

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou
Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعرييرج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

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

Filière : Chimie

Option : Chimie analytique

THÈME :

**Élaboration de nouveaux matériaux d'électrode pour la
production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau**

Préparé par :

Rayane Habiles

Soutenu le : 26/09/2021

Devant le jury :

Président : TABTI Salima
Rapporteur 1: M. R. Khelladi
Rapporteur 2 : Y. Massaoudi
Examineur Mehri Mouna

MCA
Pr
MCB
MCB

U.M.E.B.E.I- Bordj Bou Arreridj
U.M.E.B.E.I- Bordj Bou Arreridj
U.F.A-Sétif-1
U.M.E.B.E.I- Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté, le courage et la force pour accomplir mes études.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (CIMN) de l'Université Ferhat Abbas de Sétif-1 sous la direction de Monsieur Pr Mohammed Redha Khalladi.

*Mes remerciements s'adressent conjointement et tout naturellement à mon encadreur "**Pr. Khalladi Mohammed Redha**" de m'avoir accordé sa confiance de m'accepter pour travailler sur ce sujet avec lui et pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire.*

*Mon grand respect et ma gratitude vont au premier lieu au **Dr. Massaoudi Yazid** pour ses conseils précieux, sa générosité, son suivi et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de la réalisation de ce travail.*

Nous tenons à remercier chacun des membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

*Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur chef de département de chimie **Dr. Baghdadi moula**.*

Je remercie aussi tous mes collègues du laboratoire avec lesquelles j'ai beaucoup discuté et plaisanté; je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de cette année.

Dédicace

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce mémoire à :

Je tiens vraiment à dédier ce modeste travail que DIEU tout puissant m'a permis

À mes Parents

À mes sœurs Aya et Raouda

À mes chères frères Mohcene et Motiaa

À toute ma famille

À tous mes amis

A tous ceux que je connais et que j'aime de tout cœur

*À mes collègues, ainsi qu'à tous le personnel de l'Université Ferhat Abbas et
l'Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi*

Abréviations et Symboles

DDP : Différence de potentiel.

ECSA : La surface électrochimique active.

SCE: Électrode de référence au calomel saturé.

ET : Électrode de travail.

HER : Réaction de dégagement d'hydrogène.

Ag : Argent.

AgCl : Chlorure d'argent.

C_{dl}: Capacité de la double couche ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

CE : Contre électrode.

Cu : Cuivre.

CuSO₄: Sulfate de cuivre.

C₆H₈O₇: Acide citrique.

E : Potentiel (mV).

i : Densité du Courant (mA/cm^2).

i_{max}: Densité du courant maximum ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

KCl : Chlorure de potassium.

MEB: Microscopie à balayage électronique.

Pt : Platine.

T: Température ($^{\circ}\text{C}$).

t: Temps (s).

VC : Voltamétrie cyclique.

α : Coefficient d'absorption.

λ : Longueur d'onde (nm).

h : Constante de Planck (J.s).

v_b: Vitesse de balayage ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Listes des figures

Figure I.1. <i>Illustration schématique de l'électroplacage.</i>	5
Figure I.2. <i>Stades initiaux intervenant lors de l'électro cristallisation.</i>	6
Figure I.3. <i>Représentation de la codéposition de deux métaux M1 et M2 à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant jet et un potentiel E.</i>	7
Figure I.4. <i>Diagramme de phase de l'hydrogène.</i>	12
Figure II.1. <i>Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.</i>	16
Figure II.2. <i>Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.</i>	17
Figure II.3. <i>Le saut de potentiel lors de la chronoampérométrie : a) saut de potentiel appliqué. b) La réponse chrono ampérométrique.</i>	20
Figure II.4. <i>Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.</i>	21
Figure II.5. <i>Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.</i>	23
Figure II.6. <i>Schéma général du microscope électronique à balayage (MEB).</i>	28
Figure III.1. <i>Image MEB de l'alliage Co-W élaboré à des courants imposés : (a), (c) et (e) pour (-100 mA/cm²) et (b), (d) et (f) pour (-150mA/cm²).</i>	30
Figure.III.2. <i>Courbes de polarisation cathodique de l'alliage CO-W élaboré à différent rapport pour une densité de courant de -100 et -150 mA/cm² (a) et (b) voltamogramme linéaire et (c) et (d) pente de Tafel.</i>	30
Figure.III.3. <i>(a) pente de Tafel pour rapport 1-2 -150mA/cm² (b) pente de Arrhenius pour rapport 1-2 -150mA/cm².</i>	32
Figure.III.4 <i>(a) les courbes de différent vitesse de balayage dans région de courant non-faradic (b) la courbe de densité de courant en fonction de différent vitesse de balayage de rapport 1-2 -150mA/cm².</i>	35

Liste des tableaux

Tableau I.1. <i>Composition de bain d'électrodéposition.</i>	10
Tableau I.2. <i>Principales propriétés physiques et chimiques du cobalt.</i>	10
Tableau I.3. <i>Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de tungstène.</i>	10
Tableau III.1. <i>Condition d'élaboration de l'alliage Co-W.</i>	26
Tableau III.2. <i>Représente les pourcentages de masse des éléments et leurs pourcentages massiques atomiques.</i>	29
Tableau III.3. <i>Représente la pente de Tafel et α à 50 dans différents rapports et courants de dépôt.</i>	31
Tableau III.4. <i>Représente les pentes d'Arrhenius et l'énergie d'activation.</i>	34
Tableau III.5. <i>Représente les C_{dl} et ESCA de différents rapports.</i>	36

Table des matières

<i>Abréviations</i>	I
<i>Liste des figures</i>	II
<i>Liste des tableaux</i>	III
<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	
I.1. Introduction	4
I.2. Aspect généraux de l'électrodéposition	4
I.2.1. Électrodéposition d'un métal	4
I.2.1.1. Mécanisme de l'électrodéposition d'un métal	5
I.2.2. Électrodéposition des alliages	6
I.2.2.1. Mécanisme de la codéposition des métaux	6
I.2.2.2. Classification des systèmes de la codéposition	7
I.2.3. Mécanisme de la codéposition induite	9
I.2.3.1. Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Co-W	9
I.3. Propriétés physico-chimique et électrochimique de Cobalt	9
I.4. Propriétés physico-chimique et électrochimique de tungstène	10
I.5. Stockage de l'hydrogène	11
I.5.1. Stockage d'hydrogène à l'état gazeux	11
I.5.2. Stockage d'hydrogène Sous forme liquide	11
I.5.3. Stockage sous forme solide	12
Références bibliographiques	13
Chapitre II: Partie expérimentale	
II. Dispositif expérimental	16
II.1. Montage électrochimique	16
II.1.1. Préparation des substrats	16
II.1.2. Les électrodes	17

II.1.2.1. Contre électrode	17
II.1.2.2. Électrode de référence	18
II.1.2.3. Électrode de travail	18
II.1.3. Potentiostat/Galvanostat	18
II.1.4. Courbe E-pH du système CoW	18
II.2. Techniques d'élaboration	19
II.2.1. Chronoampérométrie	19
II.3. Techniques de caractérisations	20
II.3.1. Electrochimie	20
II.3.1.1. Courbe potentiodynamique	20
✓ Voltamétrie linéaire (VL)	20
II.3.1.2. Courbes de polarisation (droites de Tafel)	20
II.3.2. Analyse élémentaire par XRF	21
II.3.3 Analyse morphologique par (MEB)	22
Références bibliographiques	24
 <i>Chapitre III : Résultats et discussion</i>	
Introductions	26
III.1. Caractérisation des dépôts	27
III.1.1. Caractérisation morphologique par MEB	27
III.1.2. Caractérisation élémentaire par XRF	29
III.2. Effets des conditions d'élaboration des dépôts sur leur activité catalytique de la réaction de dégagement d'hydrogène	29
III.2.1. Étude par voltamétrie linéaire	29
III.2.2. Détermination des énergies d'activation	32
III.2.3. Détermination de l'aire de la surface électrochimique active	33
Référence bibliographique	36
Conclusion	38

Introduction générale

Introduction générale

L'hydrogène est en effet une solution alternative très prometteuse tant sur le plan environnemental que du point de vue économique. A l'heure actuelle, ce vecteur d'énergie de demain est aujourd'hui produit à 95 % à partir du gaz naturel, une source fossile polluante et à durée de vie limitée. La recherche de sources alternatives de production est un autre défi auquel l'humanité doit répondre pour garantir un approvisionnement en énergie sûr et durable ¹.

L'électrolyse de l'eau est l'une des techniques les plus importantes pour répondre à ces défis, notamment de par son coût économique, la simplicité de sa mise en œuvre et la grande pureté du produit ². Cependant, cette technique n'est pas encore au stade de compétitivité avec les procédés de production classiques et il est confrontée à plusieurs obstacles, dont le principal est le coût élevé de l'énergie consommée ³.

Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé la méthode électrochimique en solution pour d'abord synthétiser l'alliage cobalt-tungstène (Co-W) puis l'utiliser comme matériau d'électrode dans l'obtention de l'hydrogène par électrolyse de l'eau ⁴.

Les dépôts obtenus ont été caractérisés par différentes techniques: voltampérométrie cyclique, méthode de Tafel, , microscopie électronique (MEB), microanalyse (EDX) etc....⁵

Ce mémoire est scindé en 3 chapitres. Après une introduction générale qui inculture présentation de l'intérêt des alliages μ Co-W dans différents domaines technologiques, le premier chapitre expose une recherche bibliographique, l'élaboration d'alliage Co-W ainsi que l'effet des conditions d'élaborations sur ces propriétés. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées dans la préparation et la caractérisation des échantillons, des essais de l'utilisation comme matériaux d'électrode dans électrolyse de l'eau en milieu alcalin et la caractérisation des dépôts... Ensuite le dernier chapitre résume tous les résultats obtenus. A chaque variation de paramètre d'élaboration et de caractérisation, nous avons analysé son incidence sur les propriétés morphologiques, structurales et physico-chimique de dépôt. Nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion, tout en proposant des perspectives sur l'utilisation de tel type de dépôts comme matériaux d'électrode dans l'obtention de l'hydrogène par électrolyse de l'eau ².

Références bibliographiques

- ¹ S. Newman, *The Final Energy Crisis* , Pluto Press, 2008
- ² A. Jones, J. Hamann, A. Lund, C. Schuh, Nanocrystalline Ni-W alloy coating for engineering applications, *Plat. Surf. Finish.* 97 (2010) 52.
- ³ E. Hillier, M. Robinson, Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc–cobalt alloys, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1019–1035.
- ⁴ L. Anicai, Ni-W alloys coatings as ecological alternative for chromium plating - evaluation of corrosion behaviour, *Corros. Rev.* 25 (2007) 607–620.
- ⁵ M. R. Johan, M. S. MohdSuan, N. L.Hawari, H. A. Ching, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6094-6104.

Chapitre I:
synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le présent travail est consacré au remplacement des revêtements de chrome par un revêtement particulier qui présente de bonnes propriétés et un caractère non polluant. Des alliages de cobalt-tungstène ayant une dureté élevée ont été préparés par un procédé d'électrodéposition. Les conditions optimales du procédé de placage, y compris la température, la densité de courant, la concentration d'ions métalliques et la concentration critique des tensioactifs ont été étudiées. Les propriétés de surface de tensioactifs cationiques ont été déterminées par des mesures de tension superficielles de l'interface solution/air. Les données de certaines propriétés de surface et thermodynamiques de composants ont été calculées.

I.2. Aspect généraux de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou une différence de potentiel (DDP), entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un seul métal à déposer.

Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans les dépôts des impuretés présentes dans les solutions électrolytiques, susceptibles d'influencer fortement leur comportement physico-chimique. Cet inconvénient peut être placé en dessous des avantages que présente encore cette méthode : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre ... etc.¹

I.2.1. Électrodéposition d'un métal

L'électrodéposition de métaux à partir d'une solution est une technologie bien établie. La technique classique d'électrogravimétrie utilise l'augmentation de la masse de l'électrode associée au dépôt exhaustif pour fournir la quantité d'espèces métalliques initialement présentes dans la solution. Récemment, le terme a été appliqué à une technique dans laquelle un résonateur à cristal de quartz est utilisé comme sonde gravimétrique ; bien qu'elle ne soit généralement pas couplée au dépôt exhaustif, cette approche exploite les mêmes processus et présente l'avantage de pouvoir être appliquée in situ. Dans les deux cas, le contrôle des conditions peut faciliter le dépôt sélectif de métaux élémentaires individuels à partir de mélanges. La technique peut également être utilisée pour l'électrodéposition de composés de stœchiométrie connue, notamment les oxydes et les halogénures.³

L'électrodéposition d'oxydes métalliques peut être effectuée par voie anodique ou cathodique; dans le premier cas, les ions métalliques sont oxydés à un état d'oxydation où ils ont tendance à précipiter et à former un dépôt insoluble.

L'électrodéposition cathodique, en contraste peut être réalisée par l'une des deux voies suivantes : la première consiste à réduire partiellement l'ion métallique M de l'état d'oxydation + n à l'état d'oxydation + 2y ($2y < n$), en atteignant des conditions qui permettent la réaction avec l'eau et donc la précipitation d'oxydes.⁴

L'électrodéposition de métaux consiste en la réduction d'ions métalliques provenant de différentes solutions électrolytiques sur une surface à revêtir.

La figure I.1. Montre le principe de fonctionnement du processus d'électrodéposition.⁵

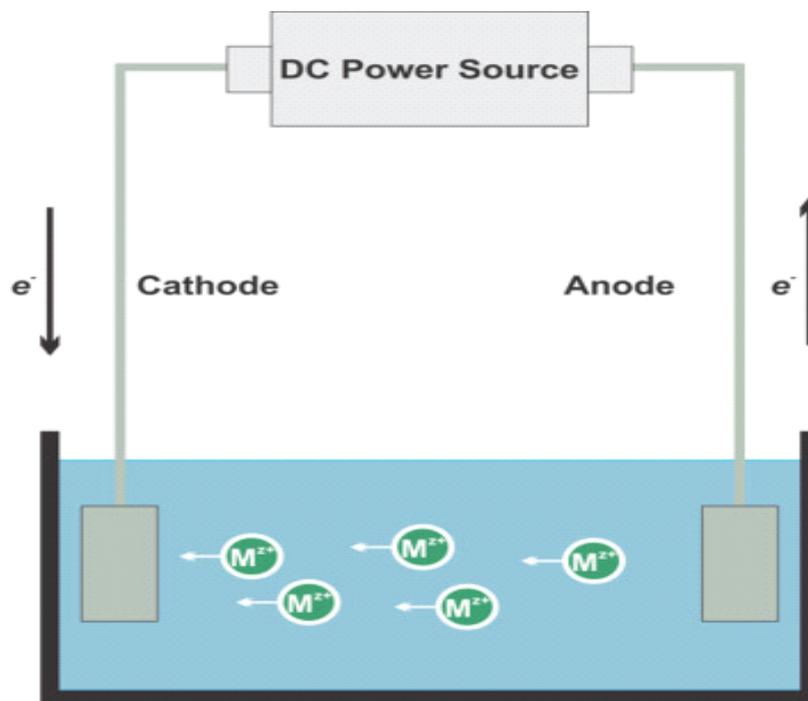


Figure I.1. Illustration schématique de l'électroplacage⁵.

I.2.1.1. Mécanisme de l'électrodéposition d'un métal

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces électro actives présentes dans l'électrolyte sont transférées vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous^{6,7}

Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.

Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.

Transfert de charge avec la formation d'adatoms (ou aidons) à la surface de la cathode.

Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.

Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont illustrés sur la figure I.2. Dans le cas d'une surface idéale.

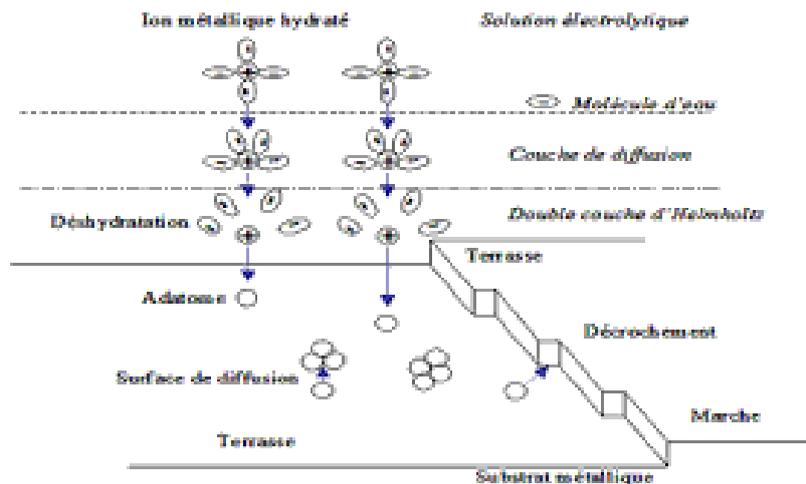


Figure I.2. Stades initiaux intervenant lors de l'électro cristallisation⁸.

Plus simplifié, l'électro cristallisation peut être encore résumée par les trois étapes suivantes:

- i) La formation d'adatoms métallique Me, adsorbé sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat de type différent.
- ii) La formation d'une phase bidimensionnelle (2D) et/ou tridimensionnelle (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- ii) La croissance en 3D du dépôt Me.

I.2.2. Électrodéposition des alliages

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, CrRe, Zn-Ni), la résistance à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), l'électronique (Ni-Co, Ni Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt), la résistance mécanique (Ni-C, Ni-S, ...) ⁹. Le rôle des éléments d'alliages sur les propriétés intrinsèques des métaux fait l'objet de discussions en métallurgie classique suite à divers traitements thermo mécaniques (durcissement par solution solide, stabilité des phases, modification des propriétés électroniques, magnétiques, etc.) ^{10,11}.

La plupart des structures obtenues sont à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas pour des alliages obtenus par électrodéposition. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation de ces systèmes hors-équilibre afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques. Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser aux principes généraux de la déposition simultanée, appelée également la codé position de deux métaux.

I.2.2.1. Mécanisme de la codéposition des métaux

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches ¹².

Différents moyens peuvent être utilisés pour rapprocher le potentiel de deux métaux et sont discutés dans le paragraphe suivant :

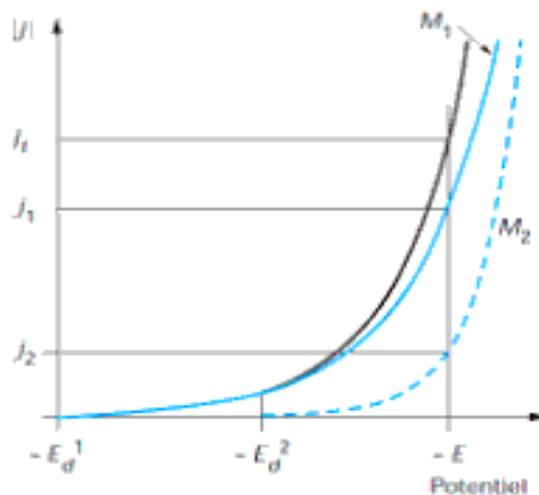


Figure I.3. Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 et M_2 à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant jet et un potentiel E ¹³.

I.2.2.2. Classification des systèmes de la codéposition

Le principe de l'électro cristallisation d'un métal a été décrit. L'électro cristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. L'électro cristallisation résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une même phase du diagramme de phases : dans notre étude, il s'agit du cuivre et de l'étain. L'électro cristallisation d'un alliage reste complexe à étudier. Effectivement, on peut supposer qu'un adatome d'une des deux espèces métalliques peut agir comme inhibiteur ou comme catalyseur au dépôt de l'autre métal.

Il existe différents types de codéposition, classés suivant l'influence de certains facteurs:

- ✓ **Systèmes normaux** : Il s'agit de tous les systèmes pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement. Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux.

Brenner distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière**: Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble, qui a lieu généralement lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignés les uns des autres et où les métaux ne forment pas de solution solide.
- **Codéposition irrégulière**: Elle s'identifie surtout pour les systèmes où les potentiels de réduction des éléments de l'alliage sont très rapprochés, et où les métaux forment des

composés intermétalliques. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Cette codéposition est sous contrôle d'activation.

- **Codéposition à l'équilibre:** ici, le rapport des concentrations des espèces dans le dépôt est identique à celui présent dans la solution. Ceci n'est possible que lorsque de faibles courants sont appliqués afin que le système reste proche de son état d'équilibre et rend ce système inutilisable pour une application technique.
- ✓ **Systèmes anormaux :** Le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu sur la base des conditions d'équilibre.

Parmi ceux-ci, on distingue deux catégories:

- **Codéposition anormale:** On parle de codéposition anormale lorsque la réduction du métal le plus noble est inhibée et l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution. Ce type de codéposition se retrouve généralement pour un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel) comme le permalloy Ni₈₀Fe₂₀, par exemple ou les alliages ZnNi, ZnCo, CoFe.
- **Codéposition induite:** Dans ce cas, des espèces métalliques qui ne peuvent pas être habituellement déposées seules en solution, peuvent être déposées comme élément dans un alliage (exemples: le germanium, le molybdène ou le tungstène) en présence d'un métal «inducteur». La présence d'une espèce facilite la réduction de l'autre cation métallique, comme dans le cas de l'alliage CoW.

La classification selon Brenner ne prend pas en compte la cinétique de réaction du transfert de charge et du transport de masse. Une approche plus récente, développée par Wagner et Traud, décrit ce processus en tenant compte de ces paramètres, on parle de la théorie du potentiel mixte ¹⁵. Lors de la formation d'un alliage, la cristallisation, processus compétitif entre la formation de germes et la croissance des germes déjà formés, est influencée par différents facteurs: vitesse de diffusion des adatoms, population d'adatoms et surtension, et ce pour chacun des métaux à déposer. Une faible diffusion des adatoms à la surface, une forte population d'adatoms et une forte surtension favoriseraient la création de nouveaux germes ¹⁶.

Landolt a classé la déposition des alliages en trois groupes. Sa classification est basée sur la cinétique de processus de déposition, c'est-à-dire à la fois le de charge et le transport de matière :

- ✓ **Systèmes de codéposition non interactive**

Les densités de courant partielles de dépôts de chacun des métaux sont indépendantes les unes des autres : elles sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les dépositions de Cu-Ni dans certaines conditions particulières.

✓ **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 :

- **Co déposition inhibée**

Dans ce type de Co déposition le transfert de charge d'une espèce est ralenti par celui de l'autre.

- **Co déposition 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).

✓ **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 Co déposition 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.¹⁷

I.2.3. Mécanisme de la codéposition induite

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 tungstène et de molybdène 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'un oxyde de tungstène ou de molybdène, lors de la codéposition a été proposée par Brenner [Brenner1963]. En effet, la formation de cette espèce intermédiaire a été tout d'abord rapportée dans les travaux de Holt et Vaaler (1948) selon la réaction de tungstène avec les métaux du groupe du fer, Me (Ni, Co, Fe).

I.2.3.1. Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Co-W

Dans ce paragraphe, nous examinons les effets de la composition du bain, le pH, la température et la densité de courant sur la nature des phases présentes dans l'alliage Co-W. Le diagramme de phase du système Co-W est présenté sur ce qui concerne les alliages électrodéposés de Co-W, ceux-ci se trouvent généralement dans un état hors équilibre avec une phase prédominante correspondant à une solution solide cubique face centrée de cobalt riche en tungstène.

I.3. Propriétés physico-chimique et électrochimique de Cobalt

Les propriétés physico-chimique et électrochimique de Cobalt représenté dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Principales propriétés physiques est chimique du cobalt

Numéro atomique	27
Masse atomique	58.9332 g.mol ⁻¹
Électronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	8.9 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	1495 °C
Température d'ébullition	2900 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.125 nm
Rayon ionique	0.078 nm (+2) ; 0.063 nm (+3)
Énergie de première ionisation	757 kJ.mol ⁻¹
Énergie de deuxième ionisation	1666.3 kJ.mol ⁻¹
Énergie de troisième ionisation	3226 KJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0.28V(Co ⁺² /Co);+1.84V(Co ⁺³ /Co ⁺²)

I.4. Propriétés physico-chimique et électrochimique de tungstène

Les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de tungstène représenté dans le tableau suivant :

Tableau I.2. Principales propriétés physiques est chimique du tungstène

Numéro atomique	74
Masse atomique	183,84 uma
Électronégativité de Pauling	2,36
Masse volumique	19,25 [g/cm ³]
Température de fusion	3 420 °C
Température d'ébullition	5 555 °C
Rayon atomique (calc)	135 pm (193 pm)
Potentiel standard	-0.28V(Co ⁺² /Co);+1.84V(Co ⁺³ /Co ⁺²)

I.5. Stockage de l'hydrogène¹⁹

L'hydrogène, dans son état gazeux, est inflammable, très explosif et avec une densité extrêmement faible. Il possède un domaine d'inflammabilité dans l'air de 4% à 75% (de 4% à 85% dans l'oxygène gazeux et de 4.1% à 89 % dans le chlore gazeux)¹⁹.

, une énergie minimale d'inflammation est de 0.02 mJ (13 fois inférieure à celle du Propane). Par contre, sa température d'auto inflammation est de 585°C, la vitesse de combustion dans l'air à la pression atmosphérique et la température ambiante est entre 2.65 et 3.25 m/s¹⁹.

Donc ces limitations dans son utilisation viennent de la difficulté de le transporter et de le stocker avec une densité énergétique dans des conditions économiques acceptables et de sécurité satisfaisante¹⁹.

Il existe plusieurs technologies de stockage de l'hydrogène :

I.5.1. Stockage d'hydrogène à l'état gazeux¹⁹

Actuellement le stockage d'hydrogène à l'état gazeux sous forme comprimée est le plus utilisé. Il peut être stocké sous deux formes différentes :

Soit à basse et moyenne pression de l'ordre de 200 bars pour des applications nomades comme étalon utilisé pour le calibrage de certains appareils, ou à haute et à très haute pressions de 350 à 700 bars qui consiste à utiliser des microsphères en verre ou des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L.

I.5.2. Stockage d'hydrogène sous forme liquide¹⁹

En janvier 1884 Sigismond Wroblewski, de l'Université de Cracovie, réussit la première expérience sur liquéfaction de l'hydrogène. Il constate que le gaz refroidi dans un tube de verre capillaire au point d'ébullition de l'oxygène, et rapidement détendu de 100 à 1 atmosphère, et c'est l'écossais James Dewar après plusieurs essais infructueux réussit, le 12 mai 1898, à liquéfier l'hydrogène et récupérer 20 centimètres cubes de ce liquide en un bain statique stable.

Dans des conditions de température compris entre 10 K et 30 K et de pression entre 0.01 et 10 MPa, L'hydrogène peut prendre la forme liquide comme il est montré dans le diagramme de phase de l'hydrogène présenté sur la Figure suivante.

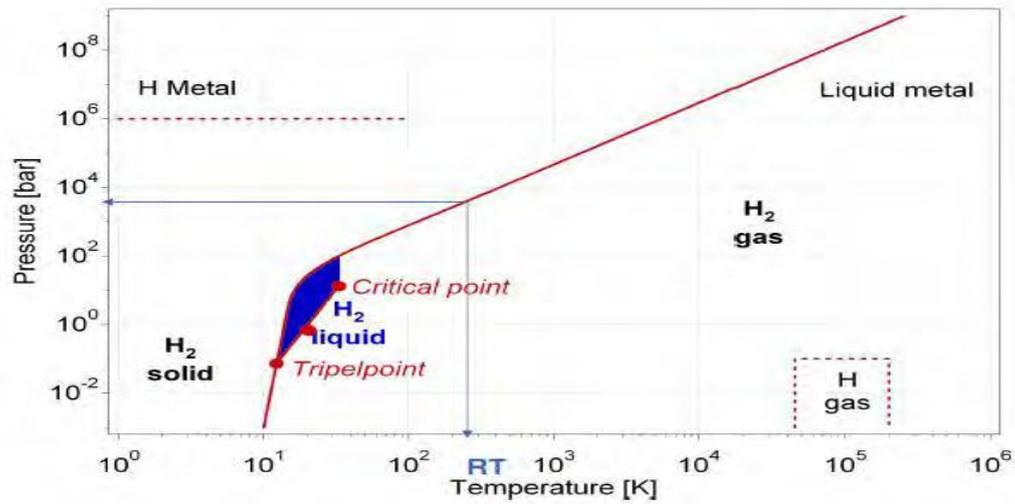


Figure I.4. Diagramme de phase de l'hydrogène¹⁹.

I.5.3. Stockage sous forme solide¹⁹

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide, consiste à conserver l'hydrogène au sein d'un autre matériau via des fortes liaisons (chimisorption : l'hydrogène moléculaire s'absorbe par combinaison chimique réversible avec les atomes composants le matériau métallique) ou des faibles liaisons (physisorption : adsorption de l'hydrogène à la surface du solide sous l'effet de forces intermoléculaires).¹⁹

Références Bibliographiques

- ¹ H. Dahmane, « multicouches magnétiques Co/Cu élaboré par voie électrochimique ». Mémoire de Magistère, Université Mouloud Mammeri -Tizi-Ouzou (2002).
- ² C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez- Herranz, Chem. Eng. Trans. (2013) 865–870.
- ³ W. Paul, A. Townshend, C. Poole, « Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition) », article universities, India -Tennessee Knoxville- (2005).
- ⁴ S. M. Coustra, D. Thrower «Encyclopedia of Interfacial Chemistry», article universities, Institute of Chemical Sciences, -Germany- (2018).
- ⁵ M. Cornaglia, «Comprehensive Materials Finishing» (2017)
- ⁶ J. Amblard; Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur (1976).
- ⁷ N. Kanani; Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice –, Elsevier (2004).
- ⁸ T. Watanabe; Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004).
- ⁹ Y.D. Gamburg, G. Zaugari, theory and Practice of Metal Electrode position, Springer, (2011).
- ¹⁰ K.S. Kumar, H. van swygenhoven, s.surech. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. Acta Material 51(19) (2003) 5743-5774.
- ¹¹ S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings .Materials sciences and Engineering.R: Reports 45 (2004) 1-2.
- ¹² Y.D. Gamburg, G.Zaugari, theory and Practice of Metal Electrode position, Springer, (2011).
- ¹³ E. Chassaing (2006) Alliages électro déposés Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux base documentaire : TIB 359DUO (réf .article :m1620).
- ¹⁴ A. Ruffoni, Thesis, thèse de doctorat École Polytechnique Fédérale de Lausanne (1987).
- ¹⁵ W. Plieth, « Electrochemistry for Materials Science». Article universitaire –Germany- (2008).
- ¹⁶ M. Lindblom, H. M. Hertz, and A. Holmberg, «Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society».article universitaire –Stockholm- (1986).
- ¹⁷ N. Shakibi, «Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures». Thèse de Doctorat, Université de la rochelle-France- (2014).
- ¹⁸ A. Boussaha, « Etude des propriétés physiques des couches nanostructures à base de Ni obtenues par électrodéposition ». Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2011).

¹⁹ M. Sahli, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène ». Thèse de Doctorat, Université Les Frères Mentouri – Constantine- (2015).

Chapitre II:

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

II. Dispositif expérimental

II.1. Montage électrochimique

Tous les travaux électrochimiques presque sont réalisés à l'aide d'un appareil Voltalab 40 (PGZ 301) dirigé par un micro-ordinateur qui collecte et traite les données puis les enregistre, et qu'est relié par une cellule en verre PYREX a double paroi (pour assurer la circulation d'eau) d'une capacité de 150ml a trois électrodes, dont la température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostatique.¹



Figure II.1. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.

II.1.1. 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 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. La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide.

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.²

II.1.2. Les électrodes

Toutes nos expériences sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. Le schéma de principe, présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre³.

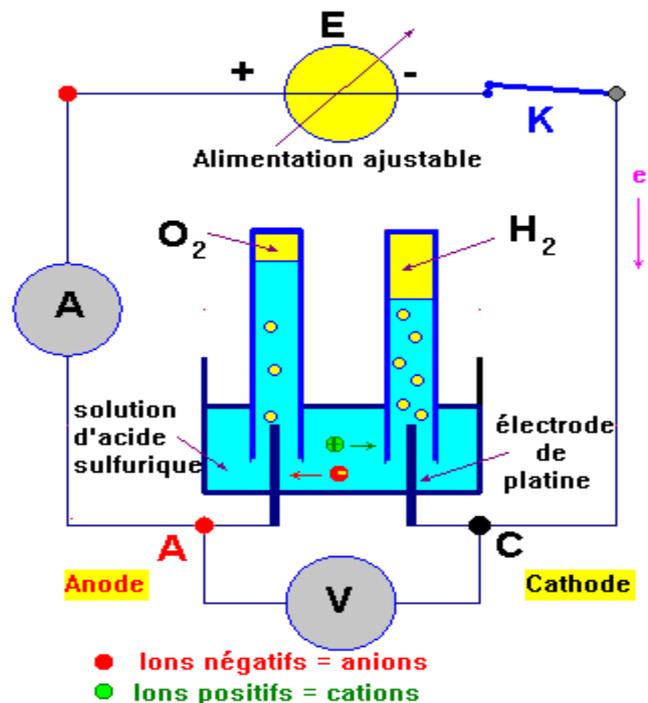


Figure II.2. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse⁵.

II.1.2.1. Contre électrode

N'importe quel métal inattaquable convient pour confectionner l'électrode auxiliaire et sa forme n'est pas soumise aux mêmes exigences que celle de l'électrode de référence. L'électrode de travail étant traversée par le courant I au potentiel E imposé, la contre électrode est portée automatiquement (par l'intermédiaire du potentiostat) à un potentiel tel que le

courant (-I) la traverse et il s'y déroule la réaction électrochimique correspondante. Si l'on désire éviter que des espèces formées au cours de l'électrolyse sur l'électrode auxiliaire ne diffusent vers l'électrode de travail où elles pourraient être oxydées ou réduites, on doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube de verre fermé par une pastille de verre fritté)⁵.

II.1.2.2. Électrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant et connu avec une grande précision. Il doit s'agir d'un potentiel d'équilibre correspondant à une réaction électrochimique rapide non limitée par des phénomènes de diffusion. De plus, il est souhaitable que la surface de l'électrode de référence soit grande par rapport à celle de l'électrode indicatrice (d'un ordre de grandeur de 10)⁵.

II.1.2.3. Électrode 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.

II.1.3 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) traversier par un courant et une électrode de référence (Réf) quelle, n'est traversée par aucun courant. Le potentiostat nécessite un montage à trois électrodes⁶ 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'expérimentateur⁴.

II.1.4. Courbe E-pH du système CoW

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 POURBAIX. On représente,

pour les différents couples redox mis en jeu, les variations du potentiel d'oxydoréduction (ou redox) en fonction du pH ⁷.

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). Il fait donc figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales ⁸.

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.

➤ Principe d'un diagramme potentiel-pH

Si on suppose que les espèces Ox et Red sont placées dans une solution de potentiel E (toujours par rapport à l'ESH, on ne mesure que des différences de potentiels). On cherche [Ox] et [Red] à l'équilibre. En utilisant la relation de Nernst ⁸ :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[Ox]}{[Red]} \dots\dots\dots (\text{II.1}).$$

Avec :

E : le potentiel (V).

E° : le potentiel standard (V).

n : nombre de mole (mol).

Si ($E > E^{\circ}$) ⇒ Nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence d'Ox.

Si ($E < E^{\circ}$) ⇒ Nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence de Red.

Ajouter de diagramme E-pH du système Co-W et aussi les réactions avec leurs relations de Nernst.

II.2. Technique d'élaboration

II.2.1. Chronoampérométrie ⁸

La chronoampérométrie, appelée également ampèremètre transitoire à potentiel constant, consiste à étudier la réponse en courant d'une électrode en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel. Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. Elle est aussi performante pour l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline des dépôts métalliques.

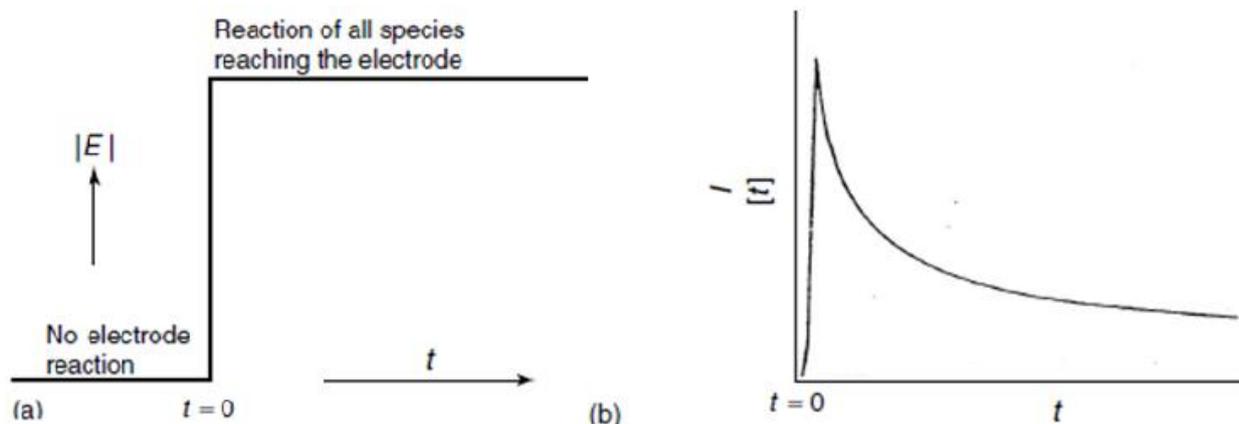


Figure II.3. Le saut de potentiel lors de la chronoampérométrie : a) saut de potentiel appliqué. b) La réponse chrono ampérométrique ⁸.

II.3. Technique de caractérisation

II.3.1. Electrochimie

II.3.1.1. Courbe potentiodynamique

✓ Voltamétrie linéaire (VL)

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 voltamperométrie 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 ⁹.

II.3.1.2. Courbes de polarisation (droites 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 20 mV.s^{-1} . Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant potentiostat/Galvanostat Model 301. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel Voltmaster 4.

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique et le logarithme de la densité du courant (I) par la relation suivante ³:

$$I = I_R + I_{OX} = I_0(e - a_{RT}^{nF} \eta - e(1 - a)_{RT}^{nF} \eta) \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

Avec :

I : densité de courant (A.m⁻²).

R : la constante universelle des gaz parfaits (8,314J.K⁻¹.mol⁻¹).

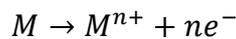
n : nombre d'électron.

a : coefficient de transfert de charge.

T : température (K).

F : constante de faraday (C.mol⁻¹).

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :



Et

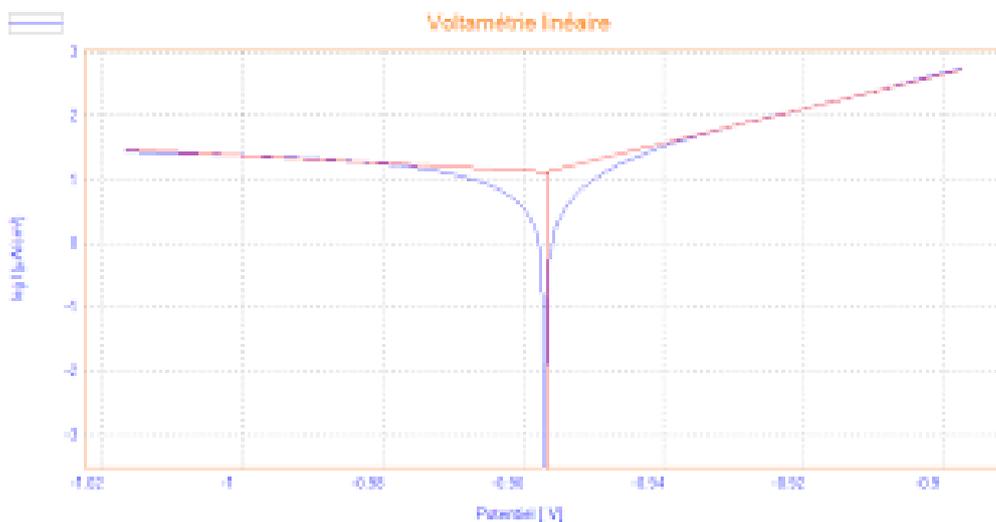
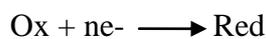


Figure II.4. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées log i (densité de courant)= f(E) (Figure II.4), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm⁻²).

II.3.2. 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, 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 ⁸.

➤ **La 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. 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 ...¹⁰

➤ **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'échantillon¹¹.

II.3.3. Analyse morphologique par (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Électron 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 (figure II.5) 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'or¹².

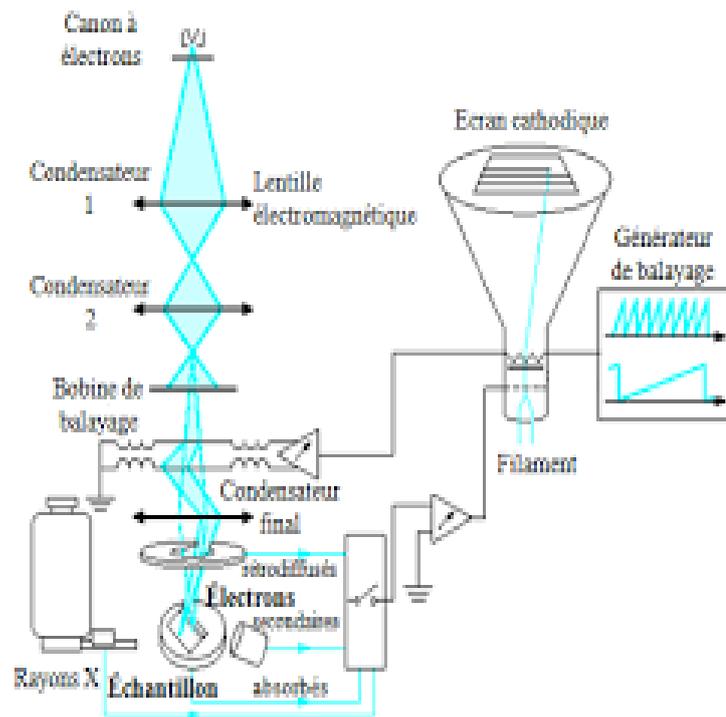


Figure II.5. Schéma général du microscope électronique à balayage (MEB).

Références Bibliographiques

- ¹ 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).
- ² L. Achouri « Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide » Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar- Annaba (2016).
- ³ Miomandre, S.Sadki, P.Audebert, R.Méallet-Renault « électrochimie des concepts aux applications ».Dunod, Paris, 2011.
- ⁴ A. Boussaha «Etude des propriétés physiques des couches nanostructures à base de Ni obtenues par électrodéposition » Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba (2018).
- ⁵ F. Hafaidia « électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcaline et leur propriété électrocatalytique » Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba (2010).
- ⁶ C. Lefrou, P.Fabry, G.Claud poignet « électrochimie fondamentaux avec exercices corrigées »parc d'activité les Ulis Cedex A-France.
- ⁷ Y. Chatillon. Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustibles de type PEM en empilement.
- ⁸ B. Khaniche, Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semi-conducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2015).
- ⁹ A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, (1983).
- ¹⁰ C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, methods and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- ¹¹ H. Benkherbache « Contribution à l'étude du système binaire Cr/Si implante(As) », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif 1 (2015).
- ¹² 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, thèse doctorat Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Introductions

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'électrodéposition des alliages Co-W sur les substrats de cuivre. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du potentiel appliqué sur les propriétés électrochimiques, élémentaires (XRF), morphologiques (MEB), des dépôts Co-W.

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 deux courants: (-100 et -150 mA.cm⁻²).

Tableau III.1. Conditions d'élaboration de l'alliage Co-W.

Rapport de concentration	Concentration (mol/l)			
	C _m (CoSO ₄) M	C _m (NaSO ₄) M	C _m (Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇) M	C _m (Na ₂ WO ₄) M
[1]/ [2]	1	1	1	1
[1]/ [1]	1	1	1	2
[2]/ [1]	2	1	1	1

La composition des bains de l'élaboration de notre alliage est indiquée dans le tableau III.1. Le sulfate de sodium a été ajouté pour augmenter la conductivité de la solution, tandis que le citrate de sodium a été ajouté pour améliorer la qualité du dépôt. Le sulfate de sodium 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 d'acide nitrique, séchés à l'aire libre ensuite utilisés lors de l'élaboration des dépôts.

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 est ambiante (25°C).

III.1. Caractérisation des dépôts

III.1.1. Cratérisation morphologique MEB

Les mesures morphologiques ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage (MEB) de type, JEOL- JSM-7001F. L'activité électro catalytique des alliages dépend de la rugosité de la surface qui augmente la surface spécifique disponible pour l'électrocatalytique à la réaction de dégagement d'hydrogène (HER). Par conséquent, la composition de l'alliage et la morphologie de la surface déterminée par les conditions d'élaboration (rapport /courant de dépôt) ont une influence remarquable sur l'activité catalytique (le dégagement de l'hydrogène est qualitativement proportionnelle à la teneur en métal réfractaire W dans les alliages avec des Co). Le dépôt élaboré à partir du rapport 2/1 présente une surface granulaire et prose lorsque en applique une densité de courant égale à -100 mA/cm². En augmentant cette dernière à -150 mA/cm², la surface devient plus lisse mais cracker comme conséquence du dégagement intense des bulle de gaz d'hydrogène qui accompagne la formation des dépôts à partir des solutions aqueuses causé par l'effet catalytique de Co. Cet effet de craquage et fissuration est nettement réduit par l'augmentation de la concentration de tungstène dans les bains électrolytique (rapport 1/1 et 1/2). On peut conclure que plus on augmente la concentration de W dans la solution de dépôt, plus on a une surface lisse.

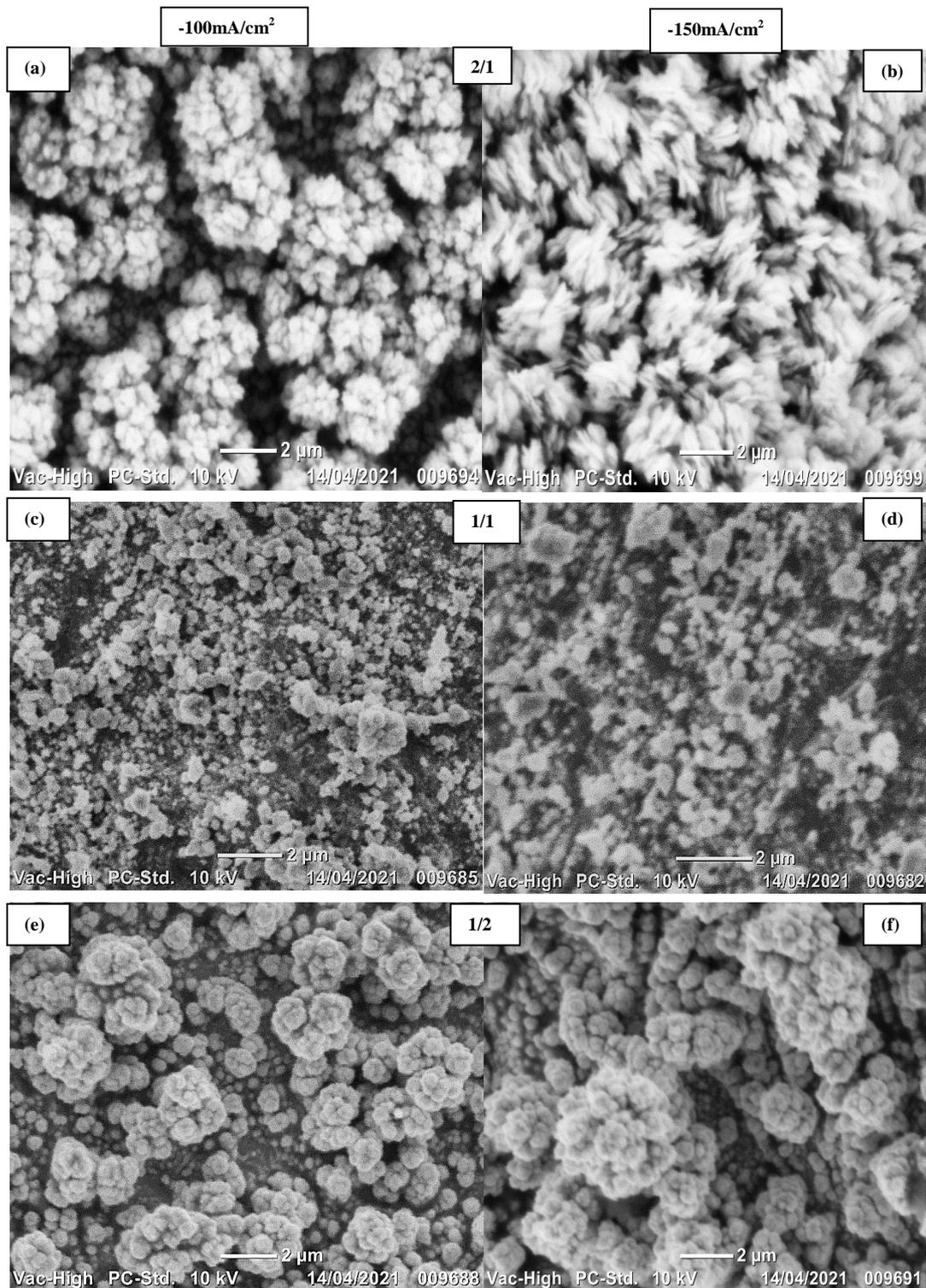


Figure. III.1. Image MEB de l'alliage Co-W élaboré a des courants imposés : (a), (c) et (e) pour (-100mA/cm^2) et (b), (d) et (f) pour (-150mA/cm^2) .

III.1.2 Caractérisation élémentaire XRF composition

L'analyse de composition des échantillons, présente dans le tableau III.2, a été effectuée par la fluorescence à rayon. Les valeurs montrent bien que la teneur des dépôts en W varie de 1.27 à 5.65 % en mass. Cette faible teneur est due à la forte densité de courant appliquée. En effet, revendra et all¹. ont enregistré une diminution de quantité de W dans les dépôts en fonction de l'augmentation de la densité de courant appliquée où ils passent de 18.9 w t % pour une densité de courant applique égale 10 mA/cm² à 9.9 w t % pour 40 mA/cm², étant donne que le bain de Co-W suit le type de codéposition induit l'augmentation du concentration pendant le dépôt a favorisé la déposition de l'élément le plus noble c'est à dire augmentation de la teneur en Co dans le dépôt .

Tableau .III.2. Valeurs des pourcentages massique et atomique dans l'alliage Co-W.

Rapport	Courant applique (mA/cm ²)	Co		W	
		Mass (%)	At (%)	Mass (%)	At (%)
1/1	-100	84.4	94.41	15.6	5.59
	-150	87.9	95.77	12.1	4.23
1/2	-100	87.4	95.58	12.6	4.42
	-150	87.7	95.70	12.3	4.30
2/1	-100	87.0	95.43	13.0	4.57
	-150	92.2	97.37	7.78	2.63

III.2. Effets des conditions d'élaboration des dépôts sur leur activité catalytique de la réaction de dégagement d'hydrogène

III.2.1. Étude par voltamétrie linéaire

La méthode de l'équilibre à l'état stable est l'une des techniques les plus simples pour étudier l'activité électro catalytique dans l'électrolyse de l'eau alcaline². Par conséquent, afin d'étudier l'activité catalytique des électro catalyseurs de l'alliage Co-W préparés ayant différentes teneurs en W, des mesures de voltamperométrie linéaire ont été effectuées dans une solution de 1M de KOH à une température ambiante de 25°C.

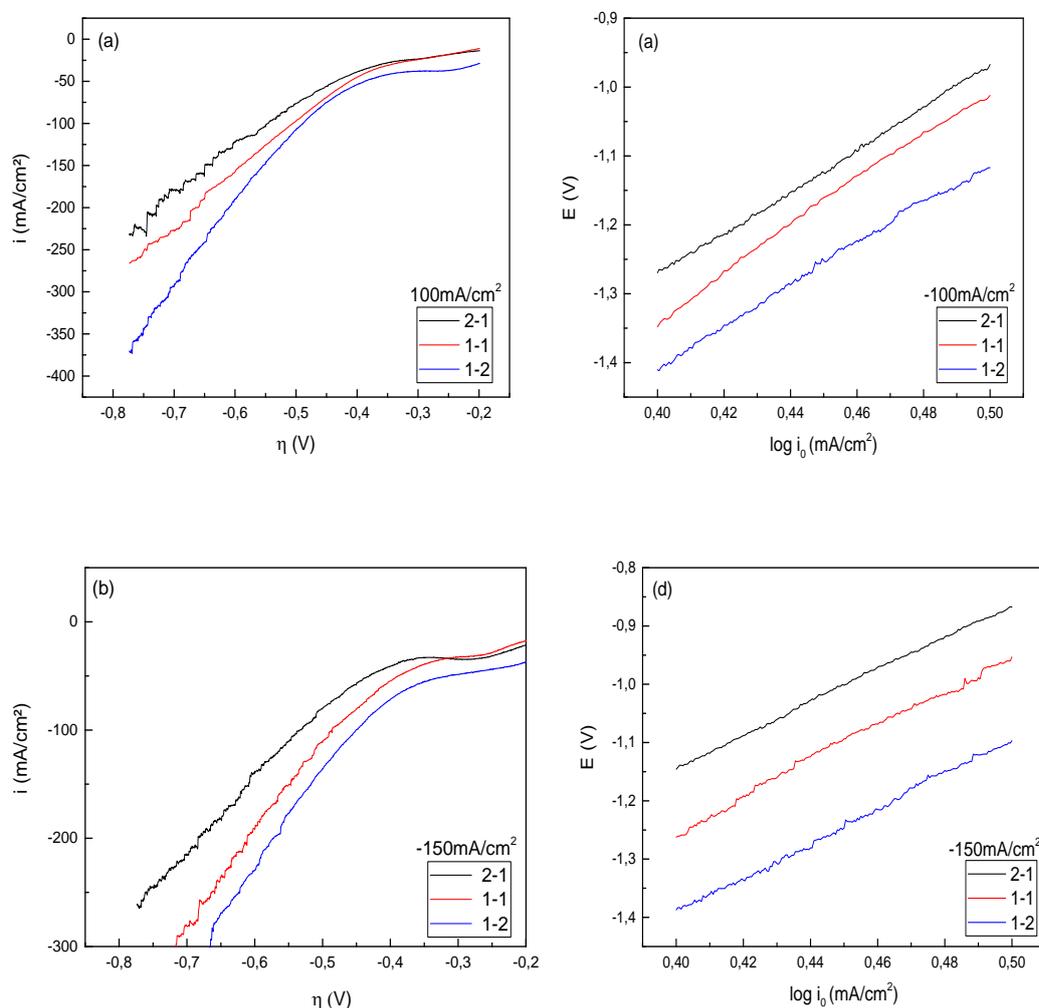


Fig.III.2. Courbes de polarisation cathodique de l'alliage Co-W élaboré à différent rapport pour une densité de courant de -100 et -150 mA/cm^2 (a) et (b) voltammogramme linéaire et (c) et (d) pente de Tafel.

La figure III.2 montre les courbes de polarisation cathodique de l'alliage Co-W sur Cu enregistrée au milieu support (KOH 1M saturé en hydrogène) avec une vitesse de variation linéaire de potentiel égal 2 mV.s^{-1} et surtension à $i = -50 \text{ mA/cm}^2$ (η_{50}) obtenus à partir de la partie linéaire des courbes de polarisation semi-logarithmiques. 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-W due à la composition des éléments (Co-W) déposée dans le dépôt.

Tableau.III.3. Représente la pente de Tafel et η_{50} dans différent rapport et courant de dépôt Co-W.

Le courant	Rapport de Co-W	La pente	Log i_0 (mA/cm ²)	η_{50} (C _m V/Ag/AgCl)
-100 (mA/cm ²)	2-1	3,04	0,818	-0,437
	1-1	3,35	0,7979	-0,410
	1-2	2,98	0,8718	-0,385
-150 (mA/cm ²)	2-1	2,80	0,80751	-0,431
	1-1	3,02	0,81476	-0,386
	1-2	2,99	0,86587	-0,318

Le rapport 1/2 a courant de dépôt -100mA/cm² possède meilleur pente avec 3 mV/dec, Il est largement admis que la HER en milieu alcalin implique la dissociation de l'eau couplée aux électrons (étape de Vollmer pour la formation d'hydrogène adsorbé) et la combinaison de l'hydrogène adsorbé en hydrogène moléculaire via l'interaction de l'atome H et de la molécule d'eau (étape de Heyrovsky), ou la combinaison de deux atomes H (étape de Tafel)³. Chaque étape peut déterminer la vitesse globale de la réaction. Selon ce modèle général, la pente de Tafel de 2,99mV/dec à 25°C indique que le processus est contrôlé par l'étape de réaction de Vollmer. Alors que si la pente de Tafel est de ~40 ou ~30mV/dec, l'étape déterminante de la vitesse serait les réactions de Heyrovsky ou de Tafel respectivement⁴. Le tableau .III.3 montre que les pentes de Tafel sont proches de 118 mV/dec, ce qui indique que l'étape de réaction de Vollmer est l'étape de contrôle du HER dans la solution alcaline dans cette étude. Les pentes de Tafel supérieures à celles prédites par la théorie sont liées à la présence d'un film d'oxyde qui joue un rôle de barrière sur les surfaces de l'électrode qui provoque une chute de potentiel supplémentaire. Les pentes de Tafel indiquent un changement mineur dans la surtension de l'électrode pour une augmentation plus importante du courant HER. En conséquence, on peut supposer que les électrodes riches en W sont caractérisées par une production d'hydrogène plus intense.

III.2.2. Détermination des énergies d'activation

L'influence de la température sur l'activité HER du revêtement a été étudiée à différentes températures, et les diagrammes de Tafel correspondants sont présentés à la figure.III.3 (a).

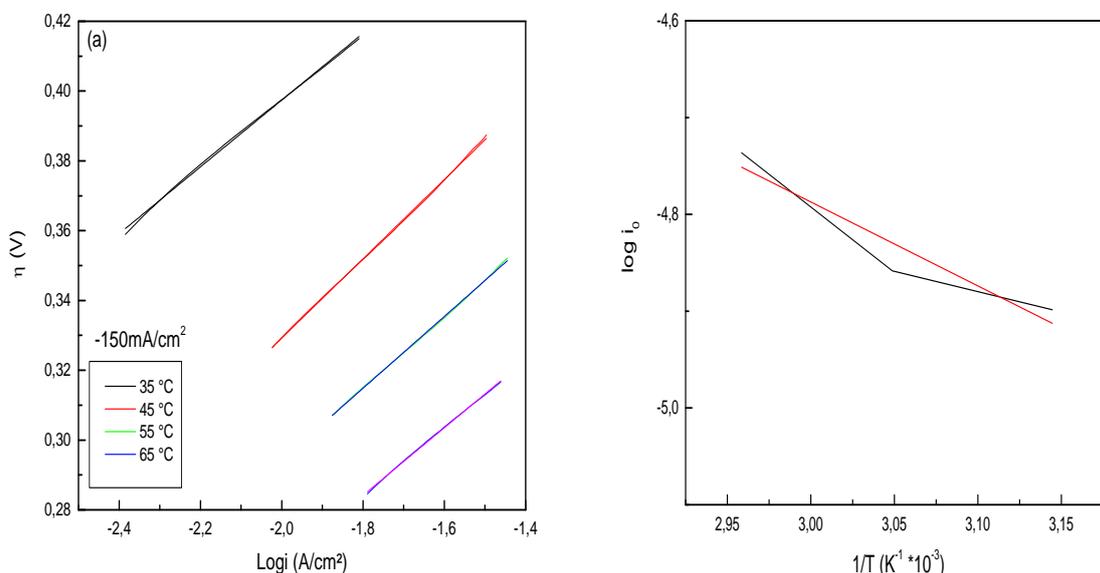


Fig.III.3. (a) pente de Tafel pour rapport 1-2 -150 mA/cm² (b) pente de Arrhenius pour rapport 1-2 -150 mA/cm²

La densité de courant d'échange apparent à différentes températures peut être calculée à partir des diagrammes de Tafel. Le tracé d'Arrhenius du revêtement 1/2 est présenté dans la figure.III.3. (b). Ce tracé montre la semi-logarithmique de la densité de courant d'échange en fonction de 1/T. L'énergie d'activation apparente (E_a) des revêtements a pu être calculée selon l'équation d'Arrhenius :

$$\log i_0 = \log A - E_a / 2.03RT \dots\dots\dots (III.1).$$

Où A : Facteur pré-exponentiel.

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

T : Température absolue (K).

E_a: Énergie d'activation ⁵.

En général, E_a de toute réaction électrochimique est considérée comme une caractéristique importante de l'électrocatalyse ⁶. D'après les valeurs de Tableau III.4 on peut constater que l'augmentation de la concentration de tungstène dans les bains de dépôt

permet d'obtenir des dépôts avec une faible énergie d'activation se qui rend ces matériaux prometteur pour son utilisation dans ce bute.

Tableau.III.4. Représente les pentes d'Arrhenius et l'énergie d'activation

Courant de dépôt	Rapport de concentration	La pente (V/dec)	L'énergie d'activation (KJ/mol)
-100(mA/cm²)	2/1	-6.03592	-115.36
	1/1	-5.11697	-97.80
	1/2	-4.53959	-86.76
-150(mA/cm²)	2/1	-6.34197	-121.21
	1/1	-5.49483	-105.02
	1/2	-5.14436	-98.32

III.2.3. Détermination de l'aire de la surface électrochimique active

Dans le but de déterminée la rugosité de surface de dépôt, La valeur de ECSA est directement liée à la capacité électrochimique de la double couche (C_{dl}). La valeur de C_{dl} peut également être obtenue en mesurant les VC dans une gamme de potentiel dans laquelle les processus faradiques ne se produisent pas. Dans cette méthode, les courbes VC sont mesurées à différentes vitesses de balayage, et ensuite on trace la courbe de densité de courant en fonction de la vitesse de balayage, la pente de la courbe basée sur l'équation suivante est égale à C_{dl} ⁷.

$$i = C_{dl} * v \dots\dots\dots (III.2).$$

Ou C_{dl} : Capacité de la double couche (F).

i: Densité de courant (mA/cm²).

v: Vitesse de balayage.

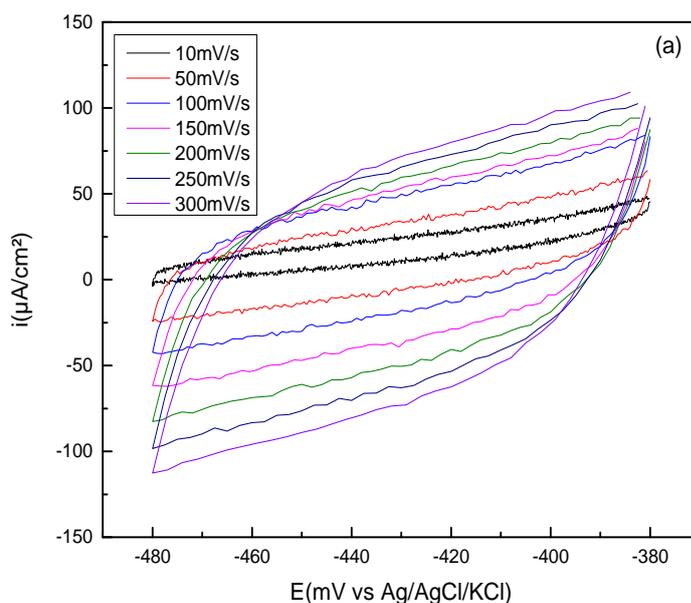


Fig.III.5. (a) les courbes de différent vitesse de balayage dans région de courant non-faradic

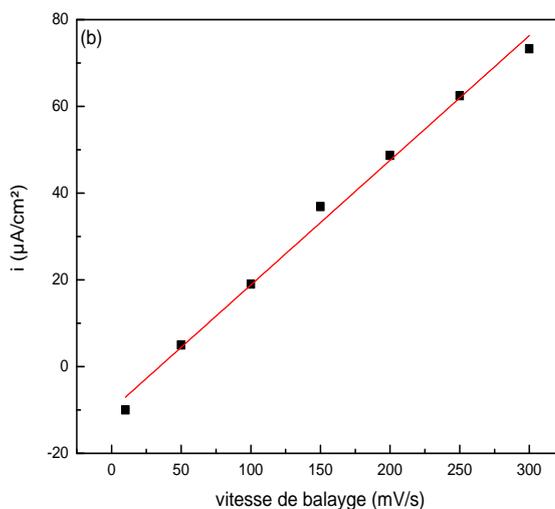


Fig.III.5 (b) la courbe de densité de courant en fonction de différent vitesse de balayage de rapport 1/2 -150mA/cm²

La valeur de l'ECSA peut être obtenue en divisant le C_{dl} obtenu par la valeur du C_{dl} d'une surface parfaitement lisse ($20 \mu F$)⁷. Les mesures de VC pour les échantillons, ainsi que les courbes i en fonction de la vitesse de balayage pour tous les échantillons, sont présentées dans tableau.III.5, On peut observer que la valeur C_{dl} de rapport [1]/ [2] à $-100mA/cm^2$ est $3,53 mF/cm^2$ avec ESCA égale à $176.5 cm^{-2}$

Tableau.III.5. valeurs de C_{dl} et ESCA pour les trois rapports de l'alliage Co-W

Courant de dépôt	Rapport [Co]/ [W]	C_{dl} (mF/cm ²)	S_a (cm ⁻²)
-100mA	[2]/ [1]	2.87	143.5
	[1]/ [1]	2.68	134
	[1]/ [2]	3.53	176.5
-150mA	[2]/ [1]	2.55	127.5
	[1]/ [1]	2.52	126
	[1]/ [2]	3.28	164

Références Bibliographiques

- ¹ Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, électrochimie ; principes, méthodes et applications; MASSON; 1983
- ² L. Elias, K. Scott, A.C. Hegde, J. Mater. Eng. Perform. 24 (2015) 4182.
- ³ T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Sci. Rep. 5 (2015) 13801.
- ⁴ J. Jaksic, M. Vojnovic, N. Krstajic , Electrochim. Acta 45 (2000) 4151.
- ⁵ M.P.M. Kaninski, M.M. Seović, S.M. Miulović, D.L. Žugić, G.S. Tasić, Đ.P. Šaponjić, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013)1758-1764
- ⁶ L. Zhu, Q. Cai, F. Liao, M. Sheng, B. Wu, M. Shao, Electrochemistry Communications, 52 (2015) 29-33
- ⁷ CC. Crory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, J Am Chem Soc 135 (2013) 16977e87.

Conclusion

Conclusion

Au cours de cette étude, de l'électrodéposition de Co-W ont été élaborées par voie électrochimique en présence de tungstène avec différentes concentrations et à deux densités de courant appliquées -100 mA/cm^2 et -150 mA/cm^2 . L'ensemble des dépôts ont été caractérisés d'un point de vue morphologique et élémentaire par les techniques usuelles en science des matériaux.

L'analyse morphologique montre que l'augmentation de concentration de tungstène des bains de dépôts permet de réduire le craquage des dépôts.

L'analyse élémentaire la teneur des dépôts en W est faible à cause de la densité du courant appliqué.

Les dépôts Co-W présentent des propriétés électrocatalytiques intéressantes en effet le dépôt élaboré à partir de rapport [1]/ [2] présente une faible pente de Tafel ce qui signifie que l'étape déterminante dans le processus de HER est l'étape de Volmer. L'analyse EIS a révélé que la réaction HER se produit à une vitesse importante pour le rapport de [1]/ [2].

Comme conséquence à sa faible énergie d'activation est une grande surface électrochimique Active ECSA.

Ces caractéristiques rendent ces matériaux prometteurs pour d'éventuelles utilisations dans la génération de gaz d'hydrogène pour la production de l'énergie propre.

Résumé :

Nous avons étudié dans ce travail le revêtement d'alliage Cobalt-tungstène (Co-W) sur le substrat de cuivre par voie électrochimique. Les expériences se sont concentrées sur l'élucidation de l'effet de la concentration de bain et la densité de courant de dépôt sur les caractéristiques morphologiques élémentaires et catalytiques. Le comportement à la réaction de dégagement d'hydrogène a été étudié par un test de Voltamétrie linéaire et de Voltamétrie cyclique. A partir des résultats expérimentaux obtenus le rapport 1/2 (-100mA/cm²) possède moins de potentiel de dégagement d'hydrogène a une valeur -0.48 v a (êta 50).

L'énergie d'activation est d'une valeur minimale qui est de -86.76kJ/mol, quant à la surface électrochimique active, il possède la plus grande valeur qui est de 176.5 cm⁻².

Mots clés : alliage, électrodéposition, Co-W, énergie d'activation, MEB et XRF.

Abstract:

In this work we studied the coating of cobalt-tungsten (Co-W) alloy on copper substrate by electrochemical way. The experiments focused on the elucidation of the effect of bath concentration and deposition current density on the obtained elemental and catalytic morphologic characteristics. The hydrogen release reaction behavior was studied by linear and cyclic voltammeter test. From the obtained experimental results the ratio 1/2 (-100mA/cm²) has less hydrogen release potential with a value -0.48 v a (eta 50).

The activation energy has a minimum value of -86.76kJ/mol, and the electrochemical active surface has the highest value of 176.5 cm⁻².

Key words: alloy, electrodeposition, Co-W, activation energy, SEM and XRF.

ملخص :

درسنا في هذا العمل طلاء سبيكة كوبالت- تنجستن (Co-W) على ركيزة نحاسية بالطريقة الكهروكيميائية. ركزت التجارب على توضيح تأثير تركيز الحمام وكثافة الترسيب الحالية على الخصائص التشكيلية الأولية والحفازة التي تم الحصول عليها. تمت دراسة سلوك تفاعل إطلاق الهيدروجين بواسطة اختبار قياس الجهد الخطي والدوري. تبلغ قيمة طاقة التنشيط الدنيا 86.76 kJ / mol ، والسطح النشط الكهروكيميائي أعلى قيمة تبلغ 176.5 سم⁻². الكلمات المفتاحية: سبيكة ، ترسيب كهربائي ، كوبالت- تنجستن ، طاقة التنشيط ، SEM و XRF.