5: Les paramètres cinétiques obtenue sur l'alliage Co-Ni-P élaborée a -100 et -150 mA/cm² en fonction de la température.

Tableau III.6: Valeurs expérimentales d'Ea et R² obtenu à déférent courant imposée pour chaque dépôt.

Tableau III.7 : Paramètre des diffractogramme de RX à différents densités des courants (100 ,150 mA/cm²).

Liste des abréviations

ALD : Atomic Layer Deposition.

CVD : Dépôt de vapeur par voie chimique.

CBD : Dépôt par bain chimique.

CE : Contre électrode.

Cfc : Cubique à face centre.

C_{ai} : Capacité de la couche.

ET : Electrode de travail.

ER : Electrode de référence.

ECS : Electrode au calomel saturé.

H_c : Structure hexagonale.

MOCVD : Metalorganic Chemical Vapour Deposition.

PVD : Physico Vapor Deposition.

PLD : Pulsed Laser Deposition.

RF : Facteur de rugosité.

Symboles

A : Constante d'Arrhenius.

e⁻ : Electron.

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

I : Courant (A).

I_c : Courant capacitif (A).

I_f : Courant faradique (A).

i : Densité de courant (A .cm⁻²).

M : Masse molaire des ions métalliques (g.mol⁻¹).

M : Espèce métallique.

Q : La charge de déposition (C.cm⁻²).

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : Température absolue (K).

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å).

θ : Position du pic (°).



Introduction générale

Introduction générale

La production d'hydrogène qui est actuellement considéré comme un produit propre et renouvelable et un vecteur énergétique pouvant être une alternative aux énergies fossiles [1] à partir de l'électrolyse alcaline de l'eau est une composante importante de plusieurs technologies d'énergie propre (par exemple, électrolyse, photoélectrolyse et thermochimie fractionnement de l'eau) [2-5]. L'efficacité de conversion d'énergie de l'électrolyse l'hydrogène peut être augmenté en choisissant un matériau de cathode approprié avec une valeur intrinsèque élevée et activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) et/ou en augmentant la surface active de l'électrode [2,6].

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques ou semi-conducteurs joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans divers applications potentielles telles que: la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc.

Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [7,8]. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [9-12].

Cette technique d'électrodéposition d'alliages magnétiques durs Co-Ni-P à faible contrainte résiduelle pour la micro-électromécanique. Outre les produits chimiques électrolytiques, divers paramètres de traitement, y compris la densité de courant appliquée, l'épaisseur du film, l'électrolyte, l'agitation, le pH de l'électrolyte et la température sont optimisés pour fournir des films épais avec une faible contrainte résiduelle.

Dans cette mémoire, nous sommes penchés sur la fabrication d'une série de films de cobalt-nickel-phosphore (Co-Ni-P) par la méthode d'électrodéposition. Les films ont été déposés par un procédé à différent densité' courant qui a considérablement réduit le temps de formation nécessaire pour un revêtement uniforme.

Le mémoire de ce travail est composé d'une introduction générale plus trois chapitres et se termine par une conclusion.

Le premier chapitre de ce mémoire traite des notions théoriques concernant l'électrochimie qui présente quelques rappels, des définitions et des notions de base sur l'électrodéposition et une partie bibliographique ont été consacrées à la codéposition de l'alliage.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : dans la première, nous avons décrit les principales étapes de la préparation d'une surface, la seconde à exprimer les différentes techniques expérimentales utilisées pour bien mener cette étude fait l'objet du troisième chapitre.

Le troisième chapitre de ce mémoire est donc consacré à l'interprétation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus.

Finalement, on arrive à une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits dans le mémoire et les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] K. Ketpang, M. Kim, S. Kim, S. Shanmugam, High performance catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction based on SiO₂/WO_{3-x} nanofacets, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2013) 9732-9740.
- [2] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions-A Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2015) 256-274.
- [3] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(2010)307-326.
- [4] C.J. Chen, K.C. Yang, C.W. Liu, Y.R. Lu, C.L. Dong, D.H. Wei, S.F. Hu, R.S. Liu, Silicon microwire arrays decorated with amorphous heterometal-doped molybdenum sulfide for water photoelectrolysis, *Nano Energy*, 32(2017)422-432.
- [5] R. Taylor, R. Davenport, J. Talbot, R. Herz, W. Luc, D. Genders, P. Symons, L. Brown, Status of the solar sulfur ammonia thermochemical hydrogen production system for splitting water, *Energy Procedia*, 49(2014)2047-2058.
- [6] J.M. Jakšić, M.V. Vojnović, N.V. Krstajić, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, 45(2000)4151-4158.
- [7] D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 2751.
- [8] M. Kleinert, H.F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*. 46(2001) 3129.[3] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Status Solidi. A* 173 (1999) 73.
- [9] G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [10] C. Ji, G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [11] K.H. Kim, J.D. Lee, J.J. Lee, B.Y. Ahn, H.S. Kim, Y.W. Shin, *Thin Solid Films*. 483 (2005) 74.
- [12] T.M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Mülle, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3030.



Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Par alliage, on étend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux utilisés à l'état pur, dans le but d'obtenir des propriétés mécaniques précises, fabriquée en deux ou plusieurs éléments ensemble, le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment la céramique et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires, l'alliage permet de combiner les propriétés des différents métaux qui sont mélangés. On peut donc créer des matériaux qui possèdent exactement la propriété adaptée à des besoins très précis. On peut, par exemple augmenter la dureté d'un métal et ainsi accroître sa résistance à l'usure tout en conservant une bonne malléabilité. On classe généralement les alliages en deux catégories : les alliages ferreux et les alliages non ferreux [1].

I.2 La déposition des alliages

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion [2]. Dans le cas de la codéposition (l'électrodéposition) d'un alliage la réduction des éléments se produit simultanément pour former l'alliage.

L'électrodéposition d'alliage résulte au moins de codéposition de deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phase. L'électrodéposition rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs [3].

I.2.1 Classification de Brenner

En se basant sur des concepts thermodynamiques, Brenner a proposé une classification selon laquelle cinq groupes peuvent être distingués par rapport aux potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition [4], dans les systèmes normaux le métal thermodynamiquement plus noble est déposé préférentiellement (figure I.1).

➤ Systèmes normaux

Dans les systèmes normaux, le métal thermodynamiquement plus noble est déposé en premier. Dans la plupart des alliages classés dans ce système, la proportion des métaux est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ces systèmes [5] :

I.2.1.1 Système réguliers

Les métaux sont déposés sous contrôle diffusionnel et la composition de l'alliage est imposée par la concentration des ions métalliques dans la couche de diffusion de la cathode.

Le pourcentage du métal le plus noble dans le dépôt augmente avec les effets convectifs à savoir : augmentation de la teneur totale de ce cation dans le bain, diminution du courant, élévation de température et augmentation de l'agitation. Ce type de Codéposition est généralement observé en présence d'ions simples dans le bain, mais aussi peut se faire pour des ions complexés [2].

I.2.1.2 Système irréguliers

Ce type de Codéposition est plutôt observé dans le cas de solution d'ions complexés en particulier avec des systèmes pour lesquels les potentiels sont très modifiés par l'ajout de complexant. Elle est aussi observée pour des systèmes dont les potentiels sont assez proches ou lorsque les deux métaux forment des solutions solides [3].

Grâce à des potentiels réversibles assez proches, les métaux peuvent former des alliages binaires sous contrôle d'activation, La composition des alliages peut être déterminée Par des facteurs thermodynamiques et cinétiques [2].

I.2.1.3 Système équilibrés

La caractéristique de ce type de Co déposition est le rapport des concentrations dans le bain et dans l'alliage qui reste le même [2], et les courants appliqués sont souvent très faibles afin de maintenir le système dans son état d'équilibre [3].

➤ Systèmes anormaux

Ces systèmes sont rarement rencontrés. Deux modes de Co déposition sont distinguées [5] :

I.2.1.4 Système anormal

Les alliages métalliques du groupe fer font partie de ce système de codéposition, dans lesquels le métal thermodynamiquement moins noble est déposé préférentiellement [2].

I.2.1.5 Système induites

Cette classification étant basée essentiellement sur des concepts thermodynamiques, afin de rendre compte des aspects cinétiques, Landolt a proposé une deuxième classification basée sur la théorie des potentiels mixtes [2].

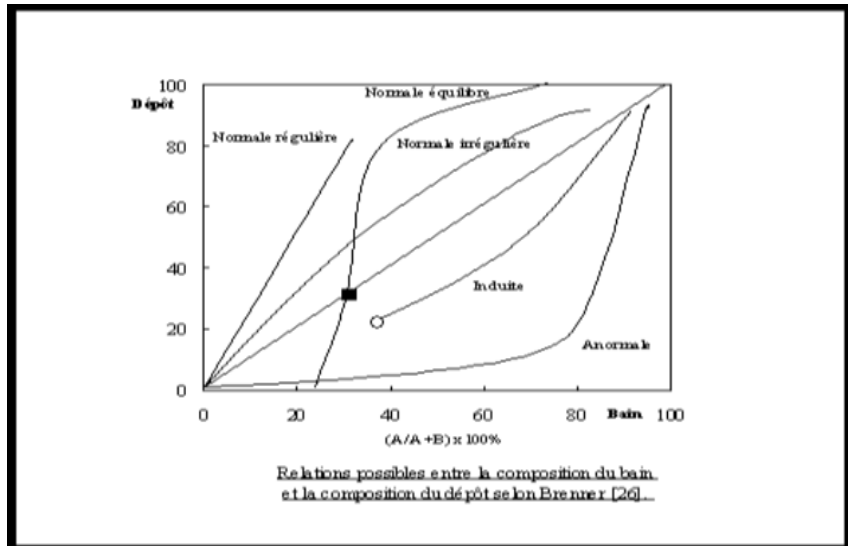


Figure I.1 : Relation entre la composition du bain et la composition du dépôt selon Brenner.

I.2.2 Classification de Landolt

La classification de Brenner, pionnier en ce domaine et basée sur des concepts principalement thermodynamique. Plus récemment, D. Landolt a proposé une approche différente basée sur la théorie des potentiels mixtes développée par Wagner et Traud à la fin des années 1930 pour rendre compte des processus de corrosion. Cette classification prend en compte l'aspect cinétique du processus, c'est à dire à la fois le transfert de charge et le transport de la matière. Ainsi dans un processus d'électrodéposition [6], le courant mesuré dans un système électrochimique est la somme des courants partiels anodiques et cathodiques. Au moins deux réactions partielles sont impliquées lors de la codéposition de deux métaux, une pour la réduction des espèces métalliques et l'autre pour la réduction des protons ou de l'eau [2]:

$$J_G = \sum_i j(M_i) + j_H$$

Selon la classification de Landolt, les systèmes de codéposition suivants sont distingués:

➤ **Systèmes de codéposition non interactive**

Dans lesquels les courants partiels sont indépendants les uns des autres et la composition de l'alliage peut être déterminée à partir des facteurs cinétiques des métaux à l'état pur.

➤ **Systèmes couplés par le transfert de charge**

Fréquemment observés, dans lesquels la vitesse de transfert de charge de l'espèce A est contrôlée par celle de l'espèce B, classés en deux types :

❖ **Codéposition inhibée**

Dans ce type de Codéposition le transfert de charge d'une espèce est ralenti par celui de l'autre. Par exemple : dans le cas du dépôt Zn-Ni la densité de courant partiel du nickel lors de la Codéposition est largement inférieure à celle observée en l'absence de zinc, autrement dit, la décharge du nickel est ralentie par celle du zinc.

❖ **Codéposition catalysée**

L'effet inverse est observé lorsque le transfert de charge d'une espèce est accéléré par celui de l'autre. Ce type de Codéposition est plutôt observé parmi les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni). Par exemple, dans le cas du dépôt Fe-Ni la décharge du fer est catalysée par celle du nickel ou l'électrodéposition des alliages de tungstène ou de molybdène prend lieu sous effet catalytique (inducteur) des métaux du groupe du fer.

➤ **Systèmes couplés par le transport de masse**

Dans lesquels le taux de Codéposition de l'espèce A dépend du transport de masse d'une espèce Y, consommée ou produite à la cathode en raison de la Codéposition d'un autre composé. Par exemple, la réduction de l'eau lors de la Codéposition de deux métaux conduit à une augmentation du pH dans la couche de diffusion. Ce changement local de pH peut influencer les cinétiques de décharge des espèces métalliques et donc modifier la composition de l'alliage déposé.

I.3 Mécanisme de la déposition induite de P élément de groupe de Fer

En général, la difficulté d'expliquer les mécanismes de Codéposition induite est liée à la réduction simultanée des métaux et des protons lors du processus de la Codéposition induite. Ces mécanismes étant similaires pour la Codéposition des alliages de Co-Ni-P avec les métaux du groupe du fer, nous allons aborder parallèlement les hypothèses rapportées dans la littérature pour expliquer leurs mécanismes de Codéposition.

La formation d'un composé intermédiaire insoluble, issu d'une réduction partielle d'hydrogène, lors de la Codéposition a été proposée par Brenner [2].

I.3.1 Diagrammes d'équilibre

Les diagrammes d'équilibre sont des représentations graphiques qui montrent en fonction de la composition chimique de la température et de la pression, la composition de phases, les structures en présence dans un corps ou un alliage à l'équilibre thermodynamique.

Les métaux sont rarement employés à l'état pur, mais sous la forme d'une combinaison de deux ou plusieurs éléments chimiques appelés : alliage. Bien que tous les matériaux utilisés dans l'industrie soient dans état métastable, dans la grande majorité des cas toute évolution se fera vers l'état d'équilibre. Les diagrammes d'équilibre permettent de donner des informations très précieuses quant à l'interprétation du comportement des matériaux lors des transformations de phases [7].

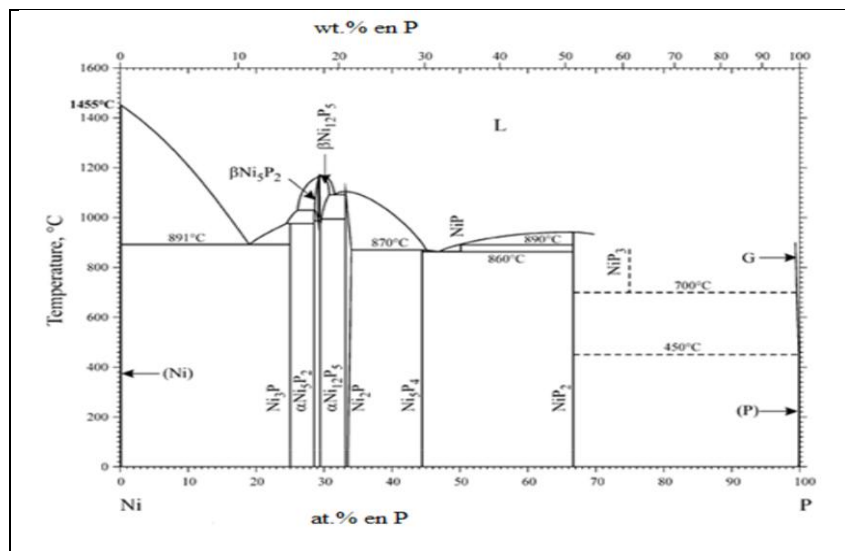


Figure I. 2 : Représentation schématique d'un diagramme d'équilibre

I.4 Méthode d'élaboration

I.4.1 Méthode Physique

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères [8].

❖ Dépôt par PVD

Le processus du dépôt physique en phase vapeur ("Physico Vapor Deposition" PVD) utilise principalement le processus thermique :

Ce processus consiste simplement à évaporer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le mode de chauffage utilisé, on peut utiliser l'évaporation par effet Joule, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'implantation d'ions, l'ablation laser ("Pulsed Laser Deposition" PLD) [9], et l'épitaxie par jets molécules ("Molecular Beam Epitaxy" MBE) [10].

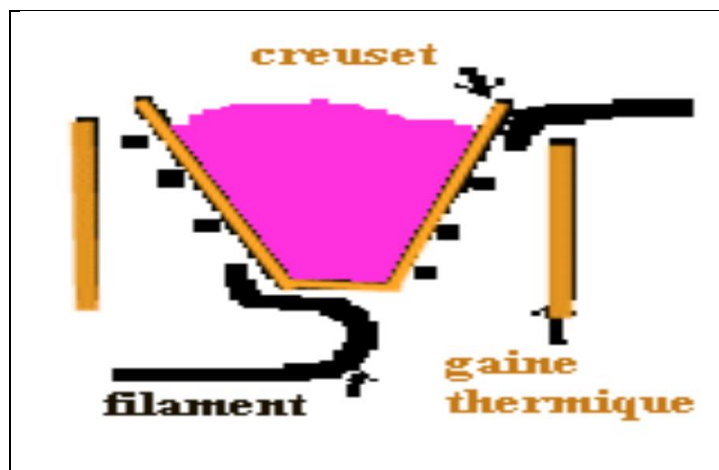


Figure I.3: Creuset d'évaporation thermique

❖ Dépôt par pulvérisation cathodique

• Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection des atomes superficiels d'un matériau à déposer par des atomes ionisés d'un gaz, en général inerte, et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince [11].

La pulvérisation cathodique est une technique ancienne qui est née au milieu du XIX^{ème} siècle [12]. C'est un procédé de dépôt qui utilise l'énergie cinétique d'ions (0.1 à 2 keV) créés par une décharge électrique dans un gaz de faible pression pour casser les liaisons atomiques entre les atomes d'un matériau massif qui est porté à un potentiel négatif (cathode).

Ce matériau qui subit le bombardement des ions est appelé cible. L'application d'une différence de potentiel entre cette cible et les parois d'un réacteur (figure 1.4) provoque le

déplacement d'électrons qui ionisent les atomes d'un gaz neutre raréfié et produit un gaz partiellement ionisé que l'on appelle plasma [8].

Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage lumineux localisé entre les deux électrodes (cible et substrat). Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) [8], d'où le nom de pulvérisation cathodique.

Les atomes superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz lumineux, et sont ensuite déposés sur le substrat.

Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible [13].

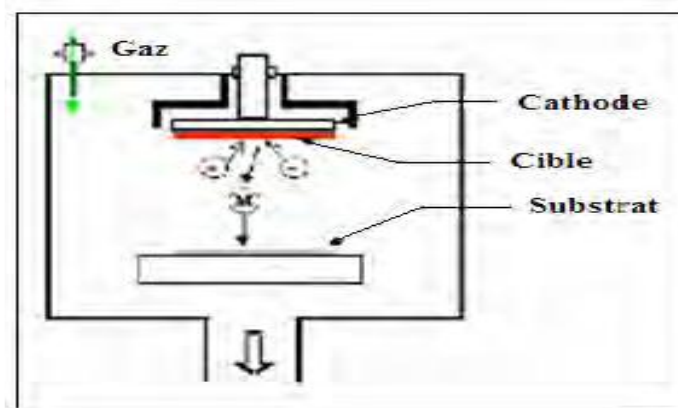


Figure I.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.

Il existe divers procédés de pulvérisation qui se distinguent surtout par le mode de création des ions tels que : le procédé diode DC ou RF, procédé de triode.....). De par son principe, la pulvérisation présente le net avantage de déposer n'importe quel matériau avec une sophistication moindre par rapport à l'évaporation [14].

- **Pulvérisation ionique**

Cette technique a lieu sous ultra vide, la cible du matériau à déposer est pulvérisée avec un faisceau d'ions argon. Ces ions génèrent dans la cible une cascade de collisions inélastiques qui donne lieu à l'éjection d'atomes qui vont se condenser sur le substrat pour former un film dense et adhérent.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et permet de contrôler avec précision son épaisseur. De plus l'environnement ultra vide

minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique ou le film en croissance est soumis aux effets du plasma [8].

I.4.2 Méthode chimique

❖ Dépôt de vapeur par voie chimique CVD

C'est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées (Fig.I.5). Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) [15] et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD) [16].

Le procédé connu sous le nom de C.V.D. (chemical vapor deposition) consiste à placer le matériau à recouvrir dans une enceinte dans laquelle on fait circuler un composé gazeux du matériau à déposer (précurseurs) [13].

On peut déposer à l'aide de cette technique des métaux, alliages, siliciures, etc. L'épaisseur, des films obtenus par CVD, peut aller de la fraction de micron à plus d'un centimètre. Les dépôts obtenus adhèrent bien sur les substrats avec une bonne homogénéité en épaisseur [17,18].

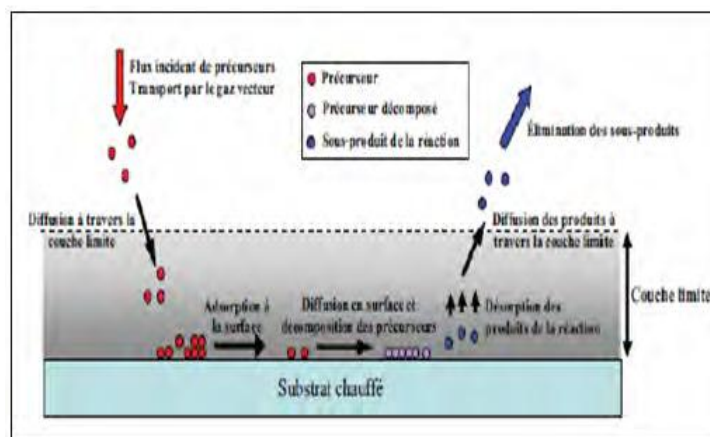


Figure I.5: Schéma de principe de dépôt CVD

❖ La méthode sol gel

Le procédé sol-gel permet la production de revêtements céramiques, de verres et de composés hybrides organiques-inorganiques à partir de précurseurs en solution. Ce procédé permet leur mise en œuvre à la température ambiante, suivie le plus souvent d'un post-traitement thermique. Les revêtements hybrides obtenus par voie sol-gel ont fait l'objet de

récents développements au CIRIMAT pour la protection du zinc et de ses alliages [19,20], des alliages d'aluminium [21,22] pour des applications anticorrosion et pour des applications tribologiques [23,24]. De plus, les revêtements issus de cette voie peuvent être utilisés en tant que bases d'accroche souvent nommés « primaires d'adhésion », pour des traitements de finition, comme les peintures [25,26]. Nous verrons dans les prochains paragraphes les principes de base de ce procédé d'élaboration de dépôts protecteurs.

La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide, en revanche la qualité cristalline des couches ne peut s'obtenir que par certains post-traitements tels que des recuits thermiques [27].

❖ **Dépôt par bain chimique (CBD)**

Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Les avantages de cette méthode de dépôt sont un faible coût de mise en œuvre, une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. En revanche, le dépôt de chalcogénures de zinc (sulfures et oxydes) est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO- au sein des couches [28].

I.4.3 Méthode électrochimique

Les méthodes électrochimiques de dépôt sont bien adaptées à la préparation de couches minces à partir de solutions aqueuses. Le grand avantage de ces méthodes est la simplicité du matériel et la facilité de formation à moindre coût. C'est pourquoi, elles sont largement utilisées dans l'industrie pour le traitement des surfaces. Les méthodes électrochimiques, qui dépendent de la mesure du courant ou du potentiel, ont profité des avancées technologiques dans le domaine de l'électronique. Les études sur des revêtements Ni réalisés en milieu alcalin ont montré que l'affinement de la taille des grains améliore les propriétés anticorrosion [5].

❖ **Epaisseur des couches déposées**

L'évolution du courant I en fonction du temps effectué à un potentiel constant permet la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel,

l'analyse de la réponse $i = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges Q qui traverse la cellule et de calculer l'épaisseur du dépôt [14] :

$$Q = \int_{t_0}^t I dt$$

❖ Electrodeposition

L'électrodeposition est une méthode électrochimique et une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie.

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodéposées. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique ou certain nombre de particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [29].

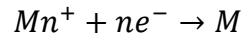
✓ Principe de l'électrodeposition

L'électrodeposition consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des sels métalliques des métaux à déposer, C'est un procédé de fabrication qui présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes physiques. En effet, le mécanisme de déposition est simple, rentable et permet de préparer des couches sur une grande surface pendant une période relativement courte.

L'électrodeposition permet la réduction des espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le montage standard de l'électrodeposition consiste en une cellule contenant une solution aqueuse formées généralement des ions métalliques, un tampon pH des additifs (électrolyte) et trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode auxiliaire (contre électrode, CE) et l'électrode de référence (ER). La cellule est connectée à un potentiostat qui permet de faire circuler un courant entre les électrodes.

Le schéma de principe est représenté sur la figure (I.6).Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode. L'électrode de référence est ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Lorsqu'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels Mn^+ , il se produit un échange électronique au niveau du substrat et

l'espèce ionique se transforme en espèces métalliques, Le phénomène est régi par l'équation suivante :



($Mn^{+} + n * e^{-} \rightarrow M$) Où M est le métal considéré [5].

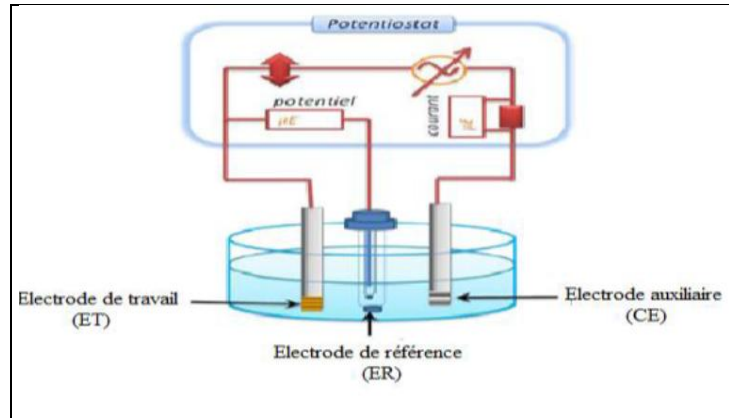


Figure I.6: Représentation schématique d'une cellule de dépôt.

I.5 Effet des paramètres de déposition sur les propriétés des alliages P élément de groupe de Fe

I.5.1 Effet de la concentration

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en élément à électro déposer entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la formation de dépôts sous forme de couche minces avec une structure fine, par contre les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse [30].

I.5.2 Effet Les additifs organiques

Les additifs organiques ont une influence sur la morphologie des revêtements ainsi que sur leurs propriétés physico-chimiques. Les revêtements électrodéposés peuvent avoir des

morphologies de surface très différentes (pyramides, fibre, nodules, ...) en fonction du type d'additif utilisé, comme le suggère Watanabe [31].

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliage, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain et les contraintes résiduelles réduites.

I.5.3 Effet de pH de la solution

La des ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue, Elle influe sur le processus cathodique. Selon la polarisation augmente avec la diminution des pH.

Le dégagement d'hydrogène influe aussi sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts [31], donc plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit, la formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes. Une absence de dépôt à l'endroit et pendant tout le temps ou la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface [3].

I.5.4 Température

Une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié.

Certains bains peuvent à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C, Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu'ils s'échauffent par effet joule, Selon le grand intérêt d'élévation de température est essentiellement d'élever les vitesses des dépôts [32].

I.5.5 Effet du potentiel ou du courant appliqué

La distribution du courant dans une cellule électrochimique dépend, principalement, des facteurs suivants :

- Géométrie d'électrolyseur
- Conductivité des électrolytes et des électrodes
- Cinétique des réactions : surtension d'activation, surtension de concentration.

Dans le cas où plusieurs éléments sont déposés, la distribution des densités de courant partielles détermine l'uniformité de la composition chimique du dépôt et l'homogénéité de l'épaisseur [35].

Référence bibliographique

- [1] <http://www.sytyson.com/definition-d-un-allaige>.
- [2] N. Shakibi Nia, « Relations état métallurgique-proprietes dans les alliages électrodéposées de Ni-W nanostructures ». Thèse Doctorat, Université de La Rochelle (2014).
- [3] H. Kermoune, « Electrodeposition du zinc et des alliages Zn-Co et Zn-Ni sous champ magnétique ». Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2018).
- [4] A. Brenner vol.I-II, Academic Press, New York (1963).
- [5] A. Boussaha « Etude des propriétés physiques des couches nanostructures à base de Ni obtenues par électrodeposition ». Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2018).
- [6] E. Chassaing « Thèse alliage électrodéposées », Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, UMR 7174, EDF-CNRS-ENSCP.
- [7] O. Boudrifa « Mécanisme de formation de couches minces de fer- nickel obtenues par pvd ». Mémoire de Magister Université Ferhat Abbas–Sétif(2010).
- [8] H. Lekiket « Elaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique ». Thèse de Doctorat, Université Freres Mentouri, Constantine (2016).
- [9] M. Tonouchi, Y. Sun, T. Miyasato, H. Sakama, and M. Ohmura, « Room-temperature Synthesis of ZnS: Mn films by H₂ plasma chemical sputtering». Japanese Journal of Applied Physics, 2 (1990) 2453.
- [10] Z. Porada and E. Schabowska-Osiowska, Surface electrical conductivity in ZnS (Cu, Cl, Mn) thin films, Thin Solid Films, 145 (1986) 75.
- [11] J .J. Bessot « les dépôts de couches minces par évaporation et pulvérisation cathodique » Cit-Alkatel-Paris.
- [12] W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142 (1852) 87.
- [13] H. Benkherbache « Contribution à l'étude du système binaire Cr/Si implante(As) » Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif 1(2015).
- [14] M. Berrabah « Etude de la formation de siliciure de titane par réaction directe influence et redistribution des dopants » Thèse de doctorat INSA de Lyon (1994).

- [15] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-canaux de carbone Université de Nantes (2007) pp. 16.
- [16] N. Tohge, S. Tamaki, K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 207.
- [17] J. J. Bessot « les dépôts de couches minces par évaporation et pulvérisation cathodique ». Cit-alcatel -Paris.
- [18] K. N. Tu, J.W. Mayer, *Thin film interdiffusion and reaction*, Ed Wiley-Interscience, New-York, chap10, p359, (1978).
- [19] C. Salacruh, *Electrodéposition d'alliages zinc-nickel sur acier et post-traitement anticorrosion sans chrome*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [20] V. Meiffren, *Développement de nouveaux revêtements anticorrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2011).
- [21] J. Esteban, *Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique : de l'effet barrière à l'auto-cicatrisation*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2011).
- [22] O. Jaubert, *Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3)*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2012).
- [23] S. Rahoui, V. Turq, J-P. Bonino, Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel, *Surface & Coatings Technology* (2013) 235.
- [24] A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J-P. Bonino, J.M. Sobrino, Y.M. Chen, et al., Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel, *Surface & Coatings Technology* (2013) 234.
- [25] M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, sol gel coatings for corrosion protection of metals, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 5099.

- [26] D. Balgude, A. Sabnis, sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 64 (2012) 124.
- [27] M.M. Rahman, M.K.R. Khan, M.R. Islam, M.A. Halim, M. Shahjahan, M.A. Hakim, D.K.Saha, J.U.Khan, Effect of Al doping on structural, electrical, optical and photoluminescence properties of nano-structural ZnO thin films, *J. Mater. Sci. Technol* 28 (2012) 329.
- [28] P.C. Yao, S.T. Hang, M.J. Wu, W.T. Hsiao, Effects of post-deposition heat treatment on the microstructure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by aqueous phase deposition, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2846.
- [29] S. S. Lau, J.W.Mayer et K.N.Tu, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), 4005.
- [30] T. Derabla « Etude de l'effet de différents Paramètres physico-chimiques d'électrolyse en vue de la Préparation de revêtements électrolytiques de chrome à Partir des bains de chrome trivalent ». Mémoire de Magister, l'université de 8Mai 1945, Guelma (2012).
- [31] C .Meudre « Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organiques à base de gélatine ». Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté (2015).
- [32] F. Hafaidia « Electrodeposition d'alliage Zn-Ni en milieu alcaline et leur propriété électrocatalytique ». Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba(2010).
- [33] S. Tebbakh « Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodeposition ». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2016).
- [35] L. Achouri « Etude cinétique de l'électrodeposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide » Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar- Annaba (2016).



Chapitre II

Etude expérimentale

II.1 Introduction

Dans ce chapitre on va présenter la procédure expérimentale (préparation des surfaces des échantillons, Bains d'électrodéposition, conditions opératoires, etc.) et les différentes techniques de caractérisation (adhérence de la couche déposée, techniques d'analyse de surface et l'étude électrochimique de notre échantillon [1]).

Les dépôts par électrolyse est une méthode pour produire un revêtement sur un métal pour le protéger à l'oxydation à haute température ou à la corrosion dans des milieux agressifs. Le dépôt élaboré dans l'ensemble de nos tests est un dépôt composite Co-Ni-P. Les éléments Ni, Co appartiennent au même groupe de la classification périodique, ce qui leur confère des propriétés voisines, cela permet de les déposer dans un électrolyte de sels simples [2].

II.2 Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts

II.2.1 Les produits chimiques

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés lors de l'élaboration de notre alliage ternaire Co-Ni-P sur Cu.

Les produits	Leur composition chimique
Sulfate de nickel	NiSO ₄
Acide borique	H ₃ BO ₃
Sulfate de cobalt	CoSO ₄
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄
Sodium hypoPhosphite	Na ₂ H ₂ PO ₂
Citrate de sodium	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇

II.2.2 Matériels utilisés

Tous les matériels utilisés soit pour l'élaboration ou pour la caractérisation de notre alliage sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les différents matériels utilisés lors de l'élaboration et la caractérisation de l'alliage Co-Ni-P sur Cu.

Matériels utilisés pour l'élaboration	Matériels utilisés pour la caractérisation
Balance analytique	Potentiostat-Galvanostat (Voltalab PGZ 301)
Agitateur	Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)
Générateur (Voltalab PGZ 301)	Microscopie électronique à balayage (MEB)
Polisseuse	Diffractomètre des rayons X (DRX)

II.2. 3 Préparation des substrats

Chaque électrode de travail a une surface d'environ 0.5 cm^2 , ce substrat subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Après rinçage avec de l'eau distillée, les électrodes substrats subissent un lavage dans une solution d'acide nitrique 5-10 % pendant cinq minutes[3] et aussi avant chaque mesure, les substrats sont dégraissés dans l'acétone et l'éthanol par ultrason durant une période d'environ 15 minutes et enfin ils sont bien rincés par l'eau distillée.

Le but le plus important de cette opération est d'éliminer de la surface, tous les corps étrangers qui peinent la recouvrir et aussi dissoudre ou/et détacher les composés chimiques présents. La préparation est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter, ou de conduire à une surface suffisamment active chimiquement pour faciliter la réaction électrochimique. Avant toute déposition, les substrats de cuivre ont subis un traitement de surface mécanique et chimique, les techniques mises en œuvre, en préparation de surface sont [4]:

II.2.3.1 Polissage mécanique

Le polissage est essentiellement une opération de finition en vue de diminuer la rugosité ou de modifier la topologie de surface [2], Les substrats ont été polis à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries varie de 120 à 1200, lavées à l'eau distillée puis nous mettons dans l'acide nitrique pour éviter toute contamination.

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface « rugosité », soit en finition pour lui conférer un aspect particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives. Tout d'abord avec un abrasif grossier de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin. Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus [4].

II.2.3.2 Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte. Température, agitation du bain, conditions et durée de polarisation,..). Sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane [4]. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface [5].

II.2.3.3 Dégraissage

➤ Dégraissage chimique :

Cette technique est utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non grasse qui souillent la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement, Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique [6].

➤ Dégraissage électrochimique :

La surface à traiter est reliée à la cathode d'une cuve d'électrolyse. L'anode est en cuivre l'ensemble baigne dans un bain de soude à 20 g/l. On fait passer le courant pendant 2 à 3 minutes, l'hydrogène qui se dégage au niveau de la pièce facilite le décollement des molécules grasses [4].

➤ Dégraissage électrolytique

Cette opération de préparation de surface, dite de « finition ». On a utilisé l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de potassium (KOH). L'opération

est réalisé pendant 15 min sous une densité de courant de l'ordre de 100 mA/cm^2 et à une température ambiante 25°C [2].

II.2.3.4 Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations de revêtement. On utilise souvent l'acide nitrique à température ambiante [4].

➤ Décapage chimique

Le but d'un décapage chimique est d'éliminer par dissolution les oxydes de surface qui sont de nature très différentes, ainsi que les couches dites « perturbée » formées durant les opérations de traitement thermiques des pièces ou après fonctionnement à chaud [7].

Le décapage chimique des substrats a été réalisé dans l'acide nitrique à 10% (envolume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution d'acide pendant 2 min [8].

II.2.3.5 Rinçage

Une fois dégraissés et décapés, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillée sont réalisés après chaque sortie d'un bain dit « actif » aussi bien au niveau des préparations de surface qu'à celui des pré-dépôts et des dépôts d'origine chimique et électrolytique [1].

II.3 Montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4, prédestiné pour commander le potentiostat précité. La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle de quatre orifices, un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaire [3].

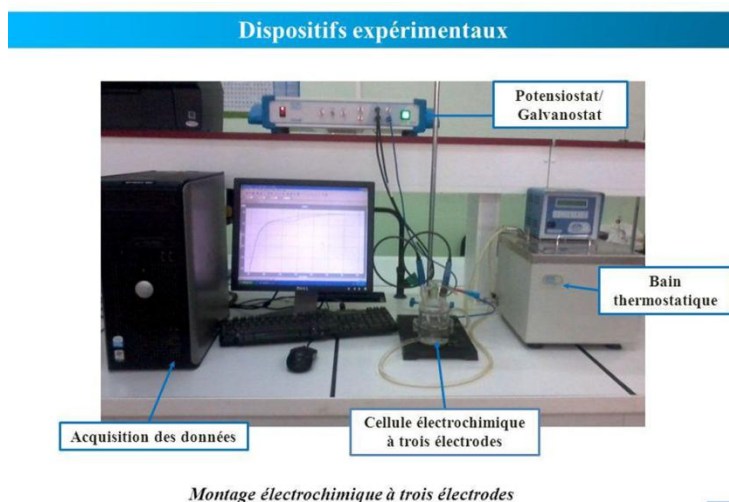


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration et les mesures électrochimiques.

II.3.1 Les Electrodes

Les électrodes utilisées dans le montage électrochimique peuvent être classées en trois types [9] :

II.3.1.1 Contre électrode (anode ou électrode auxiliaire)

La contre-électrode choisie est en platine de haute pureté (99,99 %) sous forme rectangulaire de diamètre $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$. La contre-électrode est traitée de façon particulière pour assurer sa propreté avant son immersion dans la solution. La contre-électrode est trempée dans l'acétone pendant un quart d'heure puis dans l'alcool éthylique pendant quelques minutes. La surface de l'électrode est rincée à l'eau courante et l'eau distillée successivement puis séchée [10]. L'électrode est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un microordinateur doté d'un logiciel Volta master 4. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa [11].

II.3.1.2 Electrode de référence

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199\text{V}/\text{ERH}$ à 25°C) [11].

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée ($E = 244 \text{ mV}$). Le rôle de cette électrode consiste à mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail.

II.3.1.2 Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est une plaque poly cristalline de cuivre pur 99.99 %. L'électrode de travail est choisie en fonction de sa stabilité, son domaine de polarisation, ses paramètres de maille, mais aussi en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé.

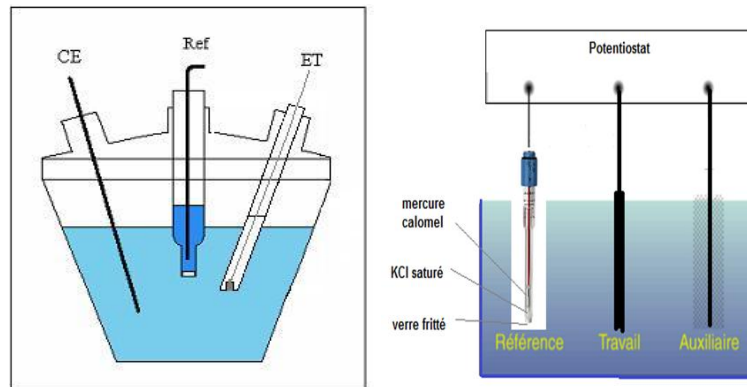


Figure II.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.4. Potentiostat / Galvanostat

Un potentiostat est un dispositif électronique de contrôle de la différence de potentiel imposé à une cellule électrochimique entre l'électrode de travail (WE) traversée par un courant et une électrode de référence (Réf) qui n'est traversée par aucun courant. Le potentiostat nécessite un montage à trois électrodes [12]. 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 [10].

II.5 Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition est basé essentiellement sur le bain de l'alliage CoNiP. Il consiste en un béccher de 250 ml qui contient une solution électrolytique de 150 ml dans laquelle on trempe les trois électrodes [10]. Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

Tableau II.3 : Composition du bain d'électrodéposition.

	<i>Bain 1</i>	<i>Bain 2</i>	<i>pH</i>	<i>Température (°c)</i>
Compositions chimiques	Concentration mol/l	Concentration mol /l	3.5	2.5
CoSO ₄	0,1	0,1		
NiSO ₄	0,05	0,025		
Na ₂ SO ₄	1	1		
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.22	0.22		
Na ₂ H ₂ PO ₂	0,09	0,09		

II.6. Courbe E-pH

Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste Belge Porbaix. On représente, pour les différents couples redox mis en jeu, les variations du potentiel d'oxydoréduction (ou redox) en fonction du pH [13].

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse).

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents produits [14].

II.7 Caractérisation des couches déposées

II.7.1 Analyse électrochimique

II.7.1.1 Courbe potentiodynamique : la voltampérométrie linéaire (VL)

➤ Voltampérométrie

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel.

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode d'étude de comportement dynamique d'un système électrochimique par l'imposition d'un signal d'entrée linéaire [15].

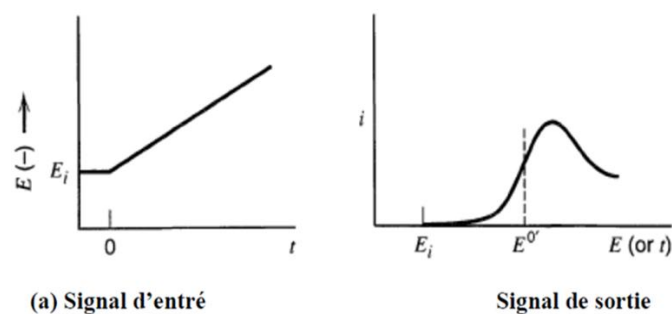


Figure II.3 : Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltapérométrie linéaire (VL).

II.7.1.2 Courbe potentiodynamique : la voltapérométrie cyclique(VC)

La voltapérométrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [16].

✓ Principe de la voltapérométrie cyclique

Le principe général de la voltapérométrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation [17] même elle consiste à enregistrer le courant traversant l'électrode de travail en fonction du temps lors de l'application lors d'un balayage aller-retour de potentiel. Le courant I mesuré correspond au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts :

$$I = I_c + I_f[3].$$

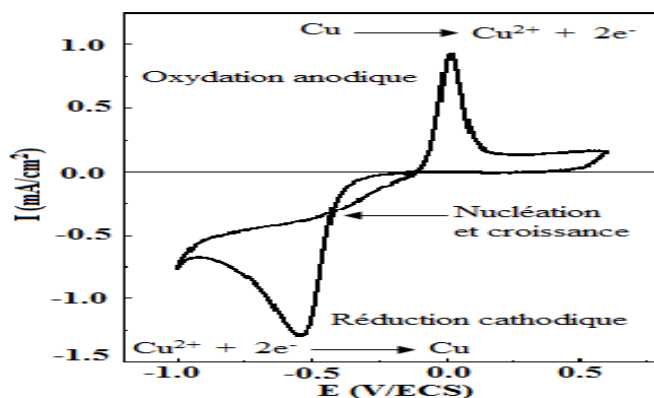


Figure II.4 : Voltampérogrammes cyclique relative au dépôt des ions de cuivre sur une Electrode.

II.7.1.3 Courbes potentiodynamique : représentation de Tafel

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est mesuré entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) pour une vitesse de balayage différents. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant potentiostat/Galvanostat (Voltalab PGZ 301). Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltamaster 4 [18].

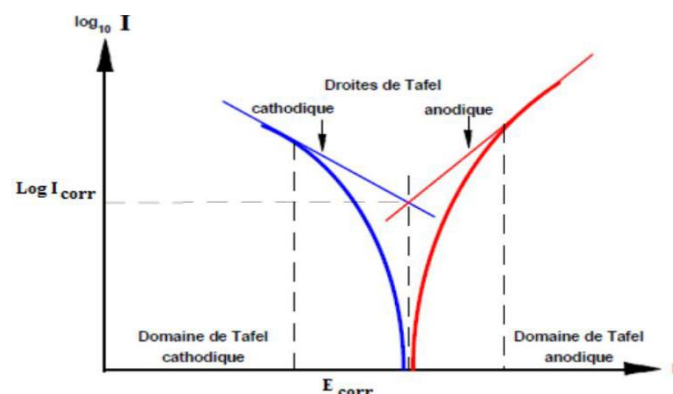


Figure II.5 : représentation d'une courbe du Tafel.

II.7.2 Caractérisation structural par DRX

La mesure par diffractométrie des rayons X est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristallisée [19]. La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations, qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées.

La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ équidistants de d (distance inter réticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée c'est à dire:

$$(2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda)[21].$$

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode qui permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé, ainsi elle est universellement utilisée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à certains milieux (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...)

présentant les caractéristiques de l'état cristallin. L'orientation des plans de ces cristaux est donnée par trois nombres entiers h, k, l , appelés "indices de Miller"[11].

La diffraction des rayons X est une méthode usuelle de caractérisation des matériaux. Elle renseigne sur la structure cristalline et la nature des composés analysés. Elle apporte également des informations sur chacune des phases qui composent un matériau polyphasé, ainsi que leurs proportions respectives [22].

➤ Le principe de DRX

Le principe de cette méthode d'analyse est basé sur la capacité des atomes d'un matériau cristallin à diffuser un faisceau incident de rayons X. Celui-ci est produit par une source qui émet un rayonnement X de longueur d'onde connue, et de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (Å). Les interférences sont alors alternativement constructives ou destructives, donnant naissance à un diffractogramme. Celui-ci représente l'intensité du faisceau diffracté en fonction de deux fois l'angle d'incidence. Selon les directions de l'espace, le flux de photons est plus ou moins important, et ces variations sont à l'origine des différences d'intensité des pics [22].



Figure II.6 : Diffractomètre des rayons X.

II.7.3 Analyse élémentaire par XRF

L'analyse par fluorescence X (désignée par le sigle FX ou par le sigle anglais XRF) est une méthode de caractérisation chimique permettant de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon [23], elle utilisée aussi pour déterminer la composition chimique d'une grande variété de types d'échantillons, y compris les solides, les liquides, les boues et les poudres libres. La fluorescence X est également utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements [24].

➤ **Spectrométrie de fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique non destructive qualitative et quantitative utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X [25,26]. Elle permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, dans des échantillons très divers : minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres ... [27,28].

➤ **Principes à l'origine de la fluorescence X**

La fluorescence X est une méthode d'émission atomique, similaire à la spectroscopie d'émission optique (OES), à la spectrométrie d'émission plasma (ICP) et à l'analyse par activation neutronique (spectroscopie gamma). Ces méthodes mesurent la longueur d'onde et l'intensité de la « lumière » (les rayons X dans ce cas) émise par les atomes énergisés de l'échantillon. En fluorescence X, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire depuis un tube à rayons X provoque l'émission de rayons X fluorescents dotés d'énergies discrètes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon [24].



Figure II.7 : La fluorescence X(XRF)

II.7.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy-SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons matière.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figureII.6 illustre le schéma de principe d'un MEB, ou l'interaction entre la sonde

électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [29].



Figure II.9: Schéma général du microscope électronique à balayage

Références bibliographiques

- [1] Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits, Applied Surface Science 242 (2005) 326.
- [2] Z. Gacem « L'influence du pH sur les propriétés des Revêtement Ni-Co synthétise par électrodéposition » Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2019).
- [3] S. Tebakhe « Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition » Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2016).
- [4] L. Achouri « Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide » Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar- Annaba (2016).
- [5] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira « Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid » (2007) 644.
- [6] L. L. Barbosa, Guilherme Antonio Finazzi et P.C.Tulio & I. A. Carlos Journal of Applied Electrochemistry 38 (2008) 115.
- [7] Allen Bai, Chi-Chang Hu, Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel/cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, Electrochimica Acta 47 (2002) 3447.
- [8] H. Gamal Qasem « Préparation et Caractérisation des dépôts Composites Ni-Co-SiC Electrodepositées » Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2020).
- [9] Miomandre, S.Sadki, P.Audebert, R.Méallet-Renault « électrochimie des concepts aux applications » Dunod, Paris (2005).
- [10] A. Boussaha « Etude des propriétés physiques des couches nanostructures à base de Ni obtenues par électrodéposition » Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba (2018).
- [11] F. Hafaidia « électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcaline et leur propriété électrocatalytique » Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba (2010).
- [12] C. Lefrou, P.Fabry, G.Claud poignet « électrochimie fondamentaux avec exercices corrigés » parc d'activité de courtaboeuf-BP11291944 les Ulis Cedex A-France.
- [13] file:///C:/Users/windows%2010/Desktop/Courbe%20E%20pH.pdf.
- [14] file:///C:/Users/windows%2010/Desktop/COURS-Potentiel-pH.pdf.

- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson(1983).
- [16] A. Tallec, Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes, Edit. Masson(1985).
- [17] K. Grosser, cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism, VCH Editions (1993).
- [18] O. Herzallah « Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites électrodéposées à Matrice Métallique Renforcée » Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2021).
- [19] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, methods and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [20] A. Delvallee « Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB », Thèse Doctorat-PARISTECH (2014).
- [21] A. Herzi « Etude des propriétés physiques et mécaniques de la vitrocéramique dentaire utilisant le système IPS Empress 2 », mémoire de Magister, Université mentouri-Constantine (2010).
- [22] M. Allemand «synthèse et caractérisation de films minces électrodéposées de cuivre-palladium » mémoire, Université du Québec INRS-Energie, Matériaux et télécommunication (2011).
- [23] H. Ben Abdelouahed « Etude de la fluorescence X : Développement dans Geant4 de nouveaux modèles de sections efficaces pour la simulation PIXE. Applications biologiques et archéologiques » Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar (2007).
- [24]<https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence> (2021).
- [25] Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Horst Czychos, Tetsuya Saito, Leslie Smith (Eds.), Springer (2006).
- [26] Analyse structurale et chimique des matériaux. J-P. Eberhart, Dunod-Paris (1997).
- [27] Dean's Analytical Chemistry Handbook. Patnaik, McGraw_Hill, New York (2004).
- [28] Analyse chimique quantitative de Vogel. J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, 6ème édition, De Boeck Université (2005).
- [29] M. Khalladi «Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur ».Thèse en Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2012).



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de nos dépôts dans le chapitre II, le troisième chapitre on s'intéresse à l'étude de l'élaboration et de caractérisation lors de l'électrodéposition des alliages Co-Ni-P sur les substrats du cuivre. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du potentiel appliqué sur les propriétés électrochimiques, élémentaires (XRF), morphologiques (MEB), structurales (DXR), des dépôts Co-Ni-P.

III.2 Conditions d'élaboration des dépôts

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse (concentration, température, pH,.....). Pour étudier l'influence du courant des éléments à déposer nous avons utilisé trois courants: (-20, -100 et -150 mA.cm⁻²).

Tableau III.1 : Condition d'élaboration de l'alliage Co-Ni-P.

	<i>Bain 1</i>	<i>Bain 2</i>	<i>pH</i>	<i>Température (°c)</i>
Compositions chimiques	Concentration mol/l	Concentration mol /l	3.5	2.5
CoSO4	0,1	0,1		
NiSO4	0,05	0,025		
Na2SO4	1	1		
Na3C6H5O7	0.22	0.22		
Na2H2PO2	0,09	0,09		

La composition des bains de l'élaboration de notre alliage est indiquée dans le tableau III.1, sulfate de sodium a été ajouté pour augmenter la conductivité de la solution, tandis que le citrate de sodium a été ajoutée pour améliorer la qualité du dépôt. Il agit également comme agent complexant pour les ions cobalt et maintient les teneurs en cobalt des alliages à des pourcentages plus élevés. Une solution fraîche a été utilisée pour chaque dépôt.

Avant la déposition de notre alliage, les plaques de cuivre ont été polis mécaniquement sur des papiers abrasif de différentes granulométries varie de 120 jusqu'à 1200 grains et lavées dans

une solution alcaline. Ensuite, ils ont été polis chimiquement dans une solution acide, séchés et utilisés pour l'élaboration.

Le potentiel à la surface du substrat a été mesuré par rapport à une électrode Ag /AgCl. Les différents courants a été appliqués en utilisant un système de mesure électrochimique de type Voltalab GPZ301, la température du bain a été maintenue à 20 °C et 60 °C par l'utilisation d'un bain thermostatique.

III.3 Analyse élémentaire par XRF

Les compositions des revêtements sont estimées par XRF. L'analyse qualitative a montré la présence des éléments Co, Ni et P dans le dépôt élaboré sur le substrat de Cu. Ces résultats sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III .2: La composition chimique du bain électrolytique.

Bain	Température (°C)	Courant applique mA/cm ²	Co		Ni		P	
			Mass%	at. %	Mass%	at. %	Mass%	at. %
1	25	-20	88,3	85,94	8,63	8,43	3,04	3,04
		-100	88,2	87,13	10,4	10,32	1,36	2,56
		-150	81,6	80,55	17,4	17,29	1,15	2,17
	60	-20	92	88,85	4,07	3,95	3,92	7,20
		-100	71,2	70,35	27,7	27,48	1,15	2,16
		-150	70,7	70,08	28,5	28,37	0,824	1,55
2	25	-20	88,4	84,97	6,65	6,40	4,73	8,63
		-100	88,0	87,23	10,9	10,85	1,02	1,92
		-150	87,0	86,01	11,8	11,71	1,21	2,28
	60	-20	87,7	85,31	9,30	9,08	3,03	5,65
		-100	81,0	79,03	16,5	16,16	2,59	4,81
		-150	81,1	80,39	18,0	17,92	0,898	1,69

Le tableau III.2 exprime la composition chimique en pourcentage massique des éléments (Co, Ni et P) dans nos dépôts. Ces résultats montrent clairement l'importance des courants appliqués, en permettant de prévoir le pourcentage massique des éléments déposés, Co, Ni et P. Le pourcentage massique de Co soit presque 10 fois supérieur aux pourcentages massiques de Ni et 30 fois pour P dans les deux dépôts.

Cependant, la quantité de Co et P sur les dépôts diminue ainsi que la quantité de Ni augmente dans les deux dépôts. A partir de tableau III.4 on remarque que la température 25°, 60° pour les deux bains est influencée sur la quantité du Ni dans le dépôt, c'est à dire une augmentation de la quantité de Ni en fonction de l'augmentation de la température. La différence dans la composition chimique quantifiée par XRF est principalement liée aux conditions d'élaboration (la densité de courant imposée et la température de bain).

III.4 Caractérisation électrochimique

III.4.1 Etude de l'activité électrocatalytique par voltampérométrie linéaire

L'activité électrocatalytique de l'alliage Co-Ni-P vis-à-vis la réaction de réduction d'hydrogène a été étudiée en milieu alcaline KOH 1M saturé en hydrogène. Une variation négative du potentiel compris entre 0 et -1.6 V/Ag/AgCl est imposée à l'électrode de travail. Une électrode de nos alliages a été utilisée pour l'étude de la réaction de réduction d'hydrogène qui permet d'accéder aux paramètres cinétiques. Les vitesses de balayage appliquées à l'électrode de travail lors de la réaction de la réduction d'hydrogène sont : 2, 10, 50, 100, 150 et 200 mV/s.

La figure III.1 montre les courants cinétiques obtenus sur l'alliage Co-Ni-P. le platine présente une meilleure activité catalytique pour la réduction d'hydrogène que l'électrode de cuivre. Il est intéressant de noter que contrairement au cuivre, le platine ne présente aucune activité catalytique sur la gamme de potentiel comprise entre -1 et 0 V/Ag/AgCl.

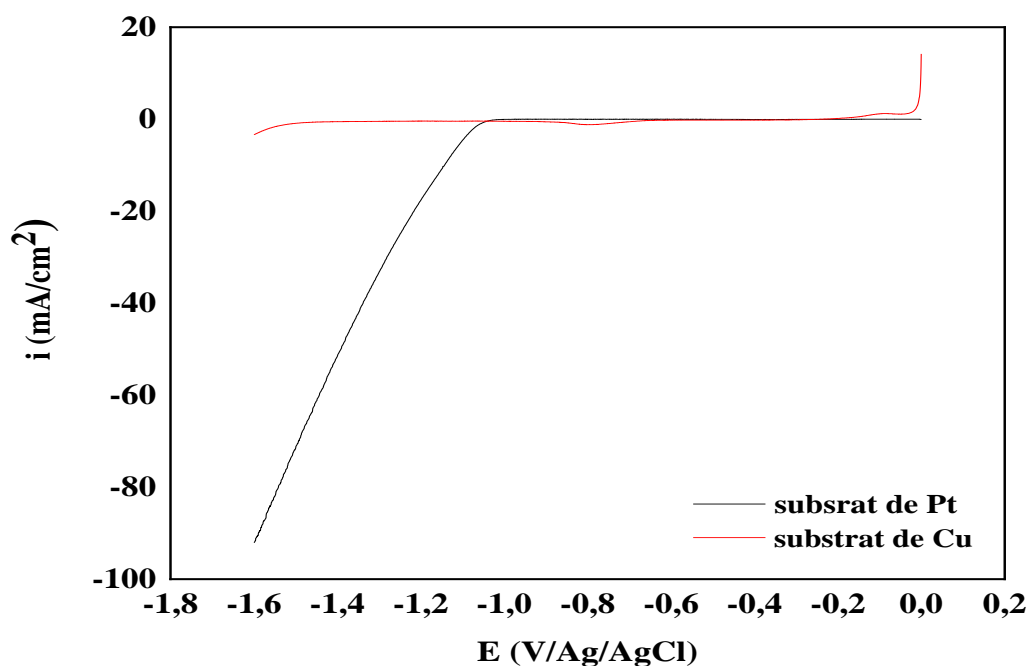


Figure III.1 : Courbe de polarisation cathodique des deux électrodes Cu et Pt enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire de potentiel= $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La figure III.2 montre les courbes de polarisation cathodique de l'alliage Co-Ni-P sur Cu enregistrée au milieu support (KOH 1M saturé en hydrogène) avec une vitesse de variation linéaire de potentiel égal $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'analyse de la figure III.2 nous a permis de remarquer que l'activité catalytique de tous nos alliages élaborés diminue progressivement avec l'augmentation de la densité de courant appliqué. Ce résultat laisse à penser que la modification des propriétés structurales, morphologiques de l'alliage Co-Ni-P dues à la composition des éléments (Co-Ni-P) déposée dans le dépôt.

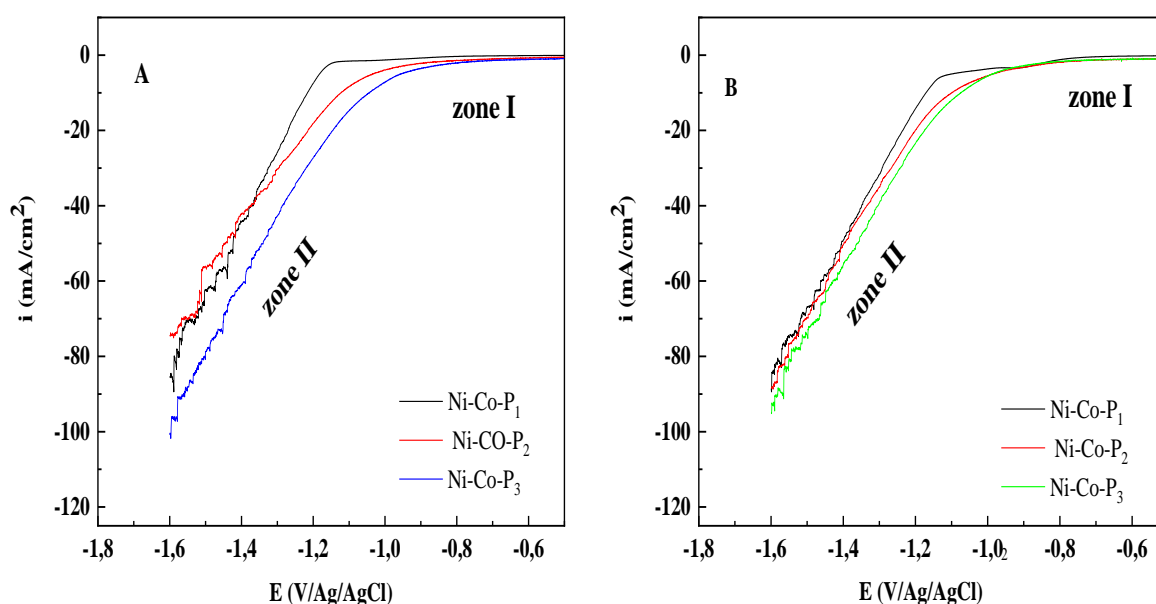


Figure III.2: Courbe de polarisation cathodique de l'alliage Co-Ni-P/Cu élaboré à différents courants (- 20, - 100 et -150 mA/cm^2) pour les 2 bains, enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire de potentiel= $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur la déposition de l'alliage Co-Ni-P, plusieurs voltampérométries ont été enregistrées en fixant le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.2 en fonction de courant imposée lors de l'électrodéposition.

Pour A, on remarque que les chutes des courants cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Lors de la variation de potentiel entre $-0.9\text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ jusqu'à $-1.6\text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, la densité du courant

cathodique augmente et l'application d'un potentiel supérieur à -1.6 V/Ag/AgCl réduit cet effet [1-3] ; ceci est dû probablement à la réaction de dégagement d'hydrogène. Un zoom de début de la partie cathodique montre qu'une faible densité du courant a été enregistrée (zone I).

Pour B, on voit que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Lors de la variation de potentiel entre -1 V/Ag/AgCl jusqu' à -1.6 V/Ag/AgCl , la densité du courant cathodique augmente

aussi et l'application d'un potentiel supérieur à -1.6 V/Ag/AgCl réduit cet effet

[1-3] ; ceci est dû probablement à la réaction de dégagement d'hydrogène. Un zoom de début de la partie cathodique montre qu'une faible densité du courant a été enregistrée (zone I).

Donc la voltampérométrie linéaire a montré qu'en absence des ions électro actives. Un différent courant cathodique est observé due au dégagement de l'hydrogène.

III.4.2 Courbe de polarisation (Tafel)

Pour clarifier la cinétique de nos dépôts, des tracés de Tafel ont été construits à partir des courbes de polarisation et sont illustrés dans la figure III.3. Les valeurs des pentes de Tafel sont de bons indicateurs de la vitesse de réaction pour (A et B) en plus d'apporter des interférences sur le mécanisme dans lequel la réaction d'évolution d'hydrogène(HER) est traitée. Comme le montre la figure III.3, le film Co-Ni-P présente des droites avec des pentes négatifs pour les différentes densités de courant appliquée (-20 , -100 et -150 mA/cm^2).

Ces résultats montrés dans le tableau III.3 suggèrent que le composite Co-Ni-P présente une activité catalytique plus élevée et une excellente cinétique.

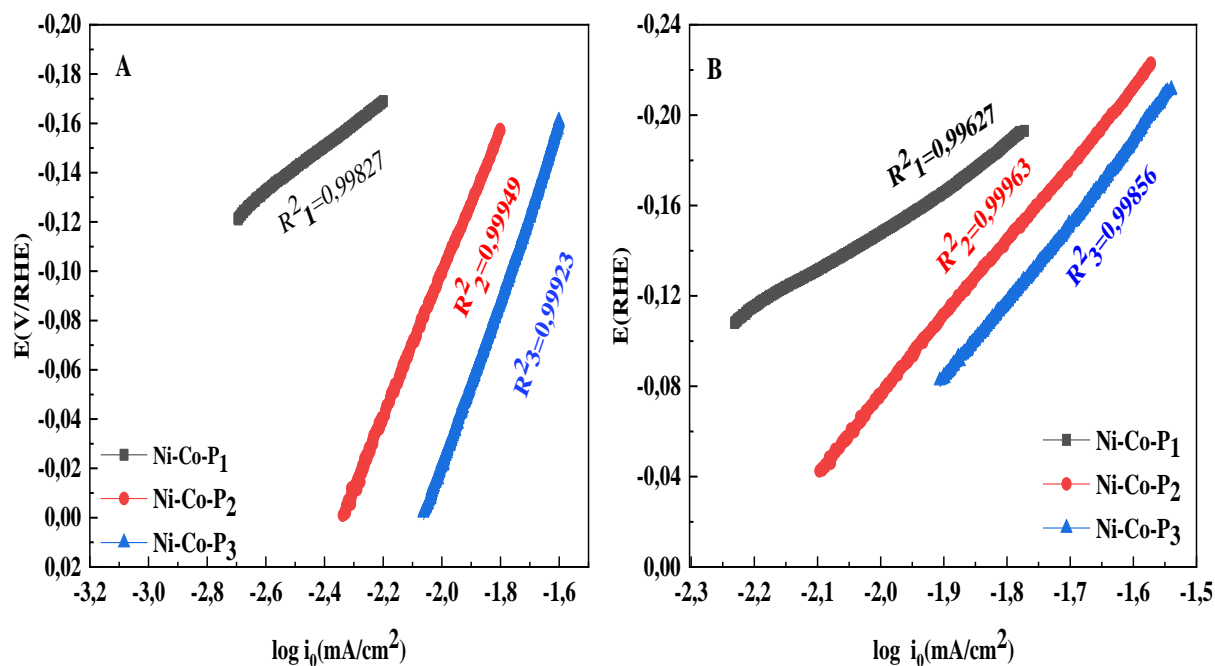


Figure III.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour le dépôt Co-Ni-P élaboré a déférent courant(- 20, - 100 et -150 mA/cm²) pour les 2 bains. Enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire de potentiel=2mV.s⁻¹.

A partir des courbes de tafel on a puit déterminée log i₀ pour chaque densité de courant imposée. D’après le tableau III.3 on remarque une duminition de logi₀ en fonction de l’agmentation de la densité de courant imposée pour les deux bains.

Tableau III.3 : Paramètres cinétique de réaction d’évolution de hydrogène HER des électrodes de Co-Ni-P.

Courant imposée (mA/cm2)	La composition de A	Log i ₀ (mA/cm2)	La composition de B	Log i ₀ (mA/cm2)
-20	Co₈₈Ni₉P₃	-3,962	Co₈₈Ni₇P₅	-2,802
-100	Co₈₈Ni₁₀P₂	-2,335	Co₈₈Ni₁₁P₁	-2,226

-150	$\text{Co}_{88}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$	-2,062	$\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$	-2,152
------	--	--------	--	--------

III.4.3 surface électrochimique active et facteur de rugosité

Le facteur de rugosité est calculé par voie électrochimique. Des voltampérométries cycliques en milieu KOH 1M ont été réalisées entre -600 V/Ag/AgCl et -500V/Ag/AgCl pour l'alliage ($\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$) et entre -880 V/Ag/AgCl et -780 V/Ag/AgCl pour l'alliage ($\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$). Le milieu KOH est particulièrement adapté à ces mesure puisque les ions OH^- s'adsorbent très peu à la surface des métaux. Dans cette gamme de potentiel, les voltampérométries cycliques enregistrées pour différentes vitesse de balayage Figure III.4 présentent une zone purement capacitive quelle que soit la composition du film. Le courant capacitif étant proportionnel à la surface électrochimique active, il devient de déterminer le coefficient de rugosité des films.

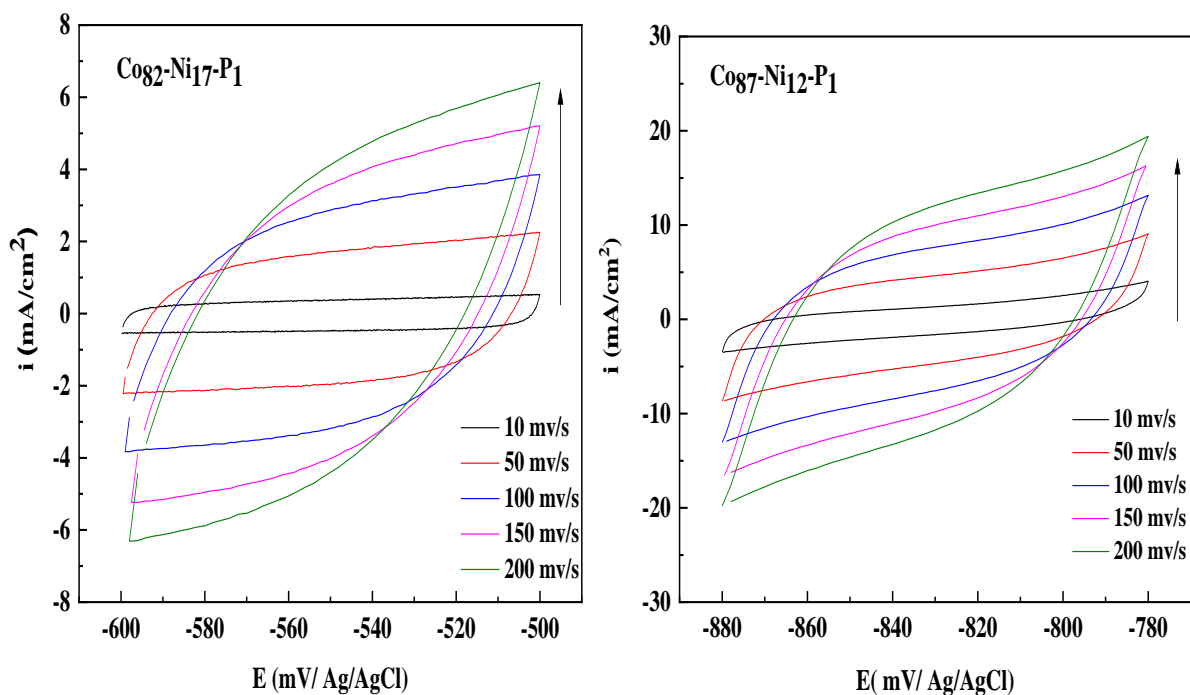


Figure III.4: Voltampérométrie cyclique pour les deux alliages élaborée à partir de Bain 1 et Bain 2 à différentes vitesses de balayages dans une solution de KOH (1 mol/l), ($\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$) et ($\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$).

Le courant a été mesuré à un potentiel de -530mV/Ag/AgCl pour l'alliage ($\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$) et -830mV/Ag/AgCl . La variation du courant (capacité) à ce potentiel en fonction de la vitesse de balayage est montrée à la figure III.5.

Les tracés des branches cathodiques sont présentés sur la figure III.5. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la densité de courant cathodique de l'alliage augmente, le tracé de l'intensité du courant cathodique (i) en fonction de la variation de la vitesse de balayage donne une droite.

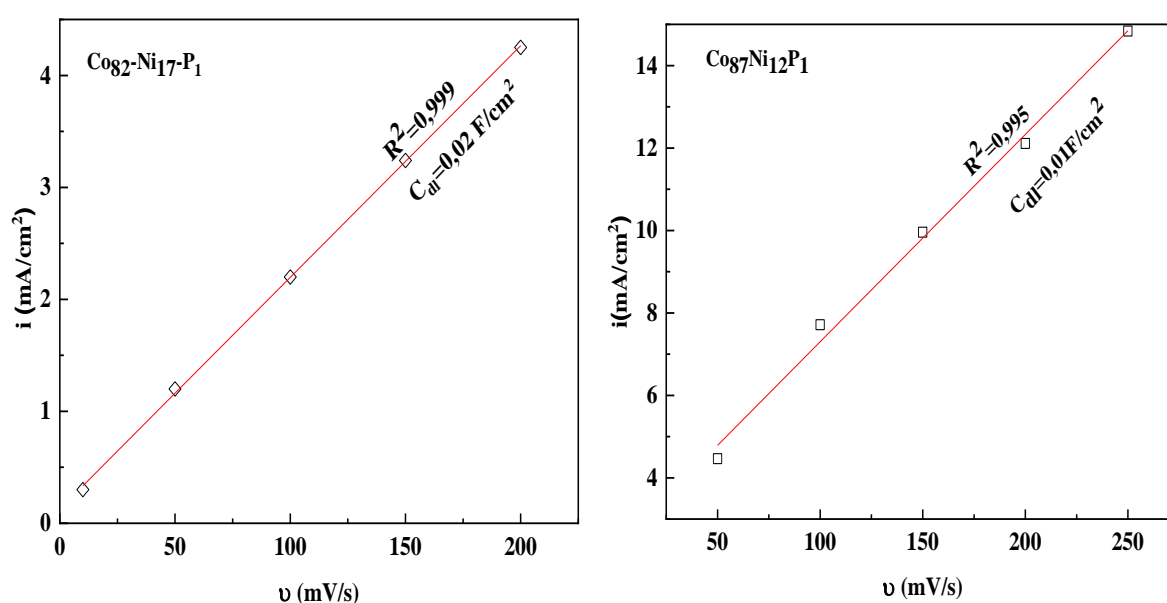


Figure III.5 : Droite représentant la variation de la densité de courant cathodique i en fonction de la vitesse de balayages.

L'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes de la réaction dans le milieu étudié. Nous avons ainsi tracé plusieurs voltampérogrammes de l'électrodéposition des alliages Co-Ni-P sur un substrat de cuivre avec différentes vitesses de balayages (10, 50, 100, 150 et 200 mV/cm²). Dans tous les cas, l'allure des courbes est la même quel que soit l'alliage élaborée à partir de deux bain différents avec une augmentation de l'intensité de courant en fonction de la vitesse de balayage. On remarque que l'intensité de la densité de courant cathodique est plus importante sur l'alliage Co-Ni-P₃ élaboré à partir de bain 2 que l'alliage Co-Ni-P₃ élaboré à partir de bain 1, ceci est dû à la composition de chaque alliage ($\text{Co}_{82}\text{-Ni}_{17}\text{-P}_1$) élaboré pour le bain 1, ($\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$) élaboré pour le bain 2.

Il a été déterminé que la densité de courant cathodique varie linéairement de la vitesse de balayage avec des pentes positive.

La figure III.5 $Co_{87}-Ni_{12}-P_1$, $Co_{82}-Ni_{17}-P_2$ représente une droite qui passe par l'origine selon l'équation suivant :

$$i = vC_{cd} + i_0 \text{ avec } i_0 = 0 \text{ mA/cm}^2.$$

A partir des courbes CV nous pouvons calculer la capacité de la double couche (C_{dl}) qui est proportionnel à RHE d'électro catalyseurs de l'alliage Co-Ni-P dans la région de potentiel faradique (-880 à -780 mV vs Ag/AgCl) pour le bain 1 et (-600 à -500 mV vs Ag/AgCl) pour le bain 2 à différentes vitesses de balayage (10 à 200 mV.s $^{-1}$).

Le courant capacitif varie linéairement avec la vitesse de balayage selon la relation suivante :

$$i = C_{dl} \cdot dV/dt$$

Ou

i : Densité de courant capacitif (A).

dV/dt : Vitesse de balayage (V/s).

C_{dl} (F/cm 2) : Capacité de la double couche.

Pour les métaux, la capacité de la double couche en milieu acide C_{dl0} est égale :

$$20\mu F/cm^2. \quad [4, 5-6].$$

Le facteur de rugosité est calculé par la relation :

$$Rf = C_{dl}/C_{dl0}$$

La valeur résultant de ce calcul indique si la surface du film déposé est plutôt rugueuse ou lisse. Plus le facteur de rugosité est faible, plus la surface est lisse. Un facteur de rugosité de l'alliage Co-Ni-P correspondrait à une surface parfaitement lisse. Un facteur de rugosité de 1 correspondrait à une surface parfaitement lisse, égale à la surface géométrique de l'échantillon. Par extrapolation, lorsque le film est lisse, le dépôt est supposé faiblement poreux, et donc relativement dense.

La capacité de la double couche dans l'alliage $Co_{87}-Ni_{12}-P_1$ est deux fois supérieure que celle dans l'alliage $Co_{82}-Ni_{17}-P_1$.

Tableau III.4: Valeur de la capacité de la double couche et le facteur de rugosité dans la surface de l'alliage Co-Ni-P.

<i>Courant imposée</i> (mA /cm 2)	<i>La composition</i>	<i>R2</i>	<i>Cdl</i> ($\mu F/cm^2$)	<i>Rf</i> (cm 2)
--	-----------------------	-------------------------	--------------------------------	-------------------------

<i>-150</i>	<i>Co₈₇-Ni₁₂-P₁</i>	0,999	20	1000
<i>-150</i>	<i>Co₈₂-Ni₁₇-P₁</i>	0,995	10	500

En montrant que les valeurs obtenues pour R^2_1 et R^2_2 pour chacun des dépôts sont liées à la réponse de la capacité de la double couche (C_{dl}) et à le facteur de rugosité (R_f), Les paramètres obtenus montrent une diminution de (C_{dl} , R_f , R^2), ceci s'explique par la prise en compte de la grande surtension de dégagement d'hydrogène lors de la déposition de l'alliage $Co_{87}-Ni_{12}-P_1$ que l'alliage $Co_{82}-Ni_{17}-P_1$.

III.4.4 Effet de température

L'effet de la température sur l'activité catalytique des revêtements est évalué par polarisation cathodique stationnaire dans KOH 1 M à différentes températures pour l'alliage Co-Ni-P.

Les figures III.6 $Co_{88}Ni_{10}P_2$, $Co_{82}Ni_{17}P_1$, $Co_{88}Ni_{11}P_1$ et $Co_{87}Ni_{12}P_1$ montre les variations de la densité de courant en fonction du potentiel d'électrode respectivement pour l'alliage Co-Ni-P.

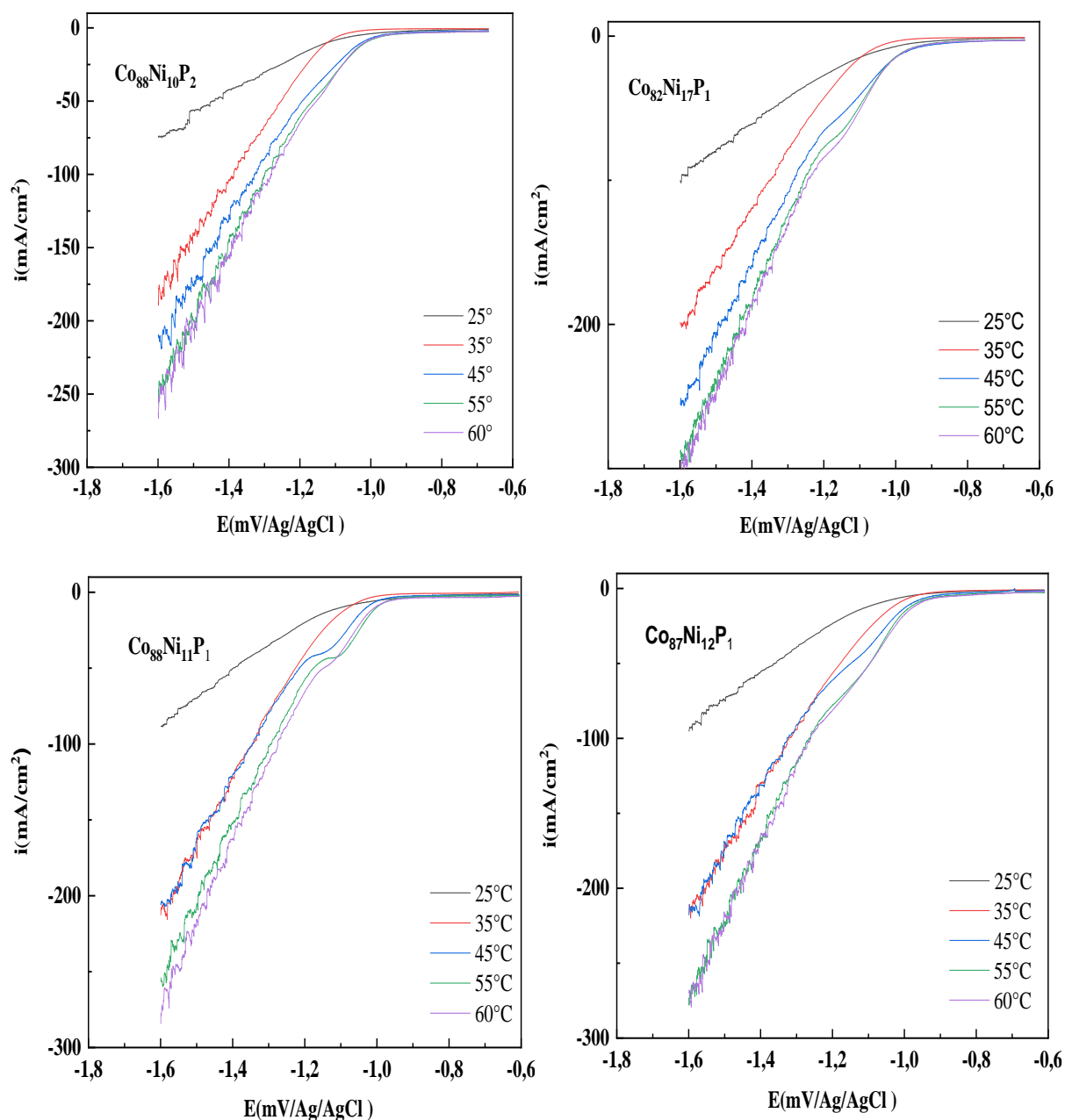


Figure III.6 : Voltamètre linière de l'alliage : $Co_{88}Ni_{10}P_2$, et $Co_{88}Ni_{11}P_1$ élaboré à courant imposé (-100 mA/cm^2). $Co_{82}Ni_{17}P_1$ et $Co_{87}Ni_{12}P_1$ élaboré a courant imposé (-150 mA/cm^2) enregistré en milieu support ($KOH \ 0.1M$ saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire d potentiel= $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'analyse de la figure III.6 permet de remarquer que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la température. Ces résultats laissent à penser que la modification des propriétés de notre alliage par les conditions d'élaboration (densité de courant imposé) serait de favoriser l'activité de la réaction de dégagement d'hydrogène.

Les courbes de la densité de courant en fonction de potentiel déterminées à partir de courbe de polarisation enregistré sur l'alliage Co-Ni-P figure III.6 montrent une augmentation de

l'activité catalytique des deux alliages $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{10}\text{P}_2$, et $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{11}\text{P}_1$ élaboré a une densité de courant -100 mA/cm^2 par rapport aux deux autres alliages $\text{Co}_{82}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$, et $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$ élaboré a une densité de courant -150 mA/cm^2 . L'activité catalytique est diminuée cependant lorsque la proportion d'atome de cobalt dans l'alliage est supérieure à 88%. La diminution du pourcentage de cobalt dans les dépôts de l'alliage Co-Ni-P modifierait favorablement les propriétés de notre alliage ce qui entraînerait une amélioration de l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction d'hydrogène.

Fernandez et al. [7] rapportent cependant que la faible activité catalytique de l'alliage comparée au platine pourrait dépendre de la méthode et la condition de synthèse. Dans le cas présent, les conditions d'élaboration des dépôts ont une influence majeure sur les propriétés morphologiques avec une surface rugueuse et homogène sur le substrat de cuivre, et donc l'accès d'une surface électrochimiquement active est important.

La figure III.7 de film Co-Ni-P présente des droites avec des pentes négatif pour les différents densités d'courant applique (-100 et -150 mA/cm^2) pour les 2 bains.

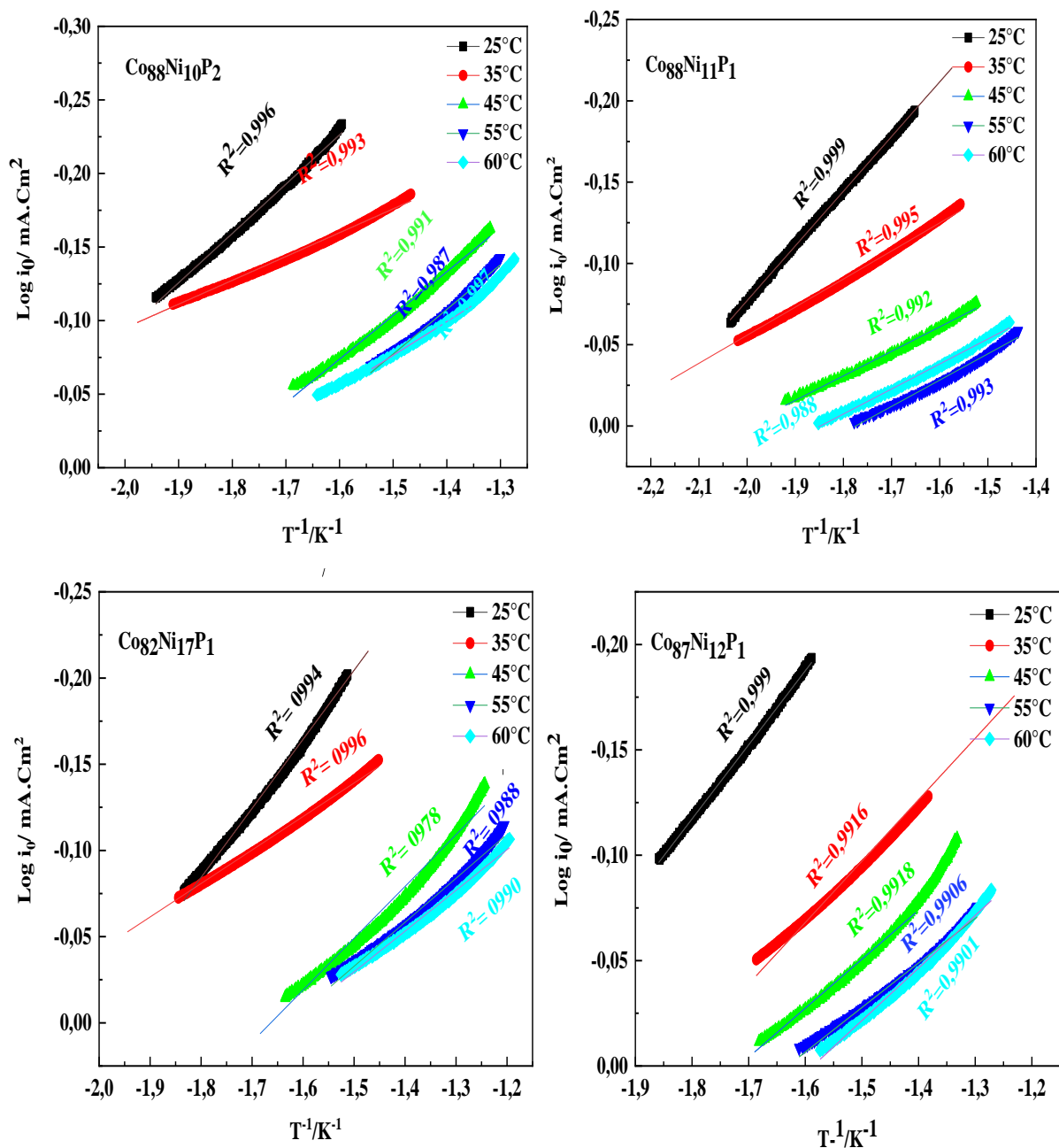


Figure III.7 : Effet de la température de l'alliage: $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{10}\text{P}_2$, et $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{11}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-100 mA/cm²). $\text{Co}_{82}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$, et $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-150 mA/cm²), enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de variation linéaire de potentiel=2mV.s⁻¹.

A partir des courbes de tafel on a puit déterminé $\text{log } i_0$ en fonction de la temperature pour chaque densité de courant imposée. D'après le tableau III.6 on a fait varier la temperature entre 25°C et 60°C pour les deux bain. On remarque que la pente reste négative quelque soit la temperature.

Tableau III.5: Les paramètres cinétiques obtenue sur l'alliage Co-Ni-P élaborée a (-100 et -150 mA/cm²) en fonction de la température.

Courant appliquée (mA/cm ²)	T (°C)	Co ₈₈ Ni ₁₀ P ₂			Co ₈₈ Ni ₁₁ P ₁		
		Log i ₀	R ²	pente	Log i ₀	R ²	Pente
-100	25	-2.45	0.996	-0.33	-2.32	0.999	-0.336
	35	-2.34	0.993	-0.16	-2.24	0.995	-0.172
	45	-1.95	0.991	-0.29	-1.99	0.992	-0.15
	55	-1.75	0.987	-0.30	-1.86	0.988	-0.161
	60	-1.71	0.997	-0.22	-1.76	0.993	-0.153
Courant appliquée (mA/cm ²)	T (°C)	Co ₈₂ Ni ₁₇ P ₁			Co ₈₇ Ni ₁₂ P ₁		
		Log i ₀	R ²	pente	Log i ₀	R ²	Pente
-150	25	-2.20	0.994	-0.40	-2.12	0.999	-0.351
	35	-2.12	0.996	-0.19	-1.92	0.9916	-0.29
	45	-1.84	0.978	-0.30	-1.71	0.9918	-0.23
	55	-1.66	0.988	-0.25	-1.62	0.9906	-0.21
	60	-1.62	0.995	-0.23	-1.55	0.9901	-0.24

➤ **Détermination de l'énergie d'activation**

L'influence de la température sur l'activité HER des revêtements $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{10}\text{P}_2$, et $\text{Co}_{88}\text{Ni}_{11}\text{P}_1$ élaboré à courant imposé (-100 mA/cm^2), $\text{Co}_{82}\text{Ni}_{17}\text{P}_1$ et $\text{Co}_{87}\text{Ni}_{12}\text{P}_1$ élaboré a courant imposé (-150 mA/cm^2) a été déterminé par le tracé de Tafel qui sont présentés sur les figures III.10. Il est apparent que la densité de courant d'échange à différentes températures peut être calculée à partir de la courbe de Tafel. Le tracé d'Arrhenius du revêtement est présenté sur la figure III.8 qui représente des droites négatives. Ce graphique affiche la dépendance semi-logarithmique de la densité du courant d'échange par rapport à l'inverse de température. L'énergie d'activation (E_a) pour ce revêtement pourrait être calculée selon l'équation d'Arrhenius :

$$\log i_0 = \log A - E_a/2.303RT \quad [8, 9].$$

Ou

A : Facteur pré-exponentiel ou bien la constante d'Arrhenius.

R : Constante des gaz parfait.

T : Température absolue.

Généralement, l'énergie d'activation pour toute réaction électrochimique est considérée comme une caractéristique d'électrocatalyse lors de la comparaison de divers catalyseurs dans le même électrolyte [9]. La valeur calculée d' E_a pour les différents revêtements sont représentés dans le tableau III.6.

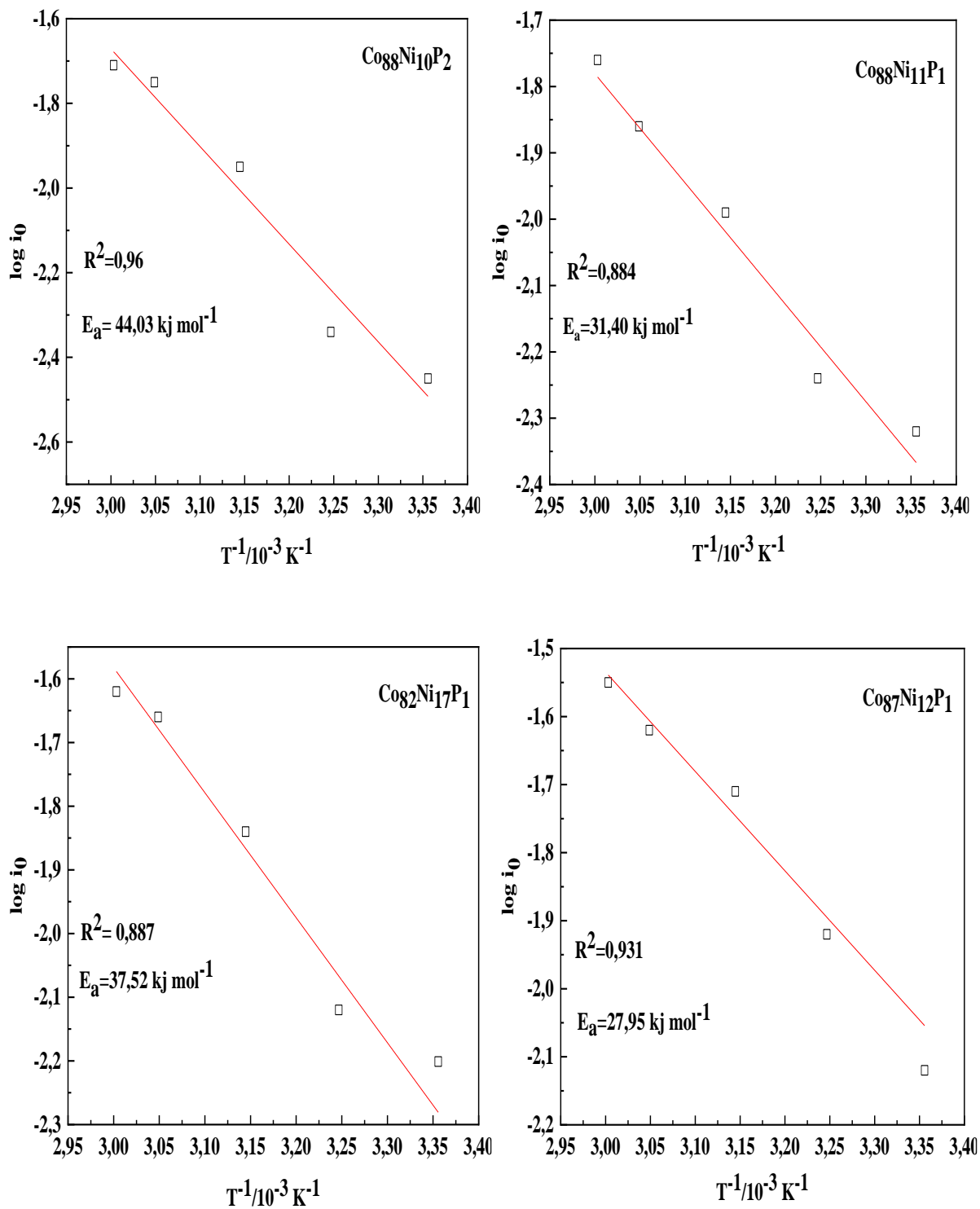


Figure III.8 : Variation de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la $1/T$ de l'électrodéposition Co-Ni-P.

Tableau III.6: Valeurs expérimentales d' E_a et R^2 obtenu à différent courant imposée pour chaque dépôt.

Courant imposée (mA .Cm ⁻²)	La composition	R^2	E_a (kJ .mol ⁻¹)
-100	Co₈₈Ni₁₀P₂	0,96	44,03
-150	Co₈₂Ni₁₇P₁	0,887	37,52
-100	Co₈₈Ni₁₁P₁	0,884	31,40
-150	Co₈₇Ni₁₂P₁	0,931	27,50

A partir de tableau III.6 on observe que dans le dépôt de Co₈₈Ni₁₀P₂ élaborée a -100 mA .cm², l'énergie d'activation est plus élevée (44.03 kJ mol⁻¹) par a pour ou dépôt de Co₈₂Ni₁₇P₁ (37.52 kJ mol⁻¹). On remarque aussi que la différence dans énergie d'activation est la même pour les deux dépôts élaboré à – 100 et 150 mA/cm² (Co₈₈Ni₁₁P₁ Co₈₇Ni₁₂P₁), donc l'énergie d'activation diminue à l'augmentation de chaque courant imposée.

III.5 Analyse morphologique MEB

Les mesures morphologiques ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage (MEB) de type, JEOL- JSM-7001F, nous ont permis d'observer la morphologie de dépôt de nickel sur le substrat de cuivre qui couvre toute la surface. Avant chaque déposition, le substrat de cuivre suit une série des étapes de préparation de surface (polissage, bain à l'acide nitrique et à l'eau distillée). La surface du Cu apparait relativement lisse. Les quelques lignes du polissage encore visibles pourront être la source de défauts lorsque le film de Co-Ni-P y seront déposées. Dans un cas idéal, pour minimiser la rugosité du dépôt, la surface des échantillons devrait être la plus lisse possible. Cependant, il faut garder en tête que pour l'application visée (purification de l'hydrogène), des substrats poreux seront utilisés comme support de déposition.

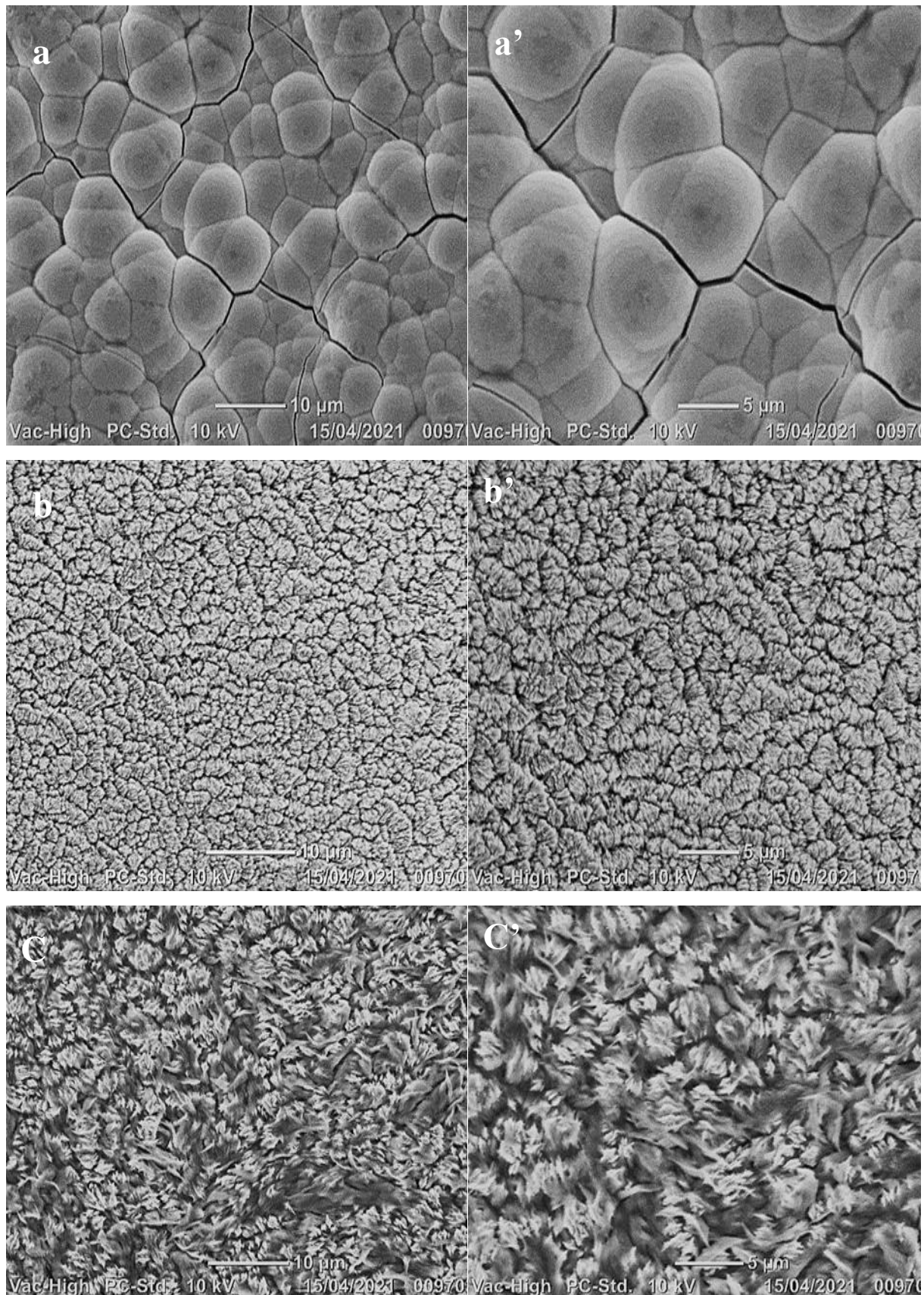


Figure III.9 : Image MEB de l'alliage : $Co_{88}Ni_9P_3$ (a-a'), $Co_{88}Ni_{10}P_2$ (b-b'), $Co_{82}Ni_{17}P_1$ (c-c') élaboré a des courant imposé (-20, -100, -150mA.cm²) respectivement.

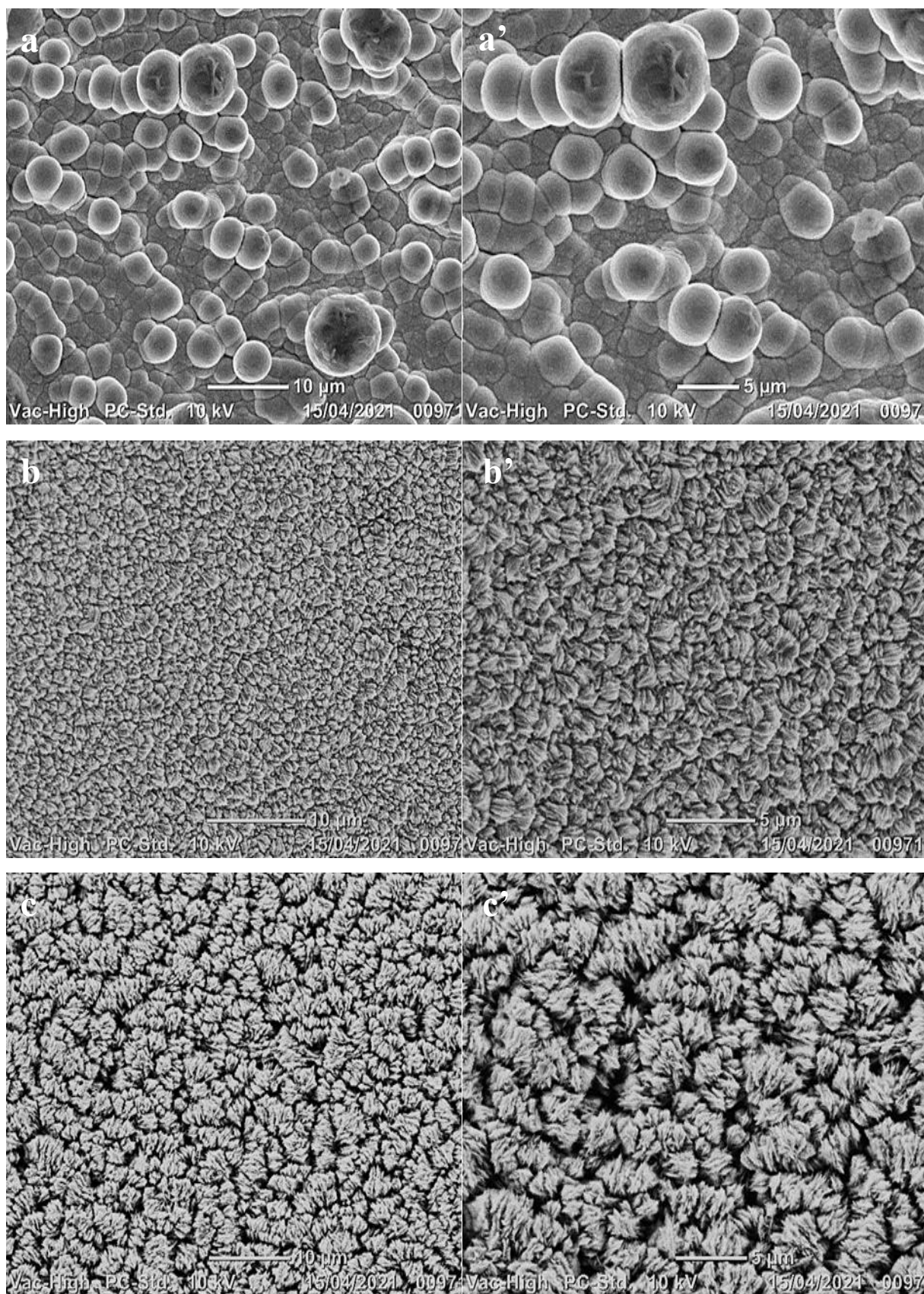


Figure III.10: Image MEB de l'alliage : $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_7\text{-P}_5$ (a-a'), $\text{Co}_{88}\text{-Ni}_{11}\text{-P}_1$ (b-b'), $\text{Co}_{87}\text{-Ni}_{12}\text{-P}_1$ (c-c') élaboré a des courants imposés (-20, -100, -150 mA.cm^2) respectivement.

La figure III.9 et III.10 montre les images MEB obtenues de l'alliage Co-Ni-P électrodéposées à déférente bain et à déférente courant imposé. On distingue des modifications importantes de la surface; ces modifications ont été accompagnées par des changements morphologiques.

La microscopie électronique à balayage permet de donner l'image morphologique des surfaces. Les dépôts de notre alliage présentent des morphologies très différentes en fonctions de la densité de courant imposé. Les figures (III.9 a-a' et figure III.10 a-a') possèdent une morphologie nodulaire, tandis que les autre dépôts (b-b' et c-c') possèdent une morphologie assez similaire, à savoir rugueuse et en forme de fleurs de sable. De même, l'observation topographique des échantillons montre que la surface est presque lisse pour les alliages élaborées à une densité de courant -20 mV/cm^2 (figure III.9 a-a' et figure III.10 a-a'). Cependant on observe une surface assez rugueuse et régulière (figure III.9 c-c' et figure III.10 c-c'). Le facteur de rugosité de cette surface (calculé par une méthode électrochimique expliquée précédemment) est de 1000 cm^2 et 500 cm^2 pour l'alliage $\text{Co}_{0.82}\text{Ni}_{1.7}\text{P}_1$ et $\text{Co}_{0.87}\text{Ni}_{1.2}\text{P}_2$, respectivement. Ce type de morphologie est caractéristique de surface électroactive élevé, ce qui est peu utile dans le cas d'application électrocatalytique.

III.6 Caractérisation structurale par DRX

Les mesures structurales ont été effectuées sur un diffractomètre BRUKER-D8, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ (Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ ayant une longueur d'onde de $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). La caractérisation a été réalisée dans une unité de recherche des matériaux émergents (URME).

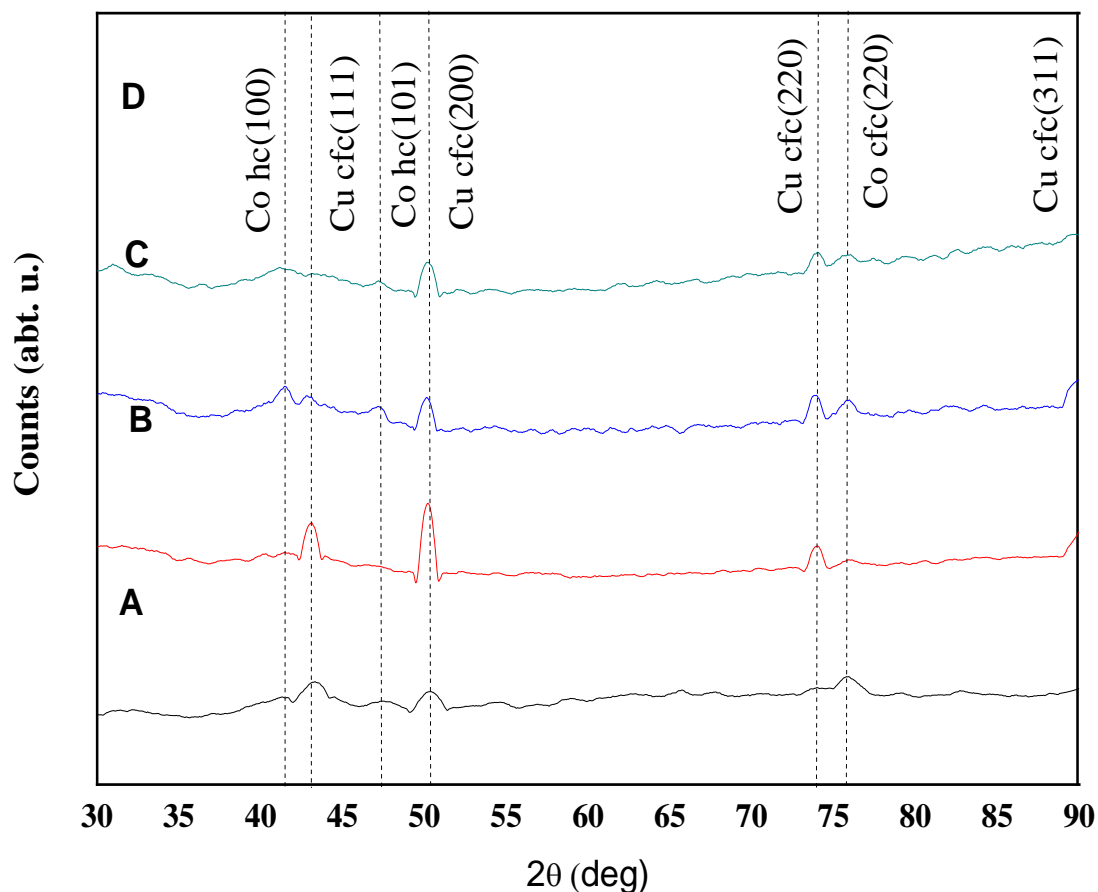


Figure III.11: Diffractogramme de rayons X des dépôts Co -Ni-P sur le substrat de cuivre, élaboré à différentes densité de courant : (-100 mA/cm^2 et -150 mA/cm^2).

Afin de s'assurer que les dépôts synthétisés sont bien des alliages, des analyses DRX ont été réalisées. Chaque film a été observé par cette méthode et les résultats sont exposés à la figure III.11. Les positions des pics de cuivre sont également présentes à titre de repère. Certains échantillons comportent les pics de diffraction caractéristiques du substrat de cuivre de structure cubique à face centrée (cfc) et de structure hexagonale (hc) et (cfc) pour le cobalt.

La figure III.11 rassemble les diagrammes DRX des couches électrodéposées de l'alliage Co-Ni-P élaborés à différentes densité de courant pendant 15 minutes. Les spectres de l'alliage Co-Ni-P indiquent des films avec des structures cristallines marquées par la présence des trois pics situés à $2\theta = 41.48^\circ$, 47.16° et 75.77° correspondant à la structure cfc et hc de cobalt selon l'orientation (100), (101) et (220), respectivement. La figure III.11 indique aussi la présence de la structure cristalline (cfc) de notre substrat dans tous les échantillons à $2\theta = 43.13^\circ$, 50.37° et 73.94° correspondant à la structure cfc et hc de cobalt selon l'orientation (111), (200) et (220), respectivement (tableaux ...).

Cela est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse chimique par spectroscopie de la fluorescence X (XRF) qui a indiqué que les films formés sont majoritairement riches en Co avec un pourcentage massique supérieur à 70 % dans l'alliage Co-Ni-P.

Tableau III.7 : Paramètre des diffractogramme de RX à différents densités des courants (100 ,150 mA/cm²).

Position du pic (°)	41.48	43.13	47.16	50.37	73.94	75.77
Structure et orientation 2θ	Co hc 100)	Cu cfc 111	Co hc 101	Cu cfc 200	Cu cfc 220	Co cfc 220

Référence bibliographies

- [1] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [2] Qiaoying Zhou, Hongliang Ge, Guoying Wei et Qiong Wu, J. U. Scie. Tech. Beijin. 15 (2008) 611.
- [3] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. App. Electrochem. 33 (2003) 245.
- [4] F. Rosalbino, D. Macciò, A. Saccone, G. Scavino, Study of Co-W crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 39(2014)12448-12456.
- [5] C. Wang, W. Li, X. Lu, S. Xie, F. Xiao, P. Liu, Y. To, International Journal of Hydrogen Energy, 37(2012) 18688-18693.
- [6] J. Kubisztal, A. Budniok, A. Lasia, Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder, International Journal of Hydrogen Energy, 32(2007)1211-1218
- [7] L. Zhu, Q. Cai, F. Liao, M. Sheng, B. Wu, M. Shao, Ru-modified silicon nanowires as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, Electrochemistry Communications, 52 (2015) 29.
- [8] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razmney, J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195.
- [9] M.P.M. Kaninski, M.M. Seović, S.M. Miulović, D.L. Zugić, G.S. Tasić, Đ.P. Saponjić, Cobalt-chrome activation of the nickel electrodes for the HER in alkaline water electrolysis- Part II, International Journal of Hydrogen Energy, 38(2013)1758-1764.

Conclusion

Dans le cadre de ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique de dépôts de l'alliage Co-Ni-P sur un substrat de cuivre, préalablement traité afin d'améliorer les propriétés électrochimiques et mécaniques à partir de bain alcaline.

Après la réalisation des différents dépôts Ni-Co-P pour différentes densité de courant des particules solides. Plusieurs techniques de caractérisations ont été effectuées sur les différents dépôts élaborés. Les résultats obtenus nous amène à tirer les conclusions suivantes :

➤ **Analyse élémentaire par XRF**

L'analyse qualitative a montré la présence des éléments Co, Ni et P dans les dépôts élaborée sue le substrat de cuivre. Le résultat obtenu expliqué le pourcentage massique de Co 10 fois supérieure aux pourcentages massiques de Ni et 30 fois pour le P dans les deux dépôts.

➤ **Voltapérométrie linéaire**

L'activité catalytique de tous nos alliages diminués progressivement avec l'augmentation de la densité de courant appliqué.

➤ **Voltapérométrie cyclique**

La voltapérométrie cyclique enregistre pour diffèrent vitesse de balayage, lorsque la vitesse de balayage augmente la densité de courant cathodique de l'alliage augmente.

➤ **Morphologie**

La caractérisation morphologique des dépôts Co-Cu par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'augmentation du potentiel de déposition conduit à des films avec des morphologies différentes.

➤ **Diffraction des rayons X**

La technique de diffraction de rayon X résulte à l'étude structurale de l'alliage Co-Ni-P montrent que les films ont une structure cristalline composée de deux phases cubique face centrée (cfc) et hexagonale (hc).

Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale d'un revêtement d'électrodéposées de Co-Ni-P sur un substrat de cuivre, ont été préparés par électrodéposition à partir de bain alcaline contenant a différentes concentrations de Ni. Les effets du contenu de Co sur la composition, la structure cristalline, la taille du grain, la morphologie de surface et la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Co ont été étudiés en détail. Ensuite, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation pour étudier les propriétés de ces revêtements à savoir :

L'analyse élémentaire(XRF) : quel que soit l'analyse élémentaire montré que le pourcentage massique de Co il est important toujours par rapport Ni et P. La microscopie électronique à balayage(MEB): différent structure morphologie pour les deux bains et la diffraction des rayons X (DRX) : deux structure cfc pour le Co et le Cu et hc pour Co et la polarisation potentiodynamique (Tafel) ont été utilisées pour caractériser les revêtements élaborés.

Mots clés : Alliages ternaires, Co-Ni-P, Electrodeposition, Morphologie, Structure.

Abstract

In this work, we carried out an experimental study of an electrodeposited coating of Co-Ni-P on a copper substrate, were prepared by electrodeposition from an alkaline bath containing at different concentrations of Ni. The effects of Co content on the composition, crystal structure, grain size, surface morphology and corrosion resistance of Ni-Co composite coatings have been studied in detail. Then, we used several characterization techniques to study the properties of these coatings, namely:

Elemental analysis (XRF): regardless of the elemental analysis shown that the mass percentage of Co it is still important compared to Ni and P. Scanning electron microscopy (SEM): different structure morphology for the two baths and X-ray diffraction (XRD): two structures cfc for Co and Cu and hc for Co and potentiodynamic polarization (Tafel) were used to characterize the coatings developed.

Keywords: Ternary alloys, Co-Ni-P, Electrodeposition, Morphology, Structure.

ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة تجريبية لطلاء ترسيب كهربائياً لـ Co-Ni-P على ركيزة نحاسية، تم تحضيره عن طريق الترسيب الكهربائي من حمام قلوي يحتوي على تركيزات مختلفة من Ni. تمت دراسة تأثير محتوى Co على التركيب والتركيب البلوري وحجم الحبيبات ومورفولوجيا السطح ومقاومة التآكل لطلاء مركب Ni-Co بالتفصيل. ثم استخدمنا عدة تقنيات توصيف لدراسة خصائص هذه الطلاءات وهي:

تحليل العناصر (XRF): بغض النظر عن التحليل الأولي الذي أظهر أن النسبة المئوية الكتلية لـ Co، فإنه دائماً ما يكون مهماً فيما يتعلق بـ Ni و P. المسح المجهر الإلكتروني (SEM): يختلف التشكل البنوي للحمامين وانحراف الأشعة السينية (XRD): تم استخدام هيكلين cfc لـ Co و Cu و hc لـ Co والاستقطاب الديناميكي الفعال (Tafel) لتوصيف الطلاءات المطورة.

، الترسيب الكهربائي، التشكل، الهيكل Co-Ni-P الكلمات المفتاحية: السبائك الثلاثية،