

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Ferhat ABBAS- Setif1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté par

ASSELI Rabah

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Electrochimique

THEME

**Synthèse par voie électrolytique et caractérisation
d'alliages NiW. Comportement électrochimique
en milieu alcalin concentré**

Soutenu publiquement le **06 / 11 / 2014**

Devant la commission d'examen :

Pr. A. Zouaoui	Professeur	UFA-Sétif1	Président
Dr. M. Benaïcha	Maitre de Conférences	UFA-Sétif1	Rapporteur
Pr. D. Abdi	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur
Dr. A. Dakhouche	Maitre de Conférences	U- M'sila	Examineur

*« Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés, on chauffera et on se chauffera avec de l'eau...
L'eau est le charbon de l'avenir ! »*

Jules Verne - *L'Île mystérieuse* *, 1874

* <http://bibliotheq.net/jules-verne/l-ile-mysterieuse/page-198.html>

Avant-propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES) à l'université Setif1.

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout Puissant, Clément et Miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

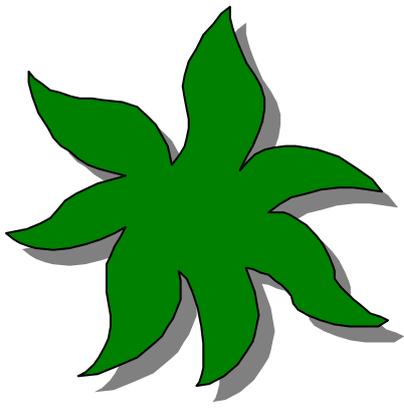
Ma reconnaissance va particulièrement à mon encadreur Dr. M. Benaïcha pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Messieurs Pr. A. Zouaoui d'avoir accepté de présider le jury, à Pr. A. Dakhouche et à Pr. A. Abdi pour m'avoir accordé l'honneur de lire mon mémoire et faire partie du jury.

Les secrets de l'électrochimie que Professeur Abdi m'a inculqués lors de mes études d'ingénieur et particulièrement en encadrant mes travaux de fin d'études sont pour beaucoup dans mon attachement actuel à cette « science » ! Qu'elle trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus tendres à mes parents, à ma chère épouse et à mes enfants pour avoir supporté mon absence durant mes longs déplacements !

Rabah ASSELI



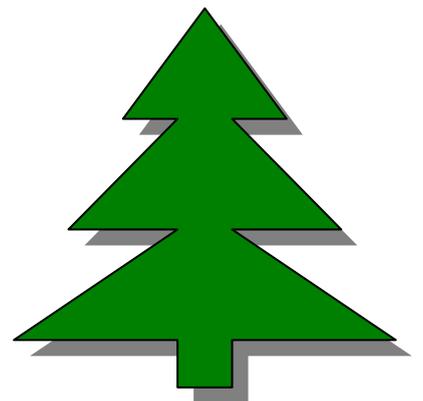
Dédicaces

À mes chers parents.

À toute ma famille.

À tous ceux qui m'ont soutenu .

Rabah



SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
I.1. L'hydrogène et le nouveau monde énergétique	3
I. 2. Méthodes de production d'hydrogène	4
I.2. 1. Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures.....	4
a) Production d'hydrogène par vaporeformage.....	5
b) Oxydation partielle catalytique.....	5
c) Reformage auto-therme.....	6
I.2. 2. Production d'hydrogène par décomposition thermochimiques.....	6
I.2. 3. Production à partir du charbon.....	7
I.2. 4. Production à partir du nucléaire	8
I.2. 5. Procédés biologiques	8
I.2. 6. Procédés photo-électrochimiques.....	8
I.2. 7. Electrolyse de l'eau.....	9
I. 3. L'électrolyse de l'eau	9
I.3.1. Principe général.....	9
I.3.2. Tension de cellule.....	10
I.3.3. Analogie d'un circuit électrique d'une cellule d'électrolyse.....	11
a) Résistance électrique.....	11
b) Transport- résistances relative.....	11
c) Résistances des réactions électrochimiques.....	11
d) Effet de la température et la pression sur la tension d'électrolyse.....	13
I. 4. Les différentes technologies d'électrolyseurs.....	13
I.4.1. Structures monopolaire et bipolaire	13
I.4.2. Electrolyseurs alcalins.....	16
I.4.3. Electrolyseurs PEM.....	16
I.4.4. Electrolyseurs à haute température.....	18
I. 5. Matériaux d'électrode pour électrolyseurs	19
I.5.1. Mécanisme d'évolution de l'hydrogène.....	20
I.5.2. Etat de l'art sur les matériaux d'électrode et choix du sujet.....	22
I. 6. Synthèse des alliages métalliques par voie électrochimique.....	23
I.6.1. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday.....	23
I.6.2. Nucléation et croissance des dépôts électrochimiques.....	26
I.6.3. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages.....	31
I.6.4. Méthodes de rapprochement des potentiels de libération des divers métaux différents.....	32

I.7. Electrodeposition du Nickel et de ses alliages binaires.....	34
I.7.1. Electrodeposition du Nickel.....	34
I.7.2. Electrodeposition des alliages de nickel.....	35
I.7.3. Electrodeposition de l'alliage Ni-W.....	38
II. Méthodes et Conditions expérimentales.....	41
II.1. Conditions expérimentales.....	41
II. 1.1. Electrodes	41
II. 1.2. Cellule électrochimique.....	42
II.1.3. Appareillage et montage électrochimique.....	42
II.1.4. Bain d'électrodeposition de Nickel	42
II.1.5. Bain d'électrodeposition d'alliage Nickel-tungstène.....	43
II.2. Techniques électrochimiques de synthèse et de caractérisation des dépôts	
II. 2.1.. Voltaampérométrie cyclique.....	43
II.2.2. Chronoampérométrie	45
II.2.3. Equations de Tafel.....	46
II.2.4.. Chronocoulométrie.....	47
II. 2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	49
II.4. Techniques de caractérisation structurale, et morphologique.....	53
II.4.1. Diffraction de rayons X (XRD)	53
II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
II.4.3. La microanalyse X (EDX).....	56
III . Synthèse et caractérisation :	57
Partie A: Elaboration des dépôts à base de nickel.....	57
III.1. Eude électrochimique.....	57
III.1.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	57
III.1.1.2. Electrolyte support.....	57
III.1.1.2. Voltampérogrammes du système Ni/Ni ²⁺	58
a) Effet de la vitesse de balayage.....	60
b) Effet de pH.	60
c) Effet de la température.....	61
III.1.1.3. Voltampérogrammes du système Ni-W	65
a) Effet de la vitesse de balayage.....	68
b) Effet de pH.	71
c) Effet de la température.....	72

III.1.2. Etude par chronoampérométrie.....	74
III.1.2.1. Nucléation et croissance de Ni sur le platine.....	75
III.1.2.2. Nucléation et croissance de l'alliage Ni-W sur le platine.....	77
III.1.2. 3. Effet de pH sur la nucléation des Ni-W	79
III.1.2. 4. Effet de la température sur la nucléation des Ni-W	79
III.1.3. Dépôt en mode potentiostatique	83
III.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts de Ni et Ni-W sur le substrat de cuivre.....	83
III.2.1. Morphologique et composition par MEB et EDX des dépôts de Ni et Ni-W sur un substrat de cuivre	83
III.2.2. Caractérisation structurale par RDX des dépôts sur substrat de cuivre.....	90
Partie B: Essai de corrosion par spectroscopie d'impédance des électrodes préparés (Ni-W) dans un milieu Na Cl (5%).....	92
Partie C: Etude l'activité électrocatalytique en milieu KOH (25%).....	95
III.3.1. Courbes de polarisation cathodique	95
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
Conclusion générale et perspectives	
Références Bibliographiques	

Introduction générale

L'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui essentiellement basé sur l'utilisation des ressources fossiles et nucléaire. De telles sources d'énergie, en plus du fait qu'elles soient épuisables dans un horizon relativement proche au rythme des consommations actuelles [01], elles pourraient causer de sérieux préjudices à notre environnement. Les pollutions atmosphériques et l'effet de serre, mis en cause dans le réchauffement climatique, associés aux retombées radioactives liées au nucléaire sont des conséquences à haut risque pour l'humanité. Le développement des énergies renouvelables doit donc être mené sans perte de temps.

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.

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. 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.

Minimiser le prix par diminution de la tension aux bornes de l'électrolyseur ($U = E_{th} + |\eta_c| + |\eta_a| + IR$) permet de contribuer à l'amoindrissement du coût de production. La chute ohmique peut-être contrôlée par l'utilisation d'un bain de bonne conductivité mais les surtensions sont étroitement liées à la nature des électrodes.

La diminution de la partie ($\eta_a - \eta_c$) de la tension globale aux bornes de l'électrolyseur peut être obtenue par un choix judicieux des matériaux d'électrode dans l'électrolyte envisagé.

A l'heure actuelle, les dispositifs technologiques utilisés pour produire de l'hydrogène renferment des métaux nobles comme le platine. La rareté et le coût de ce métal sont des freins au développement de la filière hydrogène sur le long terme. Il s'en suit la nécessité de développer de nouveaux matériaux disponibles, moins chers et ayant une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER). Parmi les

matériaux candidats à être utilisés à l'échelle industrielle de l'hydrogène, figurent les alliages de nickel [02].

Dans le cadre du présent travail, nous avons utilisé la méthode électrochimique en solution pour d'abord synthétiser l'alliage nickel-tungstène (Ni-W) puis l'utiliser comme matériau d'électrode dans l'obtention de l'hydrogène par électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par différentes techniques: voltaampérométrie cyclique, méthode de Tafel, chrono-ampérométrie, microscopie électronique (MEB), microanalyse (EDX) etc....

Le premier chapitre présente dans sa première partie, les concepts de base sur les différents procédés de production de l'hydrogène en général, en détaillant particulièrement la technique électrochimique. Dans la seconde partie, nous traitons l'état de l'art sur les matériaux d'électrode utilisés dans l'électrolyse en milieu alcalin et du choix de la déposition de l'alliage nickel-tungstène (NiW) à cet effet. Les fondements théoriques de la synthèse des alliages métalliques par voie électrochimique puis l'électrodéposition du nickel et de ses alliages seront étalés à la fin de ce chapitre.

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.

Le dernier chapitre est également divisé en deux parties : dans la première, on a décrit les principaux résultats de l'électrodéposition des couches fonctionnelles Ni et NiW et leur caractérisation par différentes méthodes électrochimiques et physiques. La seconde est réservée à l'étude des propriétés anticorrosives et électro-catalytiques des dépôts synthétisés.

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 en milieu alcalin à basses températures.

Chapitre I

I.1. L'hydrogène et le nouveau monde énergétique

La découverte de l'hydrogène est attribuée à Turquet DE MAYERNE qui en 1650 obtint, en faisant réagir un morceau de fer avec e l'acide sulfurique, un gaz, nommé à l'époque « de l'air inflammable » puis reconnu par la suite comme « substance». Il a fallu attendre jusqu'à 1783 pour qu'Antoine Laurent LAVOISIER découvre que « l'air inflammable » réagit avec l'oxygène pour former l'eau et qu'il soit baptisé alors Hydrogène (du grec –formeur d'eau) [03] et classé comme élément chimique à part entière !

L'importance fut accordée à ce gaz dès le début du XX^{ème} siècle avec le développement des différentes industries chimiques et agroalimentaires, particulièrement avec la découverte des procédés d'hydrogénation par Paul SABATIER en 1897 [04] et du procédé Fischer-Tropsch en 1923, faisant intervenir la catalyse de monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbures [05] mais ce n'est que vers la fin du siècle précédent que la plus grande impulsion a été donnée à la production de ce gaz, notamment avec les chocs pétroliers des années 70 [06], les accidents répétées du nucléaire [07] et plus récemment la mise sur le marché de piles à combustibles et de véhicules hybrides consommant de l'hydrogène [08, 09]

Actuellement, la production de l'hydrogène à l'échelle industrielle est essentiellement effectuée à partir de reformage catalytique d'hydrocarbures (principalement gaz naturel). La proportion produite par électrolyse de l'eau est passée de 1 % en 2001 [10] à 5 % en 2013 [11]. Cette proportion devra croître encore avec l'épuisement attendu des ressources fossiles, et le développement technologique dans le domaine des énergies renouvelable. L'électrolyse alcaline est donc un procédé très prometteur pour la synthèse de l'hydrogène de grande pureté. La figure I.1 illustre les prévisions de l'agence internationale de l'énergie (IEA) quant à l'évolution des différents procédés dans les années à venir [12]. Il est clair que l'électrolyse en utilisant des sources d'énergie renouvelable (solaire par exemple) à côté du nucléaire (quoique l'opposition des populations quant à l'utilisation de ce dernier est de plus en plus pressente) sera dans une quinzaine d'années, la source favorite dans la production de l'hydrogène dans le nouveau monde énergétique.

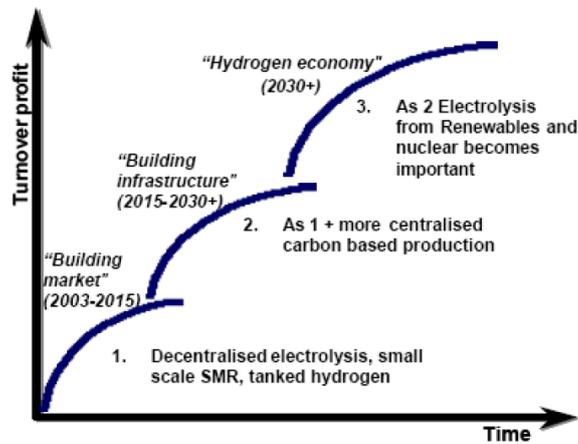


Figure I.1. La production de l'hydrogène : Des perspectives à long terme [12]

Ce chapitre a pour objet de détailler les principaux procédés de production de l'hydrogène en général et celui par électrolyse en particulier. Le survol de l'état de l'art sur les derniers développements dans ce domaine, nous a permis de positionner le problème à étudier en choisissant l'alliage NiW comme matériau d'électrode. L'introduction du procédé électrochimique dans la préparation de tels matériaux pour ses nombreux avantages par rapport à d'autres techniques (PVD, fonderie...), notamment la simplicité de sa mise en œuvre et son aspect économique avantageux.

I. 2. Méthodes de production d'hydrogène

A l'heure actuelle, la synthèse de l'hydrogène provient de 96% environ des hydrocarbures [13] Néanmoins, d'autres technologies sont en voie de développement. Le choix du procédé se fait en fonction des nombreux paramètres: type d'énergie utilisée, sa disponibilité, la pureté du produit, etc.

I.2. 1. Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont avantageux dans la synthèse de l'hydrogène pour leur disponibilité, leur prix et leur intégration dans différentes industries de raffinage et de pétrochimie.

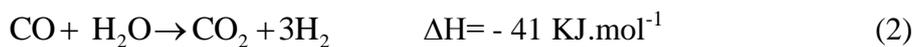
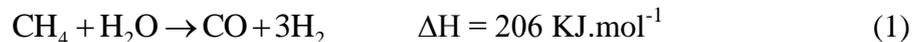
Les technologies existantes pour filière sont aujourd'hui [13]:

- Le vapo-reformage d'hydrocarbures légers.
- L'oxydation partielle d'hydrocarbures .
- Production par reformage autotherme.

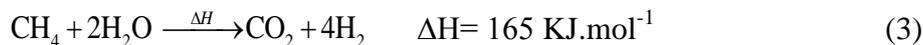
a) Production d'hydrogène par vaporeformage:

Le gaz naturel est la source la plus propre des hydrocarbures (il est composé en majorité en méthane) dans la synthèse de l'hydrogène. Le procédé de vaporeformage du gaz naturel se fait en trois étapes:

En premier, le méthane est prétraité (débarrassé des impuretés telles que les sulfures), ensuite introduit avec la vapeur d'eau dans la réacteur catalytique (nickel et alliages nickel-fer), à haute température (700°C-900°C) et pression (15-30 atm) pour former un mélange de l'hydrogène et de monoxyde de carbone (réaction 1). Dans la deuxième étape, après un refroidissement, une réaction Shift dans laquelle le monoxyde formé précédemment réagit encore avec la vapeur d'eau pour produire du dioxyde de carbone et de l'hydrogène (réaction 2).



La réaction globale peut être écrite ainsi:

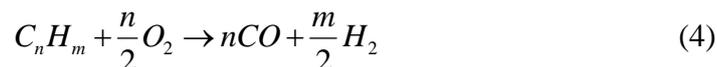


Globalement, le bilan des deux réactions est endothermique. Le mélange gazeux à la sortie de réacteur est approximativement composé de 70% hydrogène, 25% CO₂, 4% méthane et moins de 1% de CO. La troisième étape consiste à séparer ces gaz. Le procédé industriel le plus utilisé c'est l'adsorption du CO₂ sur charbon actif, permettent d'obtenir de l'hydrogène pur à 99.99% environ [13].

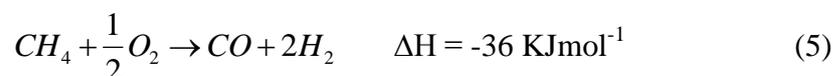
b) Oxydation partielle catalytique

L'oxydation partielle consiste à produire de l'hydrogène à partir du méthane du gaz naturel qu'on fait réagir avec de l'oxygène. Cette réaction s'effectue à de hautes températures (1300 à 1400 °C) et à des pressions plus ou moins importantes (20 à 90 bar) :

Equation générale de l'oxydation partielle :



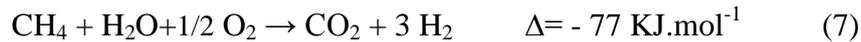
Equation avec le méthane :



La réaction conduit à la formation du monoxyde de carbone, ce qui nécessite, tout comme dans la production d'hydrogène par vaporeformage, une phase de décarbonatation (« Water Gas Shift ») :



Le bilan donne une réaction globale exothermique:



Et en fin, on procède à la purification de l'hydrogène produit.

Ce type de réaction pourrait s'avérer très intéressant dans l'optique de la production d'hydrogène embarquée sur les véhicules automobiles fonctionnant grâce à des piles à combustible.

c) Reformage autotherme

Le procédé autotherme de reformage autothermique est probablement la plus intéressante des prochaines évolutions des procédés de production d'hydrogène à partir des hydrocarbures son principal atout est de compenser (dans un même réacteur à lit fixe) les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle [14].

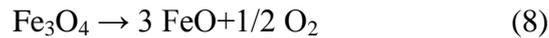
I.2. 2. Production d'hydrogène par décomposition thermochimiques

Dans cette technique, une source thermique est utilisée pour obtenir la décomposition de l'eau par étapes. Des substances chimiques sont introduites, à travers une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre elles, puis de dissociations, pour arriver à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales [15].

Cette méthode est difficilement contrôlable et les risques d'explosion sont très importants. A haute température et en fonction de la pression, l'eau se décompose en hydrogène et oxygène. Le but de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe (un procédé difficilement contrôlable, nécessitant une très haute température (1500 C°).

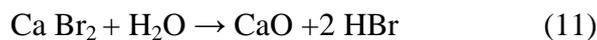
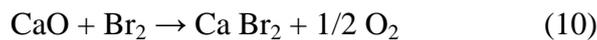
Rappelons que l'hydrogène a été découvert par Lavoisier par la réaction d'oxydation du fer par l'eau à haute température [16]. Ce procédé fut longtemps employé dans l'industrie avant la généralisation du reforming catalytique. Le cycle de l'oxyde ferrique à deux niveaux proposé par le scientifique japonais Nakamura [17] reprend ce principe en utilisant une source

solaire pour le chauffage. Dans une première étape, une forme d'oxyde ferrique appelée magnétite (Fe_3O_4) est placée dans le foyer d'un concentrateur solaire placé dans une région très ensoleillée de la terre. A une température d'environ 200 C° , la magnétite se transforme en une autre forme d'oxyde ferreux nommé wustite (FeO) (réduction). Dans une deuxième étape sans l'apport solaire, on fait réagir FeO avec de l'eau, ce qui libère de l'hydrogène et transforme le wustite en magnétite:

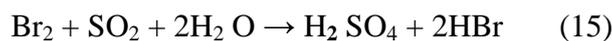
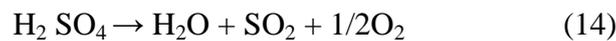


La première réaction est endothermique et nécessite des températures de plus de 1600K . La seconde consiste en l'oxydation de l'eau (étape d'hydrolyse), légèrement exothermique et spontanée aux environs de 1200K [18].

D'autres cycles thermochimiques sont également utilisés, plus compliqués:



Un autre cycle utilisant l'acide sulfurique peut être décrit comme suit:

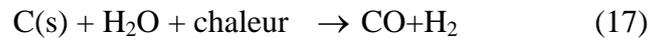


L'inconvénient principal de ces procédés est leur toxicité et les déchets produits nécessitent des traitements adéquats pour préserver l'environnement. La réaction de recombinaison à haute température limite également le rendement et la séparation de l'hydrogène de l'oxygène pour éviter la recombinaison est un véritable défi technologique [19].

I.2. 3. Production à partir du charbon

La production d'hydrogène à partir du charbon est plus complexe que la production de l'hydrogène du gaz naturel. Le coût de l'hydrogène résultant est également plus haut, mais puisque le charbon est abondant dans beaucoup des régions du monde et sera employé probablement comme source d'énergie de réserve et il est intéressant d'explorer le

développement des technologies propres pour son usage [20]. Une réaction typique pour le processus est donnée dans l'équation (17) :



Tout comme dans le vaporeformage et l'oxydation partielle, il est indispensable de reconvertir le monoxyde de carbone en dioxyde, puis l'adsorption du CO₂ produit sur charbon actif.

I.2. 4. Production à partir du nucléaire

Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération. Non seulement ils sont plus sûrs que les réacteurs classiques et permettent une consommation moindre de combustible nucléaire et une production plus faible de déchets mais également, ils servent à la production de l'électricité et de l'hydrogène gazeux. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 % [21]. Un autre avantage du nucléaire, c'est l'utilisation de la chaleur dégagée par les réacteurs pour produire de l'hydrogène par thermochimie.

I.2. 5. Procédés biologiques

Un grand nombre de micro-organismes décomposent la matière en CO₂ et H₂. La plupart de l'hydrogène produit par voie biologique dans la biosphère est issue de procédés de fermentation microbiologique.

Les principales méthodes biologiques de production d'hydrogène sont [10] :

1. la biophotolyse de l'eau par des algues ou des cyanobactéries ;
2. la décomposition de composés organiques par des bactéries photosynthétiques ;
3. la dégradation de composés organiques par fermentation en présence de bactéries ;
4. un procédé hybride utilisant les deux dernières méthodes.

I.2. 6. Procédés photo-électrochimiques

L'hydrogène gazeux peut-être synthétisé par électrolyse couplé à un module photovoltaïque. Des recherches récentes tentent de jumeler ces deux techniques (collecte du courant issu du solaire et l'utiliser en électrolyse) et d'utiliser l'énergie photonique de la radiation solaire pour la décomposition directe de l'eau sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire. C'est le cas notamment avec des photocatalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane TiO₂ [22]. Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photocatalyseurs. En effet, le rendement de la réaction est

conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbé par le dioxyde de titane. Le rendement de procédé photo-électrochimique est d'environ 12.4 % par rapport au rayonnement solaire incident [19]. Des recherches sont en cours afin de développer des semi-conducteurs plus performants.

Comme il existe d'autres méthodes qui reposent sur les énergies renouvelables telles que l'énergie éolienne, l'hydraulique, la géothermie, l'énergie des vagues etc.

I.2.7. Electrolyse de l'eau

Bien que l'électrolyse de l'eau est l'une des méthodes les plus simples pour la production d'hydrogène et qu'elle soit connue depuis environ 200 ans [23, 24], sa part dans la production totale d'hydrogène est encore faible [11].

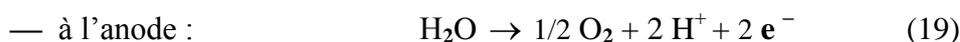
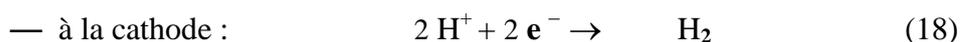
I. 3. L'électrolyse de l'eau

A l'échelle industrielle, deux procédés ayant le plus grand intérêt et caractérisées la non-émission de gaz à effet de serre, sont l'électrolyse utilisant une source d'électricité renouvelable (solaire, éolienne, hydraulique...) et l'électrolyse à haute température à travers le nucléaire. Pour que cette technique soit compétitive, il est impératif de réduire la consommation d'énergie, le coût et l'entretien des électrolyseurs et d'augmenter leur rendement.

I.3.1. Principe général

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène gazeux. Elle est effectuée par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes séparées par une membrane et immergées dans un électrolyte liquide ou solide [25].

- En solution acide, on admet généralement que la décomposition de l'eau s'effectue suivant les réactions :

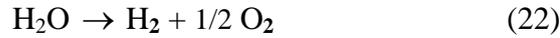


- En solution alcaline, par contre, les ions OH^- prédominent et le phénomène est habituellement exprimé par :





Dans les deux cas, la réaction globale s'écrit :



avec $\Delta H = 285 \text{ KJ/mol H}_2\text{O}$ enthalpie de dissociation de l'eau.

I.3.2. Tension de cellule

L'équation de Nernst exprime la tension de décomposition

Réversible sous la forme:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (I.1)$$

Avec :

R constante molaire des gaz ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T (K) température thermodynamique,

F constante de Faraday ($= 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

E_0 (V) tension de décomposition réversible dans les conditions normales,

$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P$ (Pa) pression de service de l'électrolyseur,

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ activité de la solution,

D'où cette tension de décomposition réversible s'établit à 1,229 V dans les conditions normales. À température ambiante (20 C°), on a:

$$E_{rev} = 1.233 + 0.043 \log P \quad (I.2)$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décomposition réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes lorsque la pression augmente.

La tension thermo-neutre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par :

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{2F} = 1.48 \text{ V} (\text{à } 298 \text{ K}) \quad (I.3)$$

Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition réversible. Cette

diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut en général, constater un gain de 2 à 5 mV/C°.

On constate que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur:

$E_{rev} < U < E_{th}$: un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.

$U > E_{th}$: la chaleur est alors produite par la réaction [26].

Pratiquement, la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. La Fig I-2 présente de manière schématique l'ensemble de ces irréversibilités.

La tension pratique d'un électrolyseur est présentée de la manière suivante [28]:

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 I \quad (I.4)$$

Avec:

E_{rev} : tension réversible (V) ;

η_c : surtension cathodique (V) ;

η_a : surtension anodique (V) ;

R_0 : résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte (Ω) ;

I : intensité de cellules (A).

I.3.3. Analogie d'un circuit électrique d'une cellule d'électrolyse

Les résistances dans les systèmes d'électrolyse sont classées en trois catégories (Figure I.3):

a) Résistance électrique:

Les résistances électriques sont calculées par loi d'ohm

$R = U/I$ où I est le courant U est le voltage appliqué dans le circuit, on peut la calculer à partir l'équation: $R = L/K.S$, où L , K et S sont la longueur, la conductivité spécifique et la section de conducteur respectivement.

b) Transport- résistances relative

Il y'a des résistances physiques dans le procès d'électrolyse tels que les bulles des gaz d' O_2 et l' H_2 existants dans l'électrolyte qui couvrent les surfaces d'électrode, résistances de transfert ioniques et de la membrane (R_{O_2} , R_{H_2} , R_{ions} , $R_{membrane}$), les résistances électrique de bain et résistances de transport a par conséquence d'une perte d'énergie est aussi définie comme une chute ohmique.

c) Résistances des réactions électrochimiques

Les résistances de réaction sont dues à surtensions nécessaires pour vaincre les énergies d'activation de formation l'hydrogène et l'oxygène sur la surface de cathode et l'anode qui déterminent les cinétiques des réactions électrochimiques (R_{anode} , $R_{cathode}$). Il en résulte la nécessité de minimiser ces résistances pour améliorer l'efficacité de l'électrolyseur.

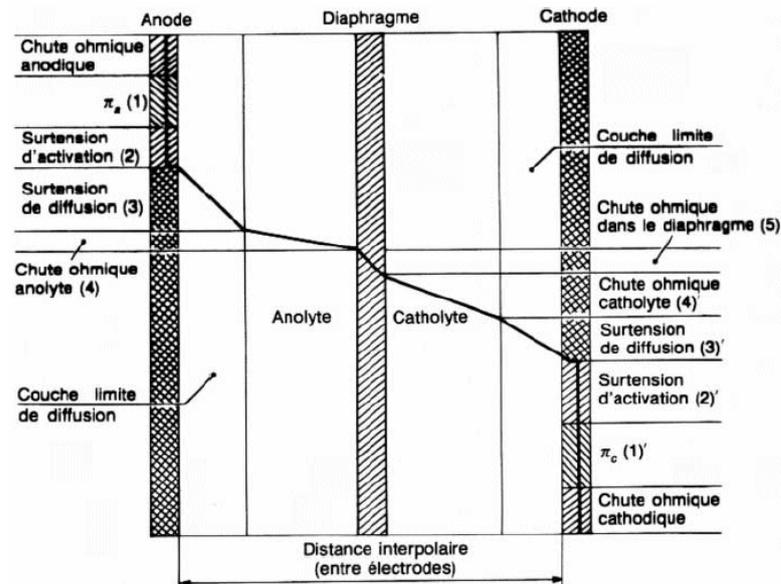


Figure I.2 : Composantes principales de la tension d'électrolyse [27].

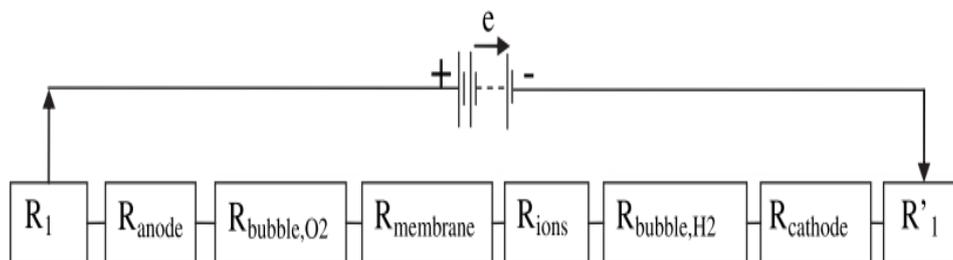


Figure I.3 : Circuit électrique équivalent des résistances dans un système d'électrolyse de l'eau [29].

I.3.4. Effet de la température et la pression sur la tension d'électrolyse

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

En outre, les réactions comme l'oxydation de l'eau en oxygène nécessitant d'être catalysées en raison de leur forte irréversibilité sont de même favorisées par un accroissement de la température. L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

Bien que pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de la pression tende à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique, en pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur. Pour la technologie dite « zéro gap » (plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression dans une large gamme. Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bars. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, très énergétivore, pour conditionner les gaz produits à 200 bars. En revanche, pour les électrolyseurs à diaphragme, à haute pression, la taille des bulles de gaz produites fait chuter la résistance de l'électrolyte et donc la tension d'électrolyse [10].

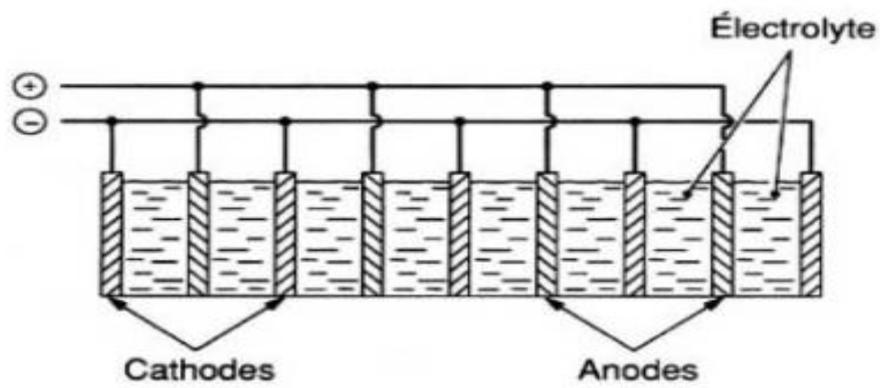
I. 4. Les différentes technologies d'électrolyseurs

I.4.1. Structures monopolaire et bipolaire

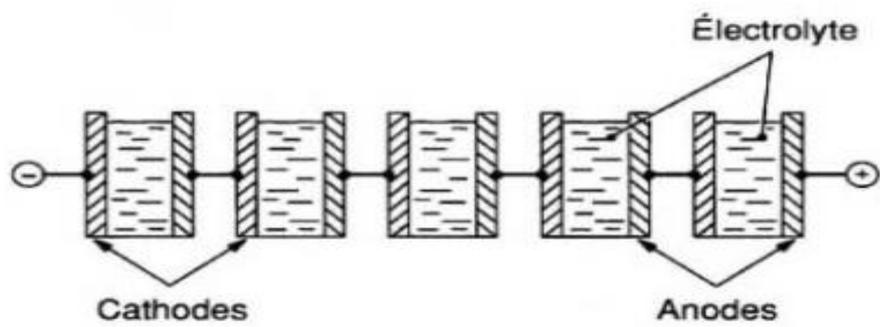
Les premiers appareils d'électrolyse disposaient d'électrodes monopolaires (Figure I.4) : chaque anode est connectée au pôle plus, chaque cathode au pôle moins. Cette disposition conduit à utiliser des transfo-redresseurs fonctionnant sous basse tension et forte intensité, de coût onéreux et engendrant des chutes ohmiques de contact importantes. Une première amélioration consiste à mettre en série des cuves d'électrolyse, mais la liaison de cuve à cuve nécessite toujours des conducteurs de forte section.

Le perfectionnement ultime est obtenu grâce aux électrodes bipolaires (Figure I-5) : une cellule d'électrolyse est définie par deux électrodes se faisant face et constituant les

fonds. Chaque électrode est cathode sur une face et anode sur l'autre face. Les liaisons externes de cuve à cuve sont supprimées, la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode à travers de son épaisseur : la chute ohmique devient minimale. Cette conception se retrouve aujourd'hui sur tous les appareils industriels, à l'exception de ceux de Noranda (Canada) qui semble attaché à la structure monopolaire héritée de Cominco. Cette conception introduit cependant une difficulté : l'électrode présente une face en milieu oxydant (l'anode) et une face en milieu réducteur (la cathode). En milieu basique, le choix du matériau d'électrode devient alors fort limité. Jusqu'à 90 C°, l'acier doux muni d'un nickelage soigné du côté anodique convient parfaitement ; au-delà, les nickelages ne présentent pas une durée de vie suffisante, il devient nécessaire de faire appel au nickel massif.

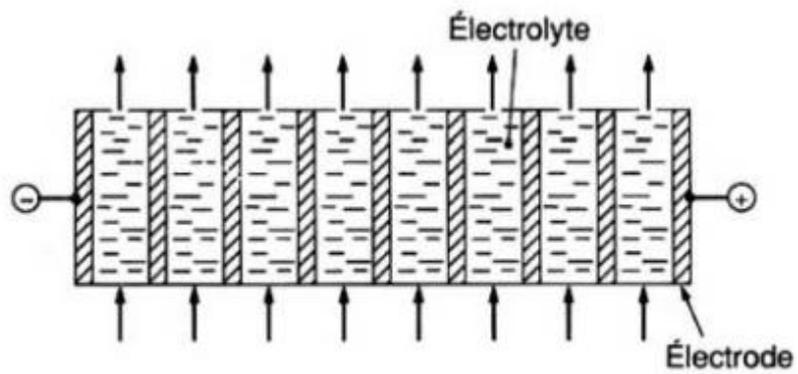


a) montage en parallèle



b) montage en série

Figure I.4 : Électrolyseur à électrodes monopolaires [26].



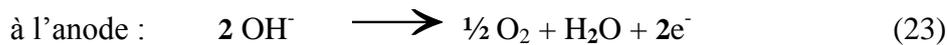
Les flèches verticales symbolisent la circulation de l'électrolyte.

Figure I.5 : Électrolyseur à électrodes bipolaires [26].

I.4.2. Electrolyseurs alcalins

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle.

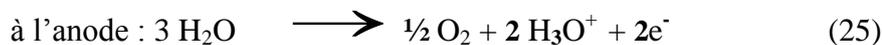
Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH^-) et potassium (K^+). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous:



La figure (I.6.) ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline ;

I.4.3. Electrolyseurs PEM

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est basé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La caractéristique principale de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous :



Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

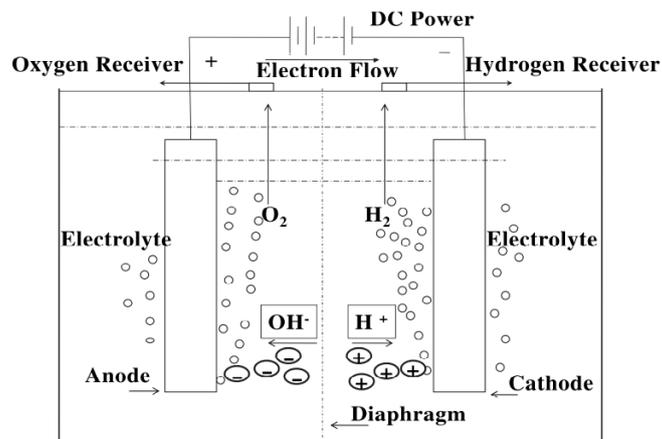


Figure I.6 : Principe de l'électrolyse alcaline [29].

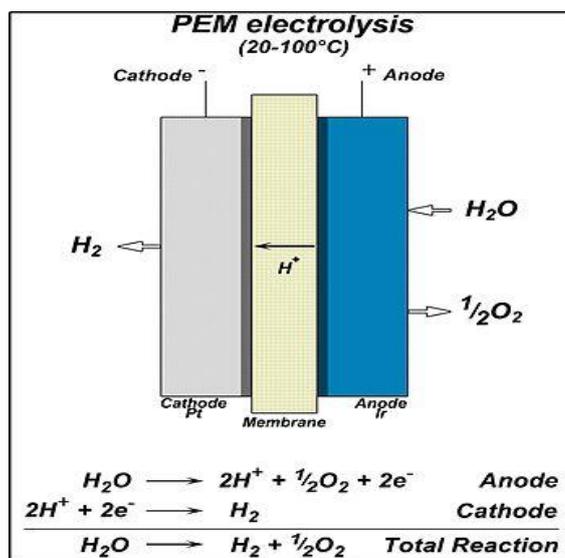
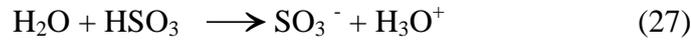


Figure I.7 : Principe schématique de l'électrolyse PEM.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (HSO_3). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- .

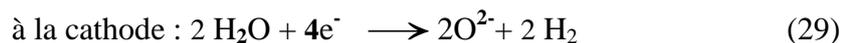
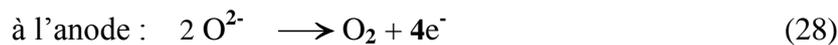
Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer.

Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite *Nafion* commercialisée par *Dupont de Nemours*. De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au *Nafion* en raison de son prix élevé.

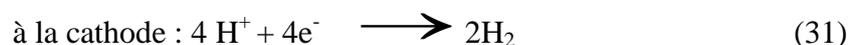
I.4.4. Electrolyseurs à haute température

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions super oxydes O^{2-} . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



Electrolyte à conduction protonique :



D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique.

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet (Ni+ZrO₂).

La cathode est constituée de billes de nickel ou de cobalt voire de nickel de Cermet.

L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures perovskites La_xSr_xMO₃ (M : Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions super oxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions super oxydes, on utilise une céramique en zircone. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircone. L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables [10].

I. 5. Matériaux d'électrode pour électrolyseurs

L'industrie de l'électrolyse de l'eau emploie des aciers inox ou à base de nickel dans une solution d'hydroxyde de potassium de concentration entre 6-9 mol/l et température 60-80⁰c; le nickel montre une grande action électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) notamment Nickel-Raney mais le nickel dans ces types de bains n'est pas stable et ses activités diminuent progressivement [30].

L'activité électrocatalytique de certains métaux pour la production de l'hydrogène est en fonction du nombre atomique dans métaux de transition du tableau périodique des éléments. L'activité catalytique augmente en premier avec la croissance de nombre d'électrons dans l'orbitale « d » (jusqu'à 8 électrons), suivi par une baisse avec un ou deux électrons de l'orbitale « s » pour augmenter à nouveau avec additions successives d'électrons aux orbitales « p » et « d » [31]. Il est connu que la combinaison de deux d-métaux pourrait montrer l'effet synergétique (théorie du Brewer-Engel) en augmentant l'électrocatalytique intrinsèque vers l'évolution de l'hydrogène [32].

Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est généralement constitué en nickel et ses alliages associés aux métaux de transition tels que Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs.

Le diaphragme apparaît comme un élément clé des électrolyseurs alcalins au même titre que les électrodes. Jusqu'au milieu des années 90, le matériau le plus utilisé pour constituer le

diaphragme est l'amiante. Les problèmes de santé relatifs à l'amiante ont conduit au développement de matériaux de substitution. La Zircone était proposée mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel sous formes d'oxydes.

On peut également noter l'emploi de membranes alcalines telles que IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) proposées par "Hydrogen Systems". La pression d'utilisation de tels systèmes est de 4 à 30 bars pour une consommation spécifique de 4,2 KWh/Nm³. Les débits d'hydrogène sont dans la gamme 1 à 60 Nm³/h.

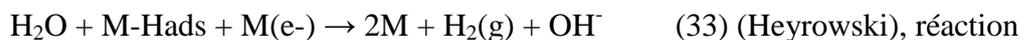
L'électrolyte est généralement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

- 25% en masse pour une température de 80 à 90°C ;
- 30-35% à 120°C ;
- 40% à 160°C.

Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage ou le Nickel massif des anodes [10].

I.5.1. Mécanisme d'évolution de l'hydrogène

L'évolution de l'hydrogène est une réaction de plusieurs étapes qui est comme suite dans un milieu basique:



d'électrodésorption.



Les mêmes équations peuvent être écrites dans un milieu acide en remplaçant H₂O et OH⁻ par H₃O⁺ et H₂O respectivement :



La réaction d'évolution de l'hydrogène sur le métal dépend de la formation d'une liaison M – H_{ads} et de sa désorption. Si l'étape de Volmer est l'étape cinétiquement déterminante

(rds : rate determining step) et l'étape de Tafel est rapide, alors la surface couverte par H_{ads} sera telle que $\theta \rightarrow 0$. A l'inverse, si l'étape de Volmer est rapide et l'étape de Tafel est plus lente (rds), la concentration en H_{ads} à l'interface ($M-H_{ads}$) augmentera et $\theta \rightarrow 1$.

La figure (I.7) représente la relation liant le courant avec la l'énergie de liaison $M - H_{ads}$ sur divers métaux.

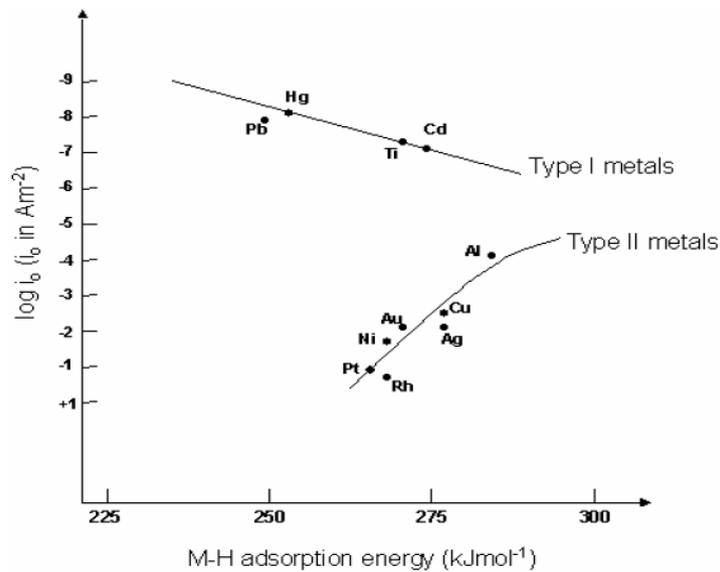


Figure I.8: Activité de différentes électrodes métalliques vis-à-vis de HER [33].

Pour le type (I) des métaux (ex: Pb, Hg, Ti, Cd), i_0 augmente quand l'énergie d'adsorption $M-H_{ads}$ augmente. Le recouvrement de H_{ads} sur ces métaux est très bas, ce qui est expérimentalement confirmé : la réaction de dégagement d'hydrogène sur ce type est faible et obéit au mécanisme de l'étape de Volmer (rds).

Pour les métaux de type II (ex: Pt, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, Al), i_0 diminue quand l'énergie d'adsorption $M-H$ augmente. Le recouvrement de H_{ads} sur ces métaux est très élevé.

Généralement ces métaux permettent de grandes vitesses de dégagement d'hydrogène (HER) obéissent au mécanisme d'étape de Tafel ou de Heyrowski (rds). Cette étape de désorption électrochimique est lente puisqu'elle nécessite la désorption des H_{ads} à l'aide du proton suivant, chose peu aisée, particulièrement lorsque l'énergie $M - H_{ads}$ augmente. L'activité électrocatalytique des divers matériaux peut être comparée par la mesure du courant produit à surtension donnée. Alternativement l'activité est comparé par trouver la surtension requise pour obtenir un courant acceptable environ $\sim 100 \text{ mA/cm}^2$.

Le matériau qui produit un courant important à basse surtension est le meilleur électrocatalytique.

Comme mentionné plutôt, pour la réaction multi-étapes de dégagement d'hydrogène, la valeur du coefficient de transfert permet théoriquement de prédire la réaction proposée. Nous pouvons calculer alors la pente de Tafel correspondante ($b \sim 0.059 / \alpha$) et la comparer avec les valeurs des pentes de Tafel expérimentales.

Dans une forme simplifiée pour le mécanisme H.E.R, nous obtenons;

$H_2O + M(e^-) \rightarrow M-Hads + OH^-$ (Volmer), décharge de proton par électrosorption;
pente de Tafel, $b=120 \text{ mv.decade}^{-1}$.

$H_2O + M-Hads + M(e^-) \rightarrow 2M + H_2(g) + OH^-$ (Heyrowski), Réaction
d'électrodésorption; pente de Tafel, $b=40 \text{ mv.decade}^{-1}$.

$M-Hads + M-Hads \rightarrow 2M + H_2(g)$ (Tafel), réaction chimique de recombinaison;
selon Tafel, $b=30 \text{ mv.decade}^{-1}$.

I.5.2. Etat de l'art sur les matériaux d'électrode et choix du sujet

Les recherches en vue de développer de nouveaux matériaux d'électrode se succèdent à travers le monde. Un article-revue sur les travaux publiés sur ce thème a été publié par Abouatallah *et al.* [34]. Il y a été noté que le problème de la désactivation de la cathode en nickel pendant électrolyse alcaline peut-être résolu sous certaines conditions par addition d'oxyde de vanadium (V_2O_5) qui réactiverait la cathode de nickel en formant un dépôt de vanadium. WEIKANG [35] a préparé plusieurs alliages par fusion avec arc (MnNiCoMnAl, LaNiSi, TiNi) et par électrodéposition (Ni-Mo). Il a conclu notamment que l'alliage électrodéposé NiMo avait une structure amorphe et que son activité électro-catalytique augmentait en fonction de Mo dans le dépôt.

Suffredini *et al.* [36], ont rapporté des améliorations et des alternatives pour la préparation dépôts de Ni et de Ni-Co de grande surface. Ils ont également rapporté la déposition d'une couche du Ni-Fe très active sur des substrats de l'acier doux.

Sheela *et al.* [37], ont préparé des alliages de Zn-Ni à différentes pourcentages par électrodéposition sur un feuille de Ni. L'alliage ayant la meilleure activité électrocatalytique contenait 50% de Zn.

Tavares et Trasatti [30], ont développé par électrodéposition sur un substrat de Ni, des électrodes de Ni-RuO₂ pour la synthèse de l'hydrogène. Ils ont montré que l'activité électrocatalytique augmentait avec la teneur en RuO₂ à une valeur optimale de (2 g. l⁻¹). La

pende de Tafel pour HER de cet alliage était de 100mV moins que celle du nickel pur (200mV).

Birryand *et al.* [38] ont étudié la réaction de dégagement de H₂ en milieu KOH (1M) à 25 C° sur deux types d'électrodes:-poudre pressée de Ni ou de Ni-Mo avec Al à chaud (700 C°). Ils ont prouvé que l'ajout de Mo améliorait l'activité électrocatalytique de ces matériaux.

Krstajic *et al.*[39] ont étudié l' électrodéposition de l'alliage Ni-Mo à partir d'un bain aux pyrophosphate et bicarbonate de Na. Ils ont montrés que les dépôts ont une haute activité catalytique pour HER, mais leur stabilité était faible dans 33 % de NaOH à 85 C° .

Lupi *et al.* [40] ont étudié le comportement électrocatalytique de réaction de dégagement de hydrogène dans un milieu alcalin des alliages de NiCo préparés par électrodéposition sur un substrat d'aluminium. Ils ont trouvé que la meilleure cathode était composée de 35 à 59% de Co (basse surtension due aux propriétés catalytiques de Ni et haute adsorption de l'hydrogène par le cobalt), pendant que l'électrode qui contenait environ 64% avait une bonne stabilité ($i=300 \text{ mA/cm}^2$, pendant 250 h).

Hongqiang *et al.* [41] ont démontré que l'alliage Ni-Mo électrodéposé sur des fibres de carbone avait une bonne activité électrocatalytique de dégagement de l'hydrogène et ils ont démontré les conditions optimales de l'électrodéposition.

Mingyong *et al.* [42] ont préparé un film de Ni-W par électrodéposition sous différentes champs de gravité. Ils ont trouvé que les dépôts de Ni-W formés sous l'effet de champ de gravité étaient sous forme des grains fins et que l'activité catalytique de dégagement d'hydrogène ainsi que la stabilité augmentaient avec le coefficient de gravité G était meilleure que pour l'alliage Ni-W déposé à gravité normale.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixé pour objectif, la préparation de l'alliage Ni-W à partir d'un bain de watts modifié et l'étude de ce système dans différentes conditions de température et de pH sur la qualité des dépôts et leurs teneurs en tungstène (W). La seconde étape sera l'étude de l'activité électrocatalytique de ces alliages sur la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH) dans milieu alcalin concentré.

I.6. Synthèse des alliages métalliques par voie électrochimique

I.6.1. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse

contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques .

M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



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

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (I.5)$$

où

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n: le nombre d'électrons mis en jeu,

F: la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit (a= γ x Concentration [mol.l⁻¹], où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

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

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

$$\eta = E_l - E_{eq} \quad (I.6)$$

où E_l : le potentiel appliqué (V),

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

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s \quad (I.7)$$

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

$$m = M.I.\frac{t}{n.F} \quad (I.8)$$

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

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

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

$$m = \rho.S.\varepsilon \quad (I.9)$$

$$\text{Où} \quad m = M.I.\frac{t}{n.F} = M.i.S.\frac{t}{n.F} \quad (I.10)$$

$$\text{De (I.9) et (I.10), on déduit :} \quad v = \frac{\varepsilon}{t} = \frac{M.i}{n.F.\rho} \quad (I.11) \text{ où } i \text{ est la densité}$$

du courant.

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (32) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

● Transfert de masse:

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

a)-La migration : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b)-La diffusion : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

c)-*La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

● Transfert de charge:

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

Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [43]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adotome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle.

● Cristallisation (formation de dépôt):

Les adotomes vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction (ad-M»M cristal), favorisant, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [45].

I.6.2. Nucléation et croissance des dépôts électrochimiques

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre d'après Amblard [46], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de

nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normales au substrat.

Les modèles théoriques d'électrocristallisation ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition.

La première interprétation de la croissance électrochimique en terme de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition.

Ces modèles ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer [47, 48]. Par la suite, Frank en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisé par multitude d'imperfections et de sites de croissance.

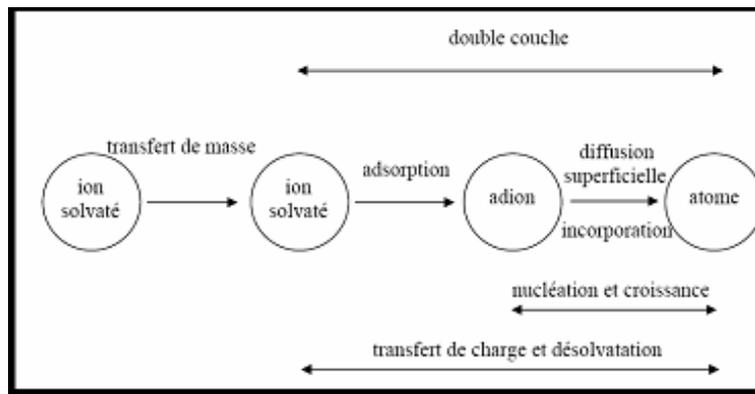


Figure I.9: Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [44].

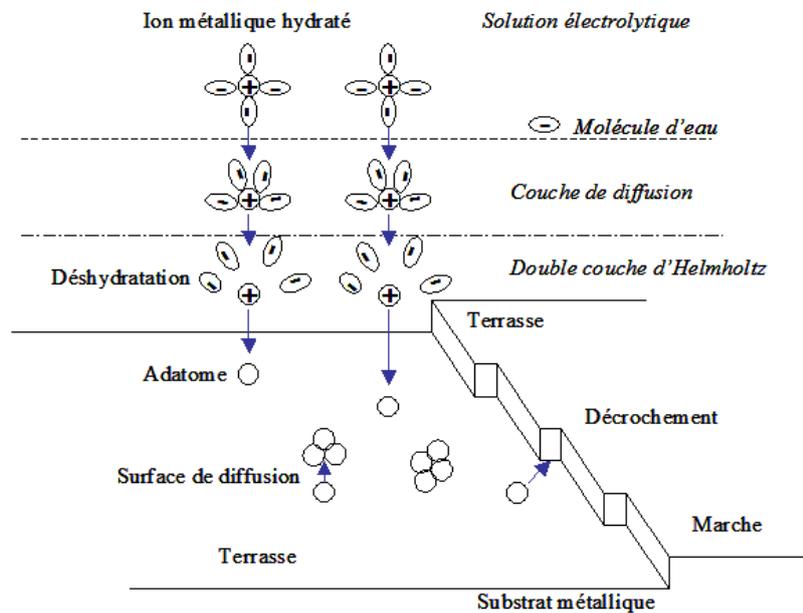


Figure I.10 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.

Ce qui engendré par la suite d'un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline. A titre exemple, dans le cas de la croissance d'une multicouche ou l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modèles de nucléation: la nucléation bidimensionnelle 2D et la nucléation tridimensionnelle 3D, et pour chaque modèle de nucléation, on peut distinguer deux types de nucléation.

-la nucléation instantanée: dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activées simultanément et le nombre de nuclei formé est saturé dès le premiers instant de dépôt.

- la nucléation progressive: dans ce cas, le nombre de nuclei formé à la surface n'est pas saturant et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition.

Bewick *et al.* [49] ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation dans une électrodéposition d'une multicouche grâce aux courbes de chronoampérométrie.

En ce qui concerne le modèle de la nucléation bidimensionnelle, les relations théoriques entre le courant et le temps sont données par les équations suivantes selon le type de nucléation:

$$\text{Nucléation instantanée} \quad i/i_{\max} = t/t_{\max} \exp\left[-\frac{1}{2}\left[(t/t_{\max})^2 - 1\right]\right] \quad (\text{I.12})$$

$$\text{Nucléation progressive} \quad i/i_{\max} = (t/t_{\max})^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left[(t/t_{\max})^3 - 1\right]\right] \quad (\text{I.13})$$

Avec: i_{\max} : courant maximum relevé sur la courbe $i=f(t)$

t_{\max} : temps correspond à i_{\max} relevé sur la courbe $i=f(t)$

La figure illustre les courbes théoriques correspondantes

Une théorie a été par la suite développé par Sharifker et Hills [50], pour la quelle des courbes de chronoampérométrie ont été modélisées par rapport à une nucléation tridimensionnelles. Les équations caractérisant cette théorie sont données par les formules suivantes:

Nucléation instantanée :

$$(i/i_{\max})^2 = 1.9542(t/t_{\max})[1 - \exp[-1.2564(t/t_{\max})]]^2 \quad (\text{I.14})$$

Nucléation progressive :

$$(i/i_{\max})^2 = 1.2254(t/t_{\max})[1 - \exp[-2.3367(t/t_{\max})]]^2 \quad (\text{I.15})$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 3D est représentée sur la figure (I. 12)

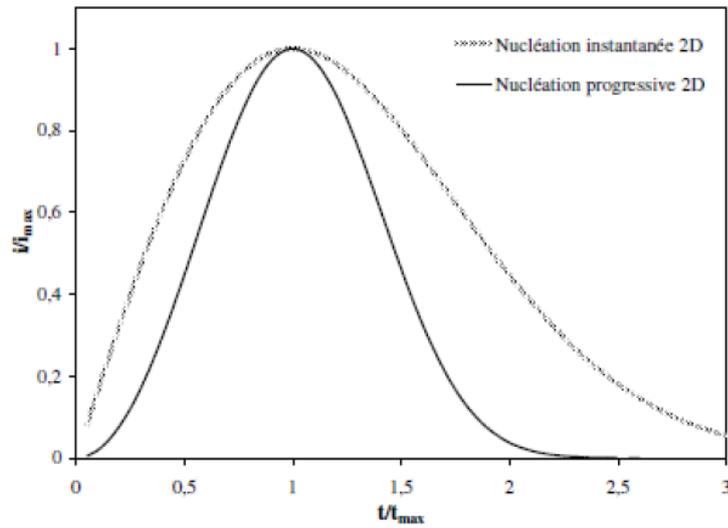


Figure I. 11: Courbes théoriques de nucléation 2D selon le modèle définis par Bewick [49].

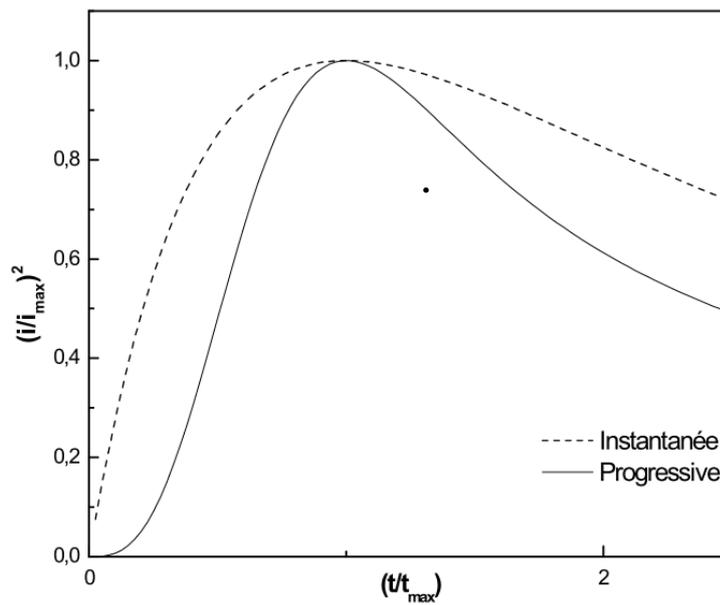


Figure I. 12: Courbes théorique de nucléation 3D selon le modèle proposé par Sharifker et Hills [50].

I.6.3. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépend de plusieurs paramètres tels que:

- le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
- la température d'électrolyse,
- les conditions hydrodynamiques (agitation),
- la nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La nature et la composition du bain,
- Les additifs organiques ou minéraux,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

L'effet de chaque paramètre peut être étudié, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire.

Au cours de notre étude, la cathode peut recevoir deux espèces différentes, le décharge simultanée d'ions hydrogène et de ions métalliques sur un cathode peuvent produire un alliage métal hydrogène [30, 51]. de tels alliages ne présentent aucun intérêt au point de vue des applications car ils nuisent aux propriétés mécaniques et physico-chimiques du métal déposé. Par contre, il est intéressant d'obtenir des alliages électrolytiques par dépôt simultanés de deux ou plusieurs cations métalliques différents, pour avoir des alliages de propriétés d'un intérêt particulier (cas d' un cathode de haute activité électro-catalytique de dégagement de hydrogène(HER), comme c'est le cas de notre étude.

La condition thermodynamique nécessaire pour un dépôt simultané nécessite que la différence entre les potentiels de décharge des divers cations soit faible:

$$E_{dep1} = E_{01} + \frac{RT}{n_1 F_1} \ln a + \eta_1 \quad (I.16)$$

et

$$E_{dep2} = E_{02} + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (I.17)$$

Où : η_1 et η_2 représentent les surtensions de réduction des deux systèmes étudiés.

I.6.4. Méthodes de rapprochement des potentiels de libération de métaux différents

Plusieurs méthodes permettent de rapprocher les potentiels de libération de divers métaux consiste:

a) À faire varier les activités relatives de leurs ions dans le bain d'électrolyse, il faut donc réduire l'activité du métal le plus noble et accroître celle du métal le plus négatif. Cependant, ce procédé est utilisé lorsqu'il s'agit d'éléments de potentiels standard peu éloignés l'un de l'autre.

b) **Le courant limite et la décharge simultanée des ions:** on peut déposer simultanément deux métaux différents en utilisant le phénomène du courant limite pour le métal qui est le plus noble. si une solution contient deux métaux inégalement électropositifs, les ions du métal le plus noble commence à se décharger sur la cathode lors du passage d'un courant faible, dès que le potentiel de l'électrode E_1 atteint la décharge correspondant à ce métal .si l'on augmente la densité de courant au point de dépasser le courant limite I_{lim1} ,alors commencerait la décharge des cations du seconde métal(le moins noble) vers E_2 avec un courant limite I_{lim2} .la codé position des deux métaux se produit alors sous le même régime pour un courant limite qui correspond à la somme des deux courants($I_{lim} = I_{lim1} + I_{lim2}$) et l'on aura un dépôt d'alliage. Mais, la composition de l'alliage n'est pas bien maîtrisable.

La polarisation de décharge dans la déposition des alliages: on sait que certains ions se déchargent à un potentiel voisin de potentiel d'équilibre alors que d'autres nécessitant une surtension plus important .l'action de certains substances organiques ou minérales (additifs) peut avoir un effet sélectif considérable sur la surtension de décharge des ions électroactifs.

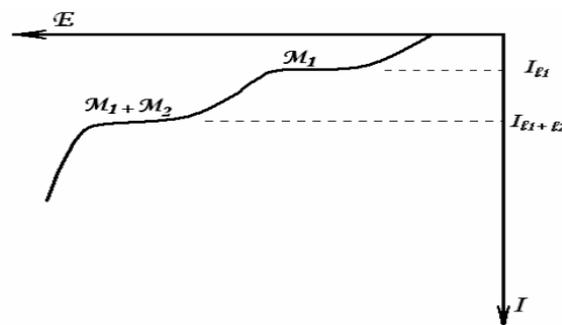
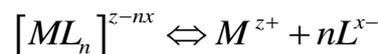


Figure I. 13: Influence du courant limite globale dans l'électrodéposition d'un alliage métallique binaire [52].

c) Potentiel de déposition et rôle des complexes: la formation de complexes chimique est un procédé beaucoup plus efficace ou modifier les potentiels de réduction et d'obtenir des alliages électrolytiques. Cette méthode permet de modifier fortement dans le sens négatif le potentiel du métal le plus noble tout en donnant un dépôt de bonne qualité. Dans le cas de préparation d'un alliage, lorsque les potentiels de réduction des métaux sont très éloignés, le potentiel auquel l'élément le plus noble est déposé, est trop élevé pour les ions de l'élément le moins noble et le processus est généralement contrôlé par diffusion. Ainsi, les revêtements obtenus sont pulvérulents ou de morphologie dendritique [53]. dans ce cas, les potentiels individuels doivent être rapprochés à l'aide de tensioactifs, qui peuvent diminuer la vitesse de déposition de l'élément le plus noble tout en ayant un effet négligeable sur l'autre élément. L'autre approche, plus utile, est d'utiliser un agent complexant qui relie les ions de l'élément le plus positifs en un complexe stable. L'introduction d'un ligand complexant conduit à la formation d'un complexe:



Où : L est le ligand complexant de charge X et n représente le nombre de coordination du complexe formé.

La constante de stabilité d'une telle réaction est donnée par:

$$K = \frac{(a_{[ML_n]^{z-nx}})}{(a_{M^{z+}})(a_{L^{x-}})^n} \quad (I.18)$$

L'équation de Nernst devient:

$$E = E_{(M^{z+}/M)}^0 + (RT/zF) \ln\left(\frac{[M]^{z-nx}}{(a_{L^{x-}})^n}\right) - (RT/zF) \ln K \quad (I.19)$$

Cette équation montre que pour les complexes stables, ayant donc une constante de formation pK très élevé, le potentiel d'équilibre est considérablement déplacé vers le coté cathodique. Pour la déposition simultanée de plusieurs éléments, le pouvoir complexant de chaque élément doit être connu. Le complexe de l'élément le plus noble doit être stable tandis que pour les autres, le ligand ne doit former que de très peu stables complexes ou simplement ne pas former.

d) Le concept de dépôt sous-tension: lors d'une réaction électrochimique, un ion métallique en solution est généralement déposé à l'état atomique, quand son potentiel d'électrode est déplacé vers une valeur inférieur à son potentiel de dépôt théorique. Cependant, il y'a certains cas où l'interaction substrat dépôt, soit plus forte que l'interaction dépôt-dépôt. Dans ce cas, les ions métalliques peuvent être déposés à un potentiel plus positif que son potentiel thermodynamique. En somme, la déposition sous tension est un phénomène par lequel un élément est

électrodéposé sur un autre à un potentiel avant d'atteindre son potentiel d'équilibre de Nernst. Cette déposition (anormale) a pour origine, les différences en énergie de liaison inter et intra éléments accompagnant la réaction. Par conséquent, lorsque la surface est découverte de dépôt, la réaction de réduction s'arrête. C'est donc est une réaction de surface limitée, offrant un contrôle de couches atomiques. Pour les systèmes ou les éléments montrent plus de miscibilité, l'interaction de l'adsorbat avec le substrat peut ne pas s'arrêter à une seule couche atomique, et un alliage de surface est formé. Cette notion peut-être appliquée lors de la déposition simultanée d'un alliage binaire ou même ternaire [52].

I.7. Electrodeposition du Nickel et de ses alliages binaires:

I.7.1. Electrodeposition du Nickel

Le nickel forme des composés dans lesquels, il a la valence 0, 2, 3 ou 4 ; la valence 2 étant la valence normale. C'est un métal légèrement noble dont le potentiel standard de couple Ni/Ni^{2+} est de -0.25 V/ENH et il peut former nombreux complexes par ordre de stabilité croissante: chlorés, oxalique, thiocyanurés, pyrophosphorique et cyanurés. Comme montre la figure (I.14), le domaine de stabilité thermodynamique de nickel possède une zone commune avec celui de l'eau, ce qui fait que ce métal est considéré légèrement noble.

Le rendement cathodique de déposition de Ni est compris entre 95 à 97% à pH=2 et pH=6 respectivement.

Cette diminution de rendement est due à la réaction simultanée et parasite du dégagement d'hydrogène.

La sélection d'un bain de la galvanoplastie dépend à l'origine sur les caractéristiques requises du nickel dépôt. Les différents types d'électrolyse les plus connus sont :

- **Electrolyte au sulfate de nickel**: il est constitué de sulfate et de chlorure de nickel, acide borique comme tampon, agent d'addition organique pour améliorer la qualité de dépôt, on constate une densité de courant élevé, une baisse de rendement cathodique.

- **Electrolyte au sulfamate**: Un bain du sulfamate est un bain important. ce bain a une grande vitesse de nickelage qui résulte de la grande solubilité des sels $Ni(NH_2SO_3)_2$.

Les dépôts obtenus sont peut tendus, ductiles, épais et possède haute résistance mais cette couche peut être produit coûteusement et c'est commercialement indésirable pour les considérations économiques.

- **Electrolyte au fluoborate de nickel**: l'utilisation ce type de bain reste limité à cause de son prix élevé et par son caractère très corrosif.

Comme il existe d'autre type pour applications particuliers mais les sulfate de nickel, chlorure de nickel, acide borique restent les mêmes [10, 55].

Chao-Qun *et al.* [56] ont développé nouveaux solutions convenables pour électrodéposer le Ni, ils ont utilisé citrate tri sodium comme complexant. Ils ont comparé l'effet tompan de trisodium de citrate et l'effet de l'acide borique. Ils ont étudié l'effet de différentes paramètres tels que, la composition de la solution, la densité de courant, le pH et la temperature par des méthodes de polarisation cathodiques, courant efficace cathodique. Ils ont trouvé que les conditions optimum pour déposer Ni sont: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (350g/l), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 g/l), $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7$ (30g/l) à pH=4 et T=45 C°. le dépôt est examiné par MEB et X-Ray, ils ont obtenu un dépôt compact, des grains et cristaux fines. Ils ont démontré que le citrate de tri sodium l'ami de l'environnement, a un excellent I_{eff} cathodique, il a un pouvoir tom pan et il peut substituer l'acide borique.

I.7.2. Electrodeposition des alliages de nickel

Le nickel est un élément parmi trente éléments des métaux de transition. Ces métaux de transition sont moins réactifs que les métaux alcalins et alcalino-terreux mais ils peuvent établir des liaisons chimiques pour former des alliages en se combinant entre eux ou avec d'autres métaux. Ces nombreux alliages qui offrent des propriétés mécaniques particulières sont largement utilisés dans différents secteurs industriels. Les métaux de transition ont des propriétés physiques et chimiques variables : ils réagissent différemment selon les corps chimiques en présence mais se comportent généralement comme des éléments réducteurs. Dans les réactions chimiques, ils perdent la plupart du temps des électrons pour former des ions chargés positivement.

Considérons un électrolyte composé de deux espèces ioniques métalliques A et B. Supposons que les métaux considérés ne forment en toute rigueur ni combinaisons, ni solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode. Supposons aussi que A est le métal le plus noble, c'est-à-dire que $E_A^0 > E_B^0$. D'un point de vue thermodynamique, la déposition de l'alliage binaire A/B nécessite l'application d'un potentiel inférieur ; si le potentiel est supérieur, seule l'espèce A est réduite.

Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors du dépôt d'un alliage binaire : la réduction des deux espèces électroactives et la réduction d'hydrogène. Ainsi le courant I mesuré à l'électrode de travail peut s'exprimer en fonction des courants partiels :

$$I = I_A + I_B + I_H \quad (I.20)$$

Où : I_A et I_B sont les courants partiels de réduction des espèces A et B, et I_H le courant partiel correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce (A et B) au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces courants partiels :

$$X_B = \frac{I_B/n_B}{I_A/n_A + I_B/n_B} \quad (I.21)$$

Avec n_A et n_B les nombres d'oxydation des espèces A et B.

La figure I-16 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité.

Dans le cas (a), la codéposition des deux espèces est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.

Le courant limite I_{lx} de chacune des espèces x est alors :

$$I_{lx} = -\frac{n_x F A D_x C_x}{\delta} \quad (I.22)$$

Dans le cas (b), la déposition de l'espèce A est régie par la diffusion, alors que celle de B est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre et $E_{eq A E}$, E_m l'alliage est majoritairement composé de l'élément A, puis majoritairement composé de l'élément B pour des potentiels inférieurs.

Il est donc possible de déposer un alliage métallique binaire à partir d'un seul électrolyte et de contrôler sa composition en fonction du courant ou du potentiel imposé

Brenner [57] a classé ces de codéposition en cinq types de :

a) Codéposition régulière où chacun des deux éléments est déposé sous contrôle diffusionnel. Ceci se produit dans les bains contenant des sels de métaux simples ayant des potentiels d'équilibres éloignés.

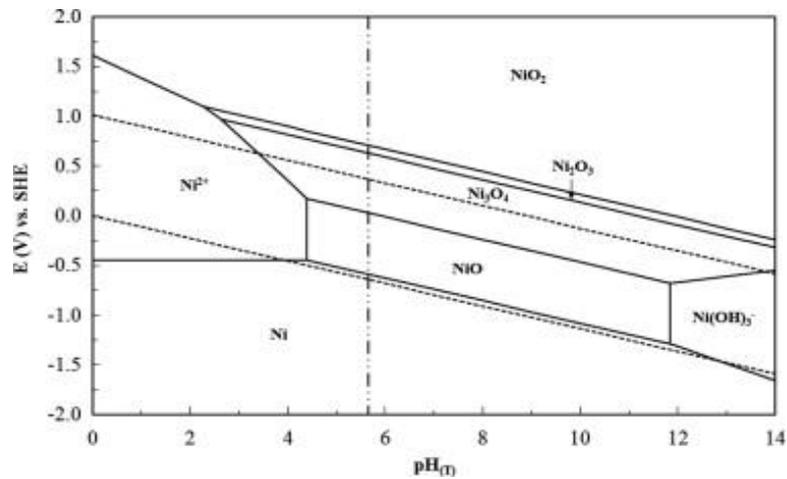
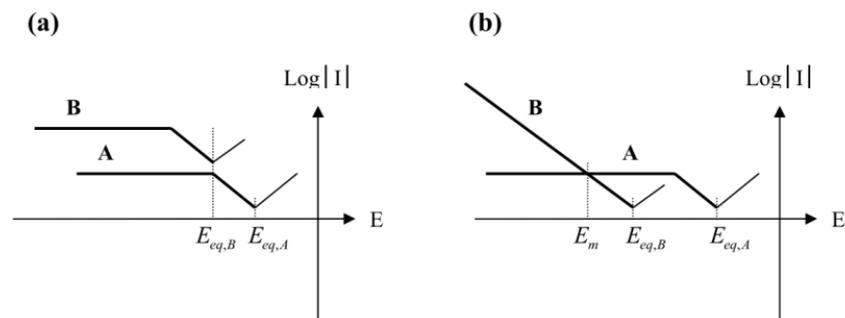


Figure I.14. Diagramme d'équilibre E-pH du système Ni-eau à 25 C° [54].



- (a). la déposition des deux espèces est régie par la diffusion.
- (b). la déposition de A est régie par la diffusion, celle B par le transfert de charge [44].

Figure I.15: Courbes $\log I = f(E)$ de deux espèces actives ioniques A et B, où A est plus noble que B.

- b)** Codéposition irrégulière ce phénomène est observé lorsque les potentiels thermodynamiques des couples métalliques ne sont pas suffisamment éloignés, et plus particulièrement les bains contenant les agents complexants. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas non seulement les facteurs cinétiques mais aussi les facteurs thermodynamiques marquent leurs influences sur la composition finale de l'alliage.
- c)** Codéposition à l'équilibre ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surpotentiels, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs états d'équilibre. Comme les alliages cuivre-bismuth et plomb-étain électrodéposés en milieux acides.
- d)** Codéposition anormale où le métal le moins noble se dépose préalablement. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.
- e)** Codéposition induite ce type de codéposition a lieu pour certains éléments qui ne se déposent qu'en présence d'un autre élément (inducteur), à titre d'exemple le molybdène ou le germanium qui ne se déposent pas séparément en solution aqueuse, mais peuvent être facilement déposés en présence d'un métal tel que le fer, le nickel ou le cobalt.

I.7.3. Electrodeposition de l'alliage Ni-W

Le tungstène est un élément chimique du tableau périodique de symbole W (de l'allemand *Wolfram*) et de numéro atomique 74 du groupe VI. Les états d'oxydation varient de +6 à -2 et, en particulier dans ses oxydes avec de nombreuses formes de composés non-stoichiométriques. Son nom provient du suédois « tung » (lourd) et « sten » (pierre) et signifie donc « pierre lourde » ! C'est un métal de transition gris acier blanc, très dur, et reconnu pour ses propriétés physiques.

D'après Pourbaix [54], Le domaine de stabilité thermodynamique de W qui ne possède pas une zone commune avec celui de l'eau, ce qui fait que ce métal est considéré moins noble que Ni donné par la figure (I.16).

Les alliages Ni-W sont devenus très importants ces dernières années à cause leurs propriétés magnétiques, électriques et anticorrosives.

Ainsi ils montrent de bonnes propriétés mécaniques, bonne résistance aux abrasifs, grande force de tension et dureté, résistances remarquables à la corrosion dans des milieux très oxydants,

acides et ont température de fusion élevée .Ils s'appliquent aux processus catalytiques, couches minces, les relaies magnétiques [58].

Younes et al [59] ont indiqué que la concentration de W dans l'alliage, a un effet majeur sur les propriétés mécaniques et chimiques, tel que la dureté, la résistance au frottement et à la corrosion.

Des études ont montré que les alliages Ni-W utilisés comme électrodes accélère le dégagement de l'hydrogène lors de l'électrolyse en solutions alcalines. Les alliages contenant du tungstate avec les éléments du groupe du fer ont l'intérêt particulier dans les applications scientifiques et industrielles dans la fabrication de multicouches modulées à propriétés propriétés magnétiques. Ils pourraient également être utilisés dans le chromage en remplacement aux chromates, très toxiques et cancérigènes.

Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion qui permet d'obtenir de très bons résultats. L'électrodéposition a pour avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes). C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser des couches d'alliage Ni-W.

Pour avoir une idée sur l'électrodéposition simultanée de Ni et de W, partant des réactions électrochimiques individuelles de réduction et les équations de Nernst correspondantes :

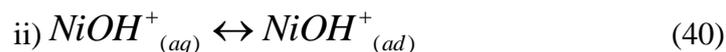
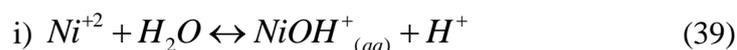
Dans un milieu acide



Pendant le processus d'électrodéposition un gaz d'hydrogène est produit :



Ajoutant à ces réactions, le monohydroxyde de Nickel, ($NiOH^{+}$) qui joue un rôle important dans le transfert de charge selon les réactions suivantes :



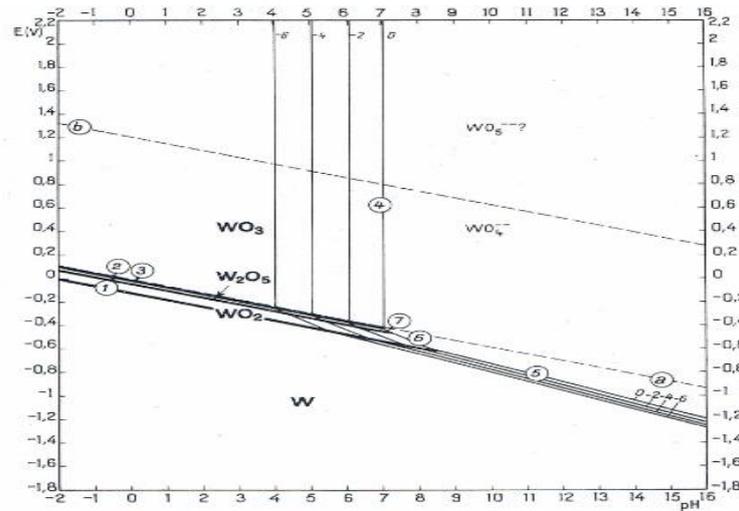
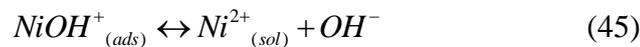
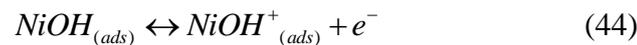
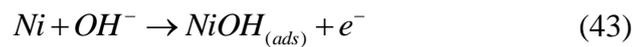


Figure I.16: Diagramme E-pH du tungstène en milieu aqueux [54].

Les réactions de dissolution possible avec formation et adsorption des espèces de Ni [60].

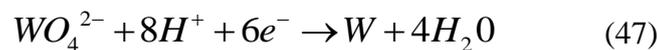


En présence de complexant tels que le citrate, la réaction de déposition de nickel peut être ainsi:



Car le complexe $NiCit^-$, a une valeur de $\log K=5.11$, la plus grande que les autres complexes $NiHCit^-$ et NiH_2Cit^+ ayant respectivement, $\log K=3.362$ et $\log K=1.748$, donc $NiCit^-$ est le plus prédominant [55].

La réduction de l'ion WO_4^{2-} est comme suit:



Le potentiel est donné d'après Pourbaix [54] :

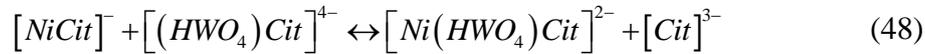
$$E_{rev} = 0.049 - 0.0788pH + 0.0098 \log [WO_4^{2-}] \quad (I.23)$$

À pH=3, $[WO_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/l}$, $E_{rev} = -0.328 \text{ V vs ECS}$

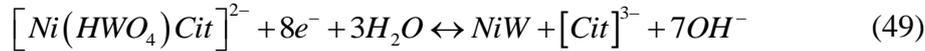
À pH=6, $[WO_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/l}$, $E_{rev} = -0.562 \text{ V vs ECS}$

À pH=9, $[WO_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/l}$, $E_{rev} = -0.92 \text{ V vs ECS}$ [61].

En terminant par des réactions de codéposition électrochimique de deux métaux Ni et W, et en présence de complexant de citrate, le précurseur pour la déposition de l'alliage Ni-W est due à la formation des mélanges des complexes :



Le complexe tertiaire capte $8e^-$



La littérature cite très peu de données sur l'électrodéposition de l'alliage Ni-W, encore moins sur la stabilité sur le long terme des dépôts épais destinés à la synthèse de l'hydrogène par voie électrochimique

Dans le présent mémoire, nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la concentration des sels de métaux dans l'électrolyte, le pH, la température d'électrolyse, le potentiel ou la densité de courant appliqués, et la présence ou non d'agents complexant dans le processus de synthèse de dépôts électrolytiques Ni et NiW et de tester leurs propriétés électrocatalytiques dans la production de l'hydrogène par électrolyse en milieu alcalin concentré.

Chapitre II

II. Méthodes et Conditions expérimentales

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour étude, élaboration et caractérisation des dépôts de nickel et les alliages nickel tungstène, obtenus par voie électrochimique, à différentes pH(3, 6, 9) et à différentes température T(23, 45, 65°C), de mesurer leurs résistance au corrosion et l'activité électrocatalytique de réaction de dégagement de l'hydrogène(HER) de ces alliages élaborés dans une solution de KOH(25%) .

II.1. Conditions expérimentales

II. 1.1. Electrodes

- Electrode de référence : le plupart des valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS ; $E = 0.242 \text{ V / ENH}$ à 25°C), sauf dans le milieu KOH (25%) ou on a utilisé l'électrode Ag/AgCl(sat KCl) avec ($E = 0.199 \text{ V / ENH}$ à 25°C). L'électrode de référence est placée proche de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique.

- Electrode auxiliaire : ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un file de platine de d'une aire de 0.52 cm^2 . La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

- Electrode de travail : pour l'étude électrochimique on a utilisé électrode de file de platine d'une surface 0.324 cm^2 , l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de cuivre, avec une surface de 1 cm^2 près.

Notre électrode de travail, doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on décape notre électrode avec acide nitrique concentré puis avec acide chlorhydrique 20% pendant 4 secondes, finalement on le rince avec l'eau distillée. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

II. 1.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi entre les quelles circule de l'eau thermostatée et munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule a une capacité volumique de 75 ml ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.

II. 1.3. Appareillage et 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, prédestiné pour commander le potentiostat précité. 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.

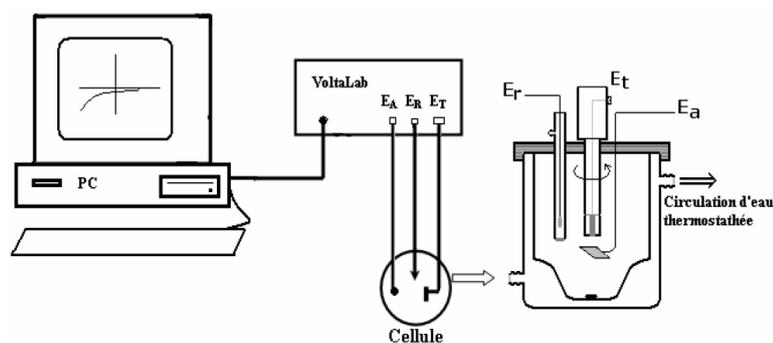


Figure II .1 : Montage électrochimique: Potentiostat-Galvanostat piloté par logiciel Voltmaster et cellule thermostatée double enveloppe.

II.1.4. Bain d'électrodéposition de Nickel

La solution électrolytique que nous avons utilisée dans notre travail est de type Watts modifié dont la composition est la suivante:

Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 65g/l

Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15g/l

Citrate de sodium $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 118g/l

Le pH est ajusté par l'ammoniaque concentrée NH_4OH et l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 .

La température est réglé par un bain thermo staté à $T=45^\circ\text{C}$ et $T=65^\circ\text{C}$.

II.1.5. Bain d'électrodéposition d'alliage Nickel tungstène

Le bain de déposition d'alliage de Ni-W est constitué pour essai de co-déposition des deux métaux Ni et W:

Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 65g/l

Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15g/l

Citrate de sodium $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 118g/l

Tungsténate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 32.9g/l

Le pH est ajusté par l'ammoniaque concentrée NH_4OH et l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , et la température est réglée par un bain thermostaté à $T=45^\circ\text{C}$ et $T=65^\circ\text{C}$.

II.2. Techniques électrochimiques de synthèse et de caractérisation des dépôts

II.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie 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 [62]. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique les courbes d'oxydation et de réduction.

a) Principe

La voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation [63].

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

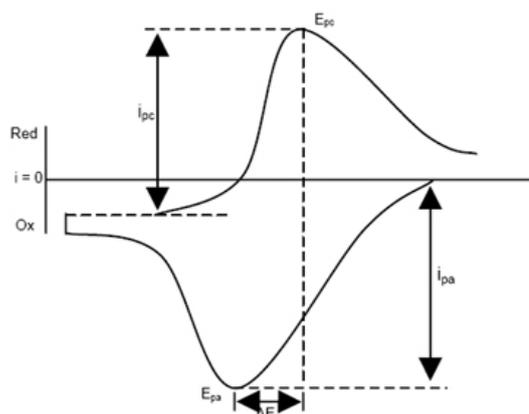


Figure II .2 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec : I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

b) Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été rapporté initialement par A. J. Bard, L. R. Faulkner [64], pour un balayage aller et pour des systèmes rapides. Par Delahay [65] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [66] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [67] aux systèmes semi-rapides. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

$$\text{Pour un système rapide (réversible).} \quad I_p = 0,269. A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad (\text{II-1})$$

$$\text{Pour un système semi rapide (quasi réversible)} \quad I_p = 0,269. A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot V^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

$$\text{Pour un système lent (irréversible)} \quad I_p = 0,299. A \cdot n \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

Tel que: K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n : sont respectivement : constante de vitesse ; coefficient de transfert ; coefficient de diffusion en cm^2/s ; concentration de l'espèce régissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 ; vitesse de balayage en mV/s ; surface de l'électrode en cm^2 ; nombre total des électrons transférés.

c) Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et ($E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - a) De pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) De pente différente de zéro et égale à $30/nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi-rapide.

Enfin il faut noter que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives [64, 68].

II.2.2. La chronoampérométrie

C'est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n.F.C(D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

Où:

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.
 D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (figure II. 3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [67, 68].

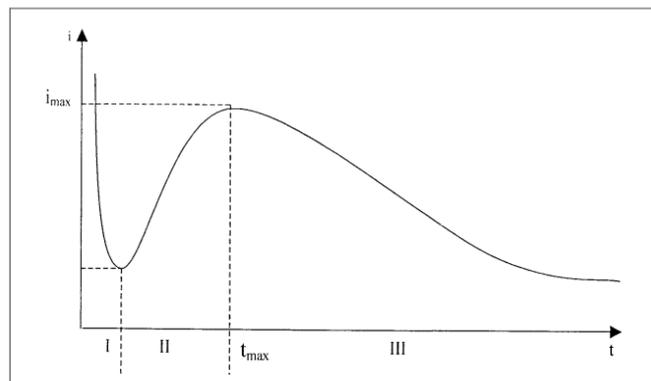


Figure II .3: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.3. Equations de Tafel

$$i = i^0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Considérons uniquement le courant anodique i_a . Pour les valeurs de η très faibles, i peut s'écrire :

$$i_c \approx (i_0 n F / RT) \eta \quad (\text{Puisque } e^x \approx 1 + x) \quad (\text{II-5})$$

Cela démontre que le comportement linéaire du courant avec la surtension η , c'est à dire avec le potentiel E .

Pour les valeurs de η plus importantes i_c ou i_a dominant, on montre alors très facilement, dans le cas de i_c que:

$$i_c \approx i_0 e^{-nF\beta\eta/RT} \quad (\text{II-6})$$

ce qui est strictement équivalent à :

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\beta F} \ln(i) \quad (\text{II-7})$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta F} \log(i_0) - \frac{2.3RT}{\beta F} \log(i)$$

$$\eta = \frac{0.059}{\beta} \log(i_0) - \frac{0.059}{\beta} \log(i)$$

ce qui permet de donner aux paramètres a et b de l'équation de Tafel :

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (\text{II-8})$$

L'examen des courbes de Tafel, nous permet de déterminer les paramètres cinétiques tels que b et i_0 de l'activité électrocatalytique HER, les pentes de Tafel sont déterminés à partir de la partie linéaire de courbe [69].

II.2.4. Chronocoulométrie

Au lieu d'étudier la variation du courant avec le temps, nous pouvons intégrer le courant et étudier la variation de la charge Q (C) avec le temps, c'est la Chronocoulométrie. Après l'intégration de la relation de Cottrell, on a :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (\text{II-9})$$

La chronocoulométrie (CC) est une conséquence de la technique chronampérométrie (CA), elle est largement utilisée à la place de la CA car elle présente des avantages expérimentaux importants : le signal mesuré augmente souvent avec le temps et par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant, qui sont beaucoup plus accessibles expérimentalement et moins déformées par une montée en potentiel non idéal, conduisent à de meilleurs rapports signal/bruit que celles faites au début alors que c'est le contraire en chronampérométrie. Le fait d'intégrer amène une diminution du bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets. On peut distinguer, parmi les composantes de $Q(t)$, celles dues à la charge de la double couche et à des réactions à l'électrode d'espèces adsorbées, de celles résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion.

Dans une expérience de CC la charge utilisée dans une oxydation ou la réduction est mesurée et puis tracée en fonction du temps. La forme de courbe d'excitation est la même que celle utilisée pour la CA, mais les résultats observés sur la courbe montre une augmentation de charge avec le temps, par contre il y a une diminution du courant avec le temps remarqué dans la CA. Comme la courbe de CA, dans la CC la plupart des réactions, prend un certain temps pour la diffusion des espèces de réaction à l'électrode, suivant les indications de la figure(II.4).

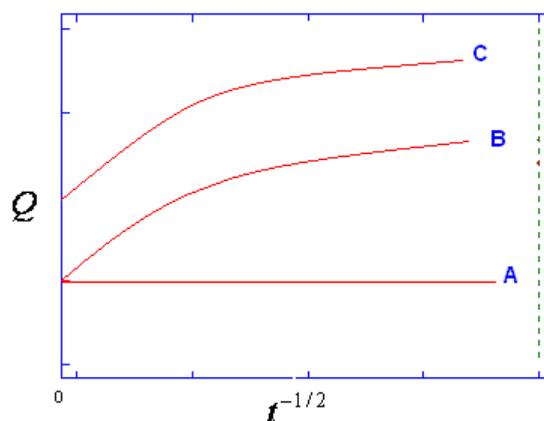


Figure II .4 : Allure d'une charge de chronocoulométrie en fonction du temps.

Cette figure montre un chronocoulogramme : « A » est pour une solution blanc, « B » pour un système montrant la réponse redox, et « C » pour un système montrant des effets d'adsorption. Ceci implique qu'au début de l'expérience (à $t=0$), la seule charge mesurée est dû au remplissage de la double couche de l'électrode. Dans les cas où des espèces est adsorbées sur la surface de l'électrode, la réaction peut avoir lieu au temps égal zéro, et qui provoque le courant et à une plus grande valeur de charge au point initial que soyons prévu pour des espèces non adsorbées. Beaucoup d'expérience a employé la valeur de la charge due à l'adsorption pour calculer l'épaisseur de la couche adsorbée.

L'équation (II-9) montre que la composante diffusionnelle de la quantité d'électricité est nulle à $t = 0$. Cependant, la courbe de variation de la quantité d'électricité totale en fonction de $t^{-1/2}$ ne passe pas généralement par l'origine, à cause des composantes supplémentaires résultant de la charge de la double couche et de la réduction de molécule absorbée .Les quantités d'électricité mises en jeu par ces phénomènes sont échangées, on peut donc en rendre compte en ajoutant deux termes additifs :

$$Q = 2nFAD_0^{1/2}C_0^*t^{1/2} + Q_{dl} + Q_l \quad (\text{II-10})$$

Q_{dl} étant la charge capacitive Q_l la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de l'espèce d'oxydation absorbée. Si Q est tracé en fonction de $t^{-1/2}$, le résultat est la courbe d'Anson [64] représentée sur la figure (II .5). Cette figure montre les courbes théoriques d'Anson pour : (a) solution blanc,(b) un système redox , et (c)un système montrant l'adsorption .

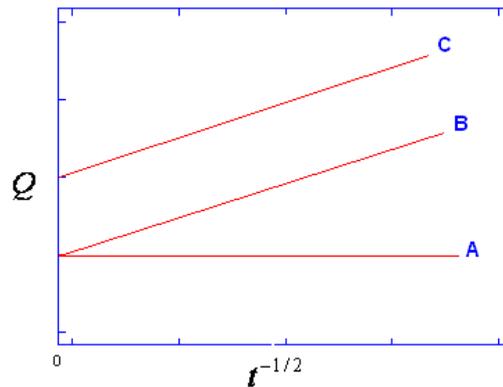


Figure II .5 : Allure d'une charge de chronocoulométrie pour $Q=f(t^{-1/2})$.

Si nous supposons qu'aucune adsorption ne se produit, la pente de cette ligne est :

$$Q = 2nFAD_0^{1/2}C_0^*t^{1/2} \quad (\text{II-11})$$

On peut interpréter la charge de la double couche. Si l'adsorption se produit, la ligne dans cette figure serait compensée par la charge due à l'espèce d'oxydation absorbée. Il est facile de montrer la différence entre la charge due à la double couche et la charge due à l'adsorption ; on applique tout simplement la même expérience sur un électrolyte blanc. Ce dernier ne montrera pas l'effet d'adsorption mais montrera le courant de la charge de la double couche [64].

II. 2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet de caractériser les différentes réactions électrochimique à la surface de métal qui se corrode .de séparer, entre autres, les effets de courant impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à différents courants impliqués dans des modifications d'état de surface :

- (a) .Soit dans le liquide (capacité e la double couche au contact du métal.
- (b) Soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film).

La cinétique des premiers phénomènes(a) est plus rapide que celle de corrosion, alors que la cinétique des secondes est plus lente .dans le cas favorables, ceci permet d'isoler la composante du courant strictement dédiée à a dissolution anodique. L'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse en courant $\Delta V(t)$ de l'électrode de travail à une faible perturbation sinusoïdale de la tension, l'impédance de l'interface métal /solution en fonction de la fréquence du signal de perturbation est :

$$Z = \Delta E / \Delta I \tag{II-12}$$

L'impédance électrochimique complexe Z peut s'écrire :

-soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re} , Z_{im}) dans le plans de Nyquist :

$$Z = Z_{re} - Z_{im} \tag{II-13}$$

-soit en coordonnées polaires ($|Z|$, φ) dans le plan de Bode :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi \tag{II-14}$$

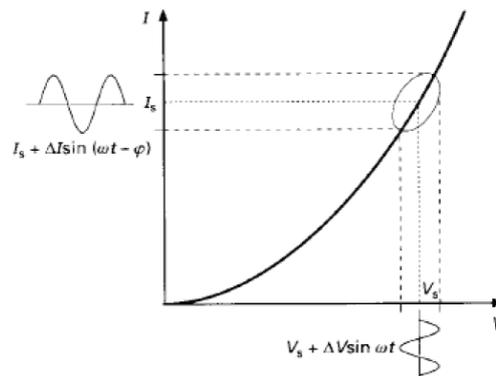


Figure II.6 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [70].

La relation entre les équations est :

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 = \arctg(Z_{im} / Z_{re}) \tag{II-15}$$

$$Z_{re} = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin \varphi \tag{II-16}$$

Z_{re} , Z_{im} désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire qui sont exprimées en Ω ou $\Omega .cm^2$. L'impédance d'un système électrochimique correspond à un circuit électrique équivalent composé d'une capacité C_{de} correspond à la capacité de double couche et d'une résistance R_t de transfert de charge reliées en parallèle décrit le comportement électrique de

l'interface électrode/solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance qui présente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre l'électrode de référence et électrode de travail R_e . Ce circuit équivalent est le modèle de Randles.

Même dans les conditions où le diagramme se compose d'un seul arc de cercle, le centre de ce dernier n'est pas souvent sur l'axe des parties réelles, comme le prévoient les modèles, mais en dessous de celui-ci. Ceci est rencontré dans les études des interfaces corrodées ou protégées. La capacité C_{dc} , dans le circuit électrique, est alors remplacée par un élément appelé CPE (constant phase élément) dont l'impédance complexe n'est pas un imaginaire pur. C'est la modèle Cole-Cole.

Le CPE(Q) est expliqué par un déphasage α , dû aux inhomogénéités de la surface de l'électrode soit de l'oxydation du métal, soit des produits de corrosion et induisant une modification de la surface active.

Le CPE dans un circuit est décrit par l'équation suivante :

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j2\pi f)^n} \quad (\text{II-17})$$

Où Y_0 est la constante CPE, f est la fréquence en (Hz), $j = \sqrt{-1}$ et le coefficient $n = \alpha / (\pi/2)$ avec α est l'angle de déphasage en radians du CPE.

Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, exemple électrode de mercure, le coefficient $n=1$ et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le spectre de l'impédance électrochimique est tracé soit dans le complexe qui est représenté par le diagramme de Nyquist (Figure II.7), donnant l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_{im}$) en fonction de la partie réelle (Z_{re}) pour différentes valeurs de fréquences, soit dans le plan réel qui correspond au diagramme de Bode (Figure II-8), représentant le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence.

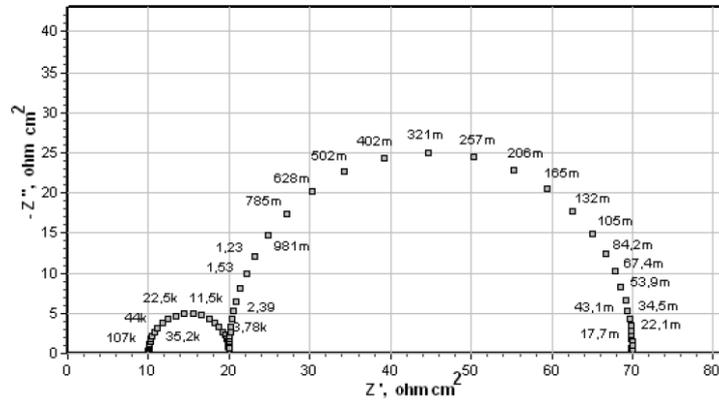


Figure II.7 : Représentation dans le plan de Nyquist [71]

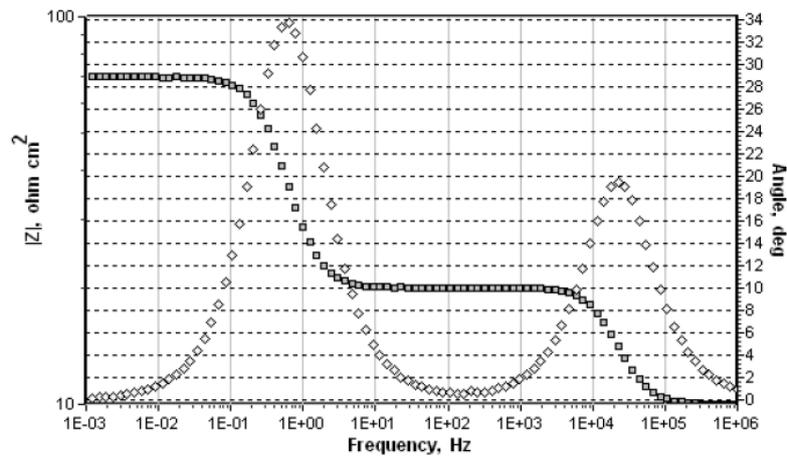


Figure II.8 : Représentation dans le plan de Bode [71].

II.4. Techniques de caractérisation structurale, et morphologique:

II.4.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale non destructive que nous avons utilisée pour l'étude des dépôts. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques ($0,2 - 2 \text{ \AA}$).

Les diffractomètres employés dans ce travail est de type (*Philips X'Pert.*). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes sont enregistrés en mode réflexion $\theta/2\theta$ (La surface de l'échantillon est irradiée de l'ordre de 1 cm^2 avec un faisceau de rayons X sous une incidence variable repérée par un angle θ correspondant à l'angle entre la surface de l'échantillon et l'axe du rayonnement incident. Un détecteur de rayons X dont l'axe fait un angle 2θ avec le faisceau incident reçoit une partie du faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon et mesure son intensité. Un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté puis traité à l'aide de programmes adaptés. Au cours de l'acquisition, l'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre avec une vitesse angulaire ω pendant que le détecteur effectue la même rotation à une vitesse angulaire 2ω .

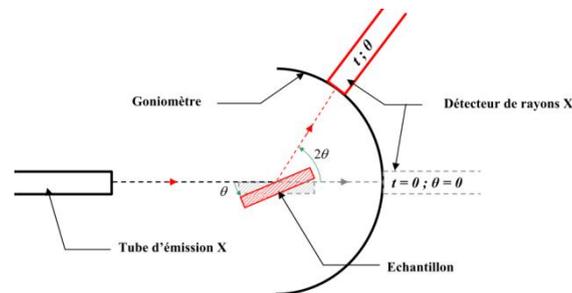


Figure II.9 : Fonctionnement d'un diffractomètre en mode réflexion Bragg- Brentano ($\theta/2\theta$).

La loi de Bragg impose une relation entre θ et λ pour les plans cristallographiques (hkl) diffractés :

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (\text{II-18})$$

Où :

d_{hkl} : la distance inter planaires des plans (hkl) d'un réseau cristallin (m),

θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl) ($^\circ$).

k : le nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : la longueur d'onde (m).

A chaque famille de plans (hkl) de l'échantillon correspond un pic de diffraction à l'angle θ . La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme relatif à la structure cristalline de l'échantillon. L'intensité des raies I nous renseigne sur l'échantillon analysé par l'expression suivante :

$$I = |F(hkl)|^2 \exp[-2B \sin(\theta)] \cdot M \cdot A \cdot L \cdot P \quad (\text{II-19})$$

où $F(hkl)$: facteur de structure de l'échantillon,

B : facteur de Debye-Waller relatif à l'influence de la température,

M : correction de multiplicité,

A : correction d'absorption

L : correction de Lorentz

P : correction de polarisation

D'autre part si la taille des grains est inférieure à un micromètre on peut déterminer leur grandeur moyenne t par l'application de la relation de Scherrer :

$$t = 0.9\lambda / \varepsilon \cos(\theta) \quad (\text{II-20})$$

Avec θ : angle de Bragg pour la réflexion (hkl) choisie.

λ : longueur d'onde utilisée (\AA), ε : largeur angulaire à mi-hauteur du pic exprimée en radian, $\varepsilon = \Delta(2\theta)/2$.

La largeur des raies nous renseigne sur la taille t des cristaux diffractant selon la loi de Scherrer :

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{II-21})$$

$$\text{Où : } \beta \text{ est donné par la relation de Warren ; } \beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2 \quad (\text{II-22})$$

Avec β_m comme la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction du matériau étudié et β_s celle d'une raie de référence. On voit que cette largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la taille t des cristaux.

Par identification à l'aide de fiches de référence, on peut déterminer la nature cristallographique de l'échantillon : amorphe ou cristallisé. Dans le cas où l'échantillon est

cristallisé, on peut en déduire le réseau de Bravais, la variation des paramètres du réseau ainsi que texture éventuelle, *etc* [72].

II.4.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique en transmission a été proposé pour la première fois en Allemagne en 1935, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Elle a connu son véritable essor dans les années 60, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons (Oatley).

Le microscope électronique à balayage (SEM- Scanning electron microscope) permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques 1μ m (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs.

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme.

Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 \AA). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;

- émission de photons UV-visible;
- écoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB (E.T. : Everhart-Thornley) récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés [73].

II.4.3. La microanalyse X

La microanalyse X (EDX- Energy dispersive X-Ray analysis) permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Elle est qualitative et quantitative, Elle se pratique sur trois types d'appareils:

- La microsonde de Casting en WDS (Wavelength Dispersive (x-Ray) Spectrometry), dont c'est la fonction première.
- Le microscope électronique à balayage, en général, en EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) , parfois en WDS.
- Le microscope électronique en transmission, en EDS exclusivement.

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune.

L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée (\AA ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X (Brems-strahlung, souvent appelé improprement bruit de fond). L'émission X émergente (rayonnement caractéristique et Brems-strahlung) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du μm) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon [73].

Chapitre III

III. Synthèse et Caractérisations

Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des dépôts de Ni et de son alliage Ni-W suivi d'une étude électrochimique, des caractérisations morphologiques, compositionnelles et structurales.

Dans la partie B, nous avons procédé à tester la résistance de ces matériaux à la corrosion dans un milieu salin.

Finalement dans la partie C, nous allons caractériser l'activité électrocatalytique des électrodes préparés sur la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin concentré.

Partie A: Elaboration des dépôts à base de nickel

III.1. Etude électrochimique

III.1.1. Etude par voltampérométrie cyclique

Nous avons étudié initialement des dépôts Nickel et de son alliage Ni-W sur un substrat de platine à partir du bain précédemment décrit, par voltampérométrie cyclique en premier lieu en vue de suivre non seulement les différentes étapes de formation des films mais aussi de déterminer les potentiels les plus adéquats pour effectuer les dépôts ultérieurement. Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour le tracé des voltampérogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts voulus.

1.1.2. Electrolyte support

Initialement dans toute étude, identifier le comportement électrochimique de l'électrolyte support, son domaine de stabilité ainsi que celle du substrat dans les conditions de travail. La réduction des ions H^+ est un phénomène secondaire et inévitable, donc il est important de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte support (sans cations métalliques), ce qui nous a permis de mettre en évidence la contribution de ce phénomène sur l'élaboration du système Ni-W, ainsi que l'effet du citrate de sodium et l'ammoniaque sur l'évolution de cette réaction.

Le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.1.

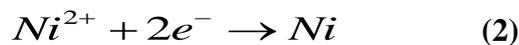
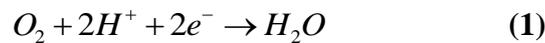
On peut noter que la réduction des ions H^+ commence à partir de -0.45 V/ECS à $pH=3$ et un courant cathodique assez important due probablement à une forte décharge

des ions H^+ . En augmentant le pH à 6, on observe un décalage du potentiel de dégagement l'hydrogène vers des potentiels plus cathodiques, ce qui peut être expliqué par le fait que la réduction des ions H^+ est inhibée en présence des ions citrate. A pH plus alcalin (pH= 9), la dépolarisation relative de l'électrode serait liée à l'action des ions ammonium sur le citrate.

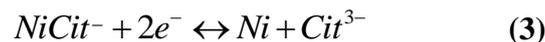
III.1.1.2. Voltampérogrammes du système Ni/Ni²⁺ :

L'évolution des Voltampérogrammes enregistré en fonction de la borne cathodique est présentée sur la figure (III.2) à pH=6 et $v_b=10$ mV/s.

En partant du potentiel d'abandon ($E_{ab}=-0.085$ V/ECS), on peut noter une petite vague, probablement due à la réduction des ions de l'oxygène dissous (réaction 1), précédant l'apparition d'un palier de réduction (C_1) des ions de nickel aux environs de -0.9 V/ECS (réaction 2), suivi d'une augmentation rapide et intense en densité de courant et au fur de mesure que le potentiel est décalé vers des valeurs plus cathodiques et accompagnée d'un fort dégagement d'hydrogène à l'interface masquant également la déposition de Ni.



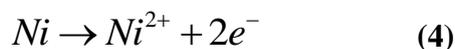
En présence de complexe de citrate, le Ni peut se déposer selon la réaction suivante [56]:



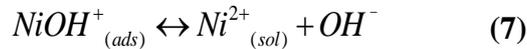
Au balayage retour, l'influence de la limite cathodique se traduit par des pics anodiques très différents l'un de l'autre ; selon la limite cathodique. Un croisement de courbes au balayage retour dans le cas de la limite (-1.4 V/ECS) est observé à (-1.28 V/ECS), signe d'un processus de nucléation sur le platine, également observé par Gomez *et al* [74].

On souligne également l'augmentation de l'intensité des pics de dissolution est fonction du potentiel de la limite cathodique, signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt de Ni.

Un pic anodique (A_1) à 0.650 V/ECS représente l'oxydation du nickel déposé selon la réaction suivante:



Le pic (A₂) à 1.855 V/ECS pourrait correspondre à l'une des réactions suivantes [60]:



A partir de ces résultats, on peut dire que le dépôt de nickel peut inclure des hydroxydes. Dans le cas de la limite cathodique, de (-0.9 V/ECS), on observe l'absence presque totale des pics anodique à l'exception d'un dégagement intense de l'oxygène aux environs de +1.0 V/ECS.

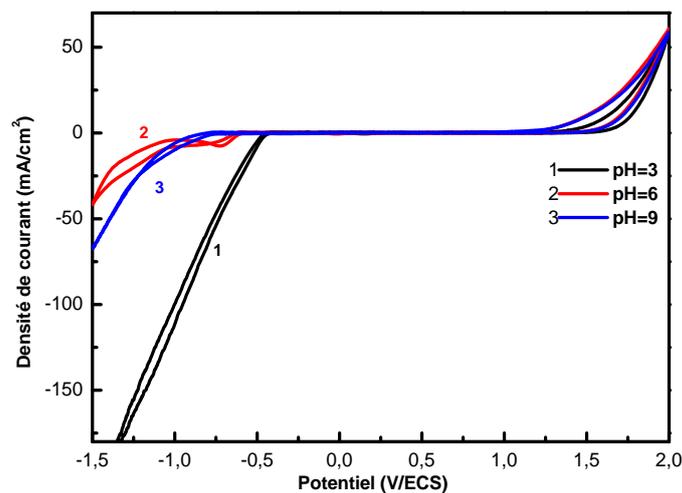


Figure III.1 : Voltamogrammes cycliques de l'électrolyte support (citrate de Na) à différents pH. Vitesse de balayage, $v_b = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) Effet de la vitesse de balayage

Le suivi de l'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes limitantes le processus réactionnel dans le milieu étudié. Nous avons ainsi tracé plusieurs voltampérogrammes de l'électrodéposition de nickel sur du platine avec différentes vitesses de balayages (fig. III.3). Les tracés des branches cathodiques puis anodiques sont présentés sur les figures (III.3) et (III.4) Nous avons

également suivi l'évolution des paliers de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (fig. III.5) :

Lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité du courant cathodique augmente aussi. Le tracé de la variation de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique $I_p = f(v^{1/2})$ donne une droite passant par l'origine la réaction, indiquant un transfert de charge contrôlé par la diffusion [75], selon les critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques dans la voltaampérométrie cyclique cité dans le chapitre II. Au balayage de retour, l'intensité du second pic (relatif à la formation probable de l'hydroxyde) augmente au dépend du premier (oxydation simple du nickel) avec un décalage de leurs potentiels vers des valeurs plus « nobles ».

a) Effet de pH

Un courant de réduction relativement intense à pH=3 par rapport aux autres pH est dû au dégagement de l'hydrogène en compétition avec la déposition de Ni, ce qui affaibli le rendement de déposition de nickel dans de tels milieux acides, comme l'on peut le constater sur la partie anodique du voltamogramme (fig. III.6), où le pic de dissolution à potentiel 0.075 V/ECS (à pH=3) est plus faible en densité ($i=10.74$ mA/cm²) que les autres.

En augmentant le pH à 6, le courant cathodique devient moins important, ce qui se traduit par l'augmentation de la quantité de nickel déposée et un courant d'oxydation plus intense ($i=14.62$ mA/cm²). Pour un milieu plus alcalin (pH=9), on voit clairement une dépolarisation de la partie cathodique qui se traduit par la déposition d'une plus grande quantité de Nickel (rendement plus important) et un dégagement de l'hydrogène moins intense, comme en témoigne le pic d'oxydation visible à potentiel 0.62 V/ECS, d'une intensité $i=52.38$ mA/cm² (plus cinq fois plus intense qu'à pH=3).

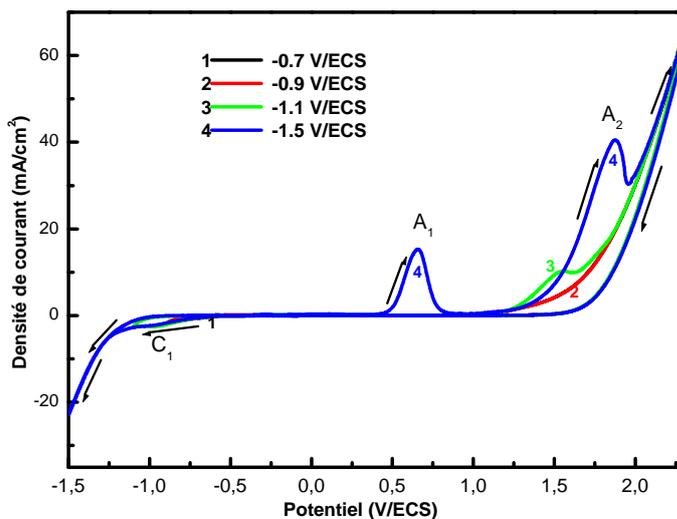


Figure III.2 : Voltammogrammes de Ni, à pH=6 et $v_b=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Influence de la limite cathodique.

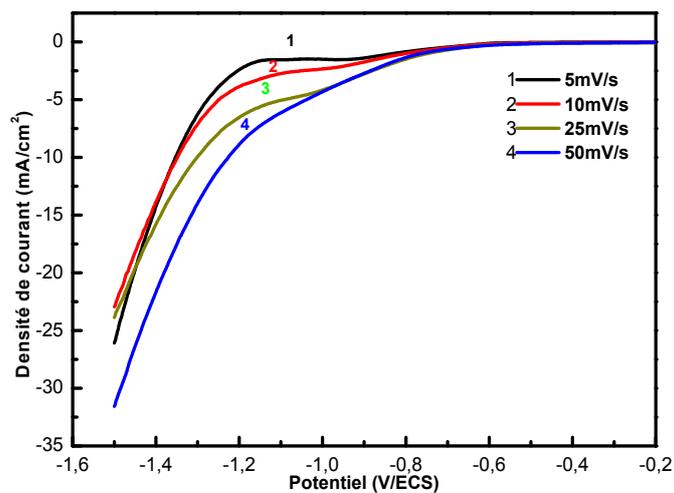


Figure III.3: Voltampérogrammes relatifs à l'électrodéposition de Ni à différentes vitesses de balayage ($T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$).

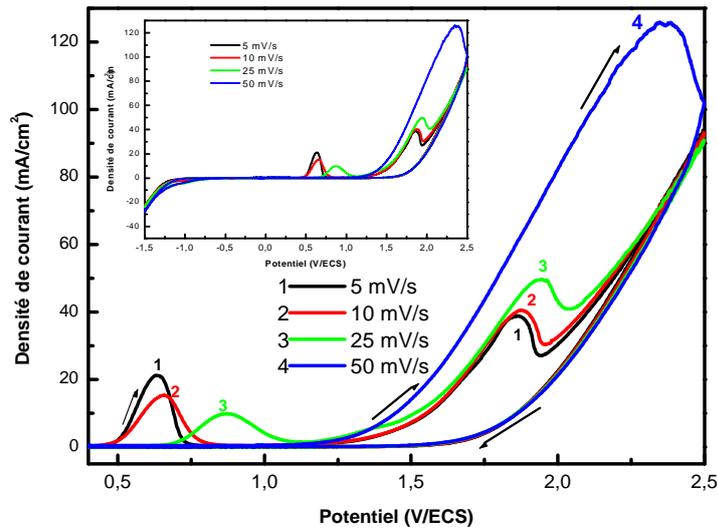


Figure III.4 : Voltampérogrammes de Ni à différentes vitesses de balayage (pH= 6, limite cathodique : -1.5 V/ECS).

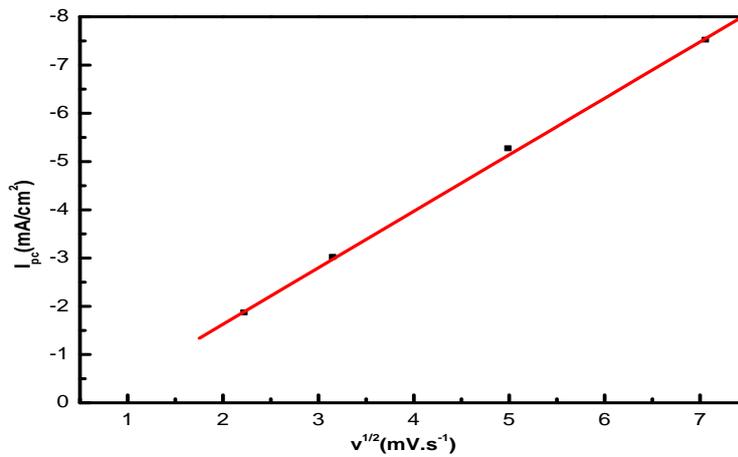


Figure III.5: Evolution de la variation de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de l'électrodéposition de Ni (pH=6, T=25°C°).

On a observé pour les deux solutions, à pH=6 et pH=9, des pics d'oxydation qui se déplacent vers des potentiels les plus positifs, ce qui permettrait de conclure que, l'augmentation du pH correspond à une diminution du potentiel électrochimique de réduction des ions H^+ : plus le pH est élevé, plus le potentiel correspondant au dégagement de hydrogène se rapproche du palier de diffusion du Ni ; alors qu'un pH acide rend le dégagement d'hydrogène plus fort et par conséquent, gêne le déposition de Nickel.

c) Effet de la température

Le tracé des courbes potention-dynamiques à différentes températures d'électrolyse (Figure. III.7) montre que la densité de courant de décharge des ions H^+ est déplacée vers des potentiels moins cathodiques et le dégagement de l'oxygène vers de potentiels moins positifs, accompagnées d'une augmentation de densité de courant. Ces comportements sont attribués à l'amélioration de la conductivité du bain suite à l'augmentation de la température. Les pics de dissolutions sont devenus plus intenses lors l'augmentation de la température, ce qui prouve une croissance de la quantité de Nickel déposée.

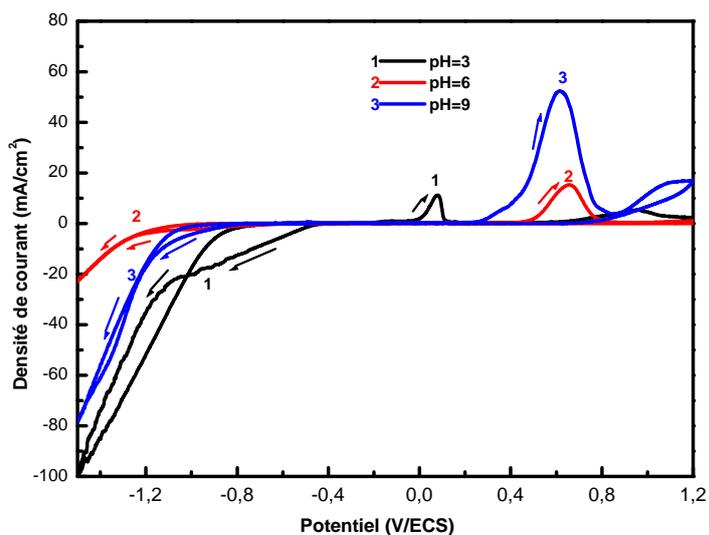


Figure III.6 : Influence du pH sur les voltammogrammes de Ni.
(Substrat en Pt, $T=25\text{C}^\circ$ et $v_b=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

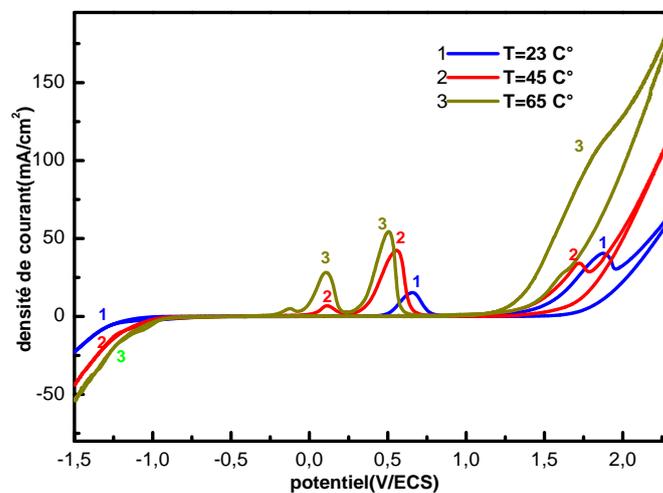


Figure III.7 : Effet de la température sur les voltampérogrammes de Ni (pH=6 et $v_b = 10\text{ mV/s}$).

III.1.1.3. Voltampérogrammes du système Ni-W

Le calcul des potentiels thermodynamiques est fait à partir de la relation de NERNST:

$$E_{eq(M^{n+}/M)} = E^0_{eq(M^{n+}/M)} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[M^{n+}]}{[M]}\right) \quad \text{(III-1)}$$

Pour la co-déposition de Ni-W, on peut noter que théoriquement, pour une phase riche en tungstène, la réduction des ions H^+ n'intervient presque pas. En revanche le dépôt d'une phase riche en nickel s'effectue avec un dégagement d'hydrogène.

La figure (III.8) présente les balayages aller- retour des voltamétries cycliques effectuées sur l'électrode de platine à pH=6. Le voltampérogramme est effectué à la vitesse de balayage de 10 mVs^{-1} . Notons que cette série de mesure a été déterminée pour plusieurs limites cathodiques.

En allant du potentiel à l'abandon ($E_{eq}=0.207 \text{ V/ECS}$) vers des potentiels cathodiques, on note un très faible courant de réduction suivi à partir -0.89 V/ECS d'une augmentation rapide de la densité de courant cathodique. Au balayage retour, un croisement de courbes est observé aux environs de -1.048 V/ECS , signe d'un processus de nucléation. Au fur et à mesure que le potentiel augmente légèrement, la densité de courant croît rapidement.

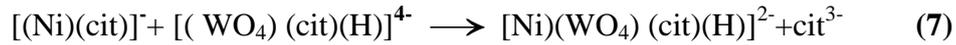
Généralement l'application d'un potentiel de plus en plus négatif pour la déposition d'alliage binaire tend à accroître la teneur du métal le moins noble dans le dépôt. Le co-dégagement d'hydrogène masque en fonction de pH de l'électrolyte les paliers de diffusion d'un ou des deux espèces actives.

On souligne aussi l'augmentation de l'intensité de pic de dissolution avec le potentiel de la borne cathodique, signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt de NiW.

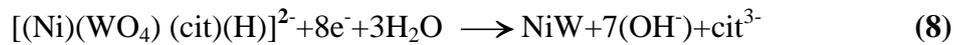
La courbe de déposition du NiW est différente aux potentiels moins négatifs par rapport au Ni seul, l'effet est attribué probablement à la diminution de l'énergie libre nécessaire à la formation de l'alliage comme le montre le voltamogramme de la figure (III.19), [74, 76].

Dans ce milieu, les réactions cathodiques possibles sont la réduction du proton dont le potentiel électrochimique théorique est $E_{H^+/H_2} = -0.600$ V/ECS à pH entre 5 à 6, et une formation d'un dépôt NiW, selon des hypothèses ont été suggéré récemment par Younes-Metaler *et al* [77]:

(a) Complexes le tungstate / citrate formes un complexe avec nickel citrate dans la solution ou sur la surface;



(b) Ce complexe ternaire du type $[Ni(WO_4)(cit)(H)]^{2-}$ est le précurseur pour la déposition de l'alliage Ni-W;



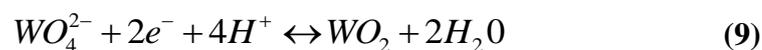
(c) Le nickel peut être déposé aussi et se complexe avec citrate ou ammoniacque.

Le dégagement de l'hydrogène sur l'alliage Ni-W est plus intense que sur le nickel, ce qui est visible sur les voltaampérgrammes, se caractérisant par des surtensions plus faibles.

Aux potentiels -1.4 V/ECS et à -1.5 V/ECS l'allure du voltamogramme est presque identique (le taux de dissolution est presque le même pour les deux cas), mais pour un potentiel de -1.2 V/ECS, le premier pic anodique diminue d'intensité de densité de courant 2.4 fois, à -1 V/ECS ce pic diminue 18.4 fois par rapport au potentiel -1.5 V/ECS et diminue presque 60 fois pour le potentiel cathodique -0.9 V/ECS.

Dans la partie anodique des voltamogrammes, on peut enregistrer deux pics de dissolution intenses, très proches et larges, signe de la présence de deux dépôts, le pic (A_1) est le plus important, il apparaît à partir de $A_1=0.029$ V/ECS et le deuxième pic (A_2) à $A_2=0.184$ V/ECS.

Le premier pic correspondrait probablement à l'oxydation du WO_2 en WO_4^{2-} , produit incorporé dans le dépôt lors de la réaction de réduction de l'oxyde de tungstène à une valence plus faible.



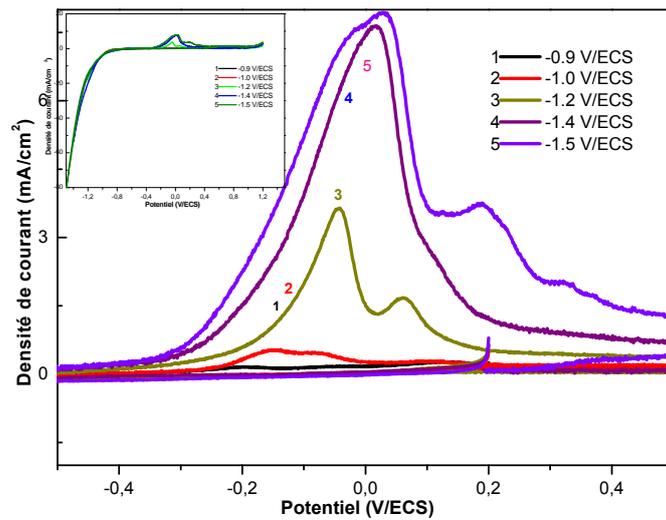


Figure III.8 : Voltampérogrammes de Ni-W à pH=6, T=23°C et $V_b=10$ mv/s.

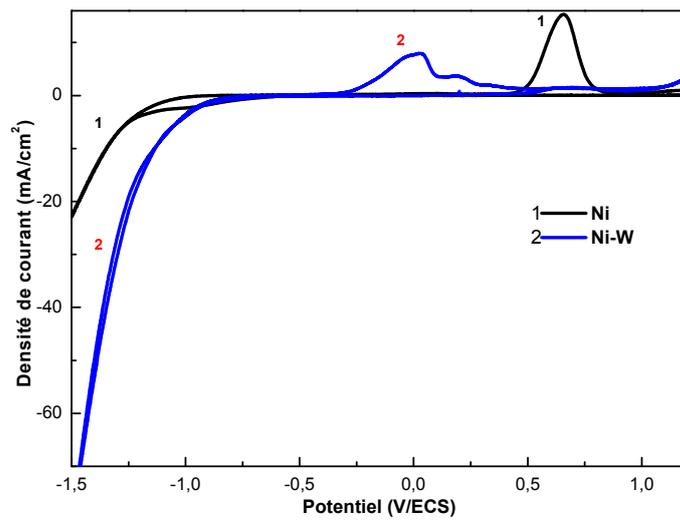
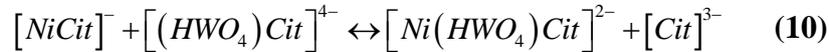


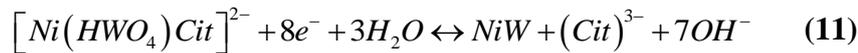
Figure III.9 : Voltampérogrammes comparatifs entre Ni et Ni-W, à pH=6, T=23°C et $v_b=10$ mV.s⁻¹.

Le deuxième pic peut correspondre l'oxydation de l'alliage Ni-W formé lors de la réduction à potentiel plus cathodique [78].

En présence du citrate, le précurseur pour la déposition de l'alliage Ni-W est due à la formation des mélanges des complexes :



Le complexe tertiaire capte $8e^-$:



a) Effet de vitesse de balayage :

Lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité des pics cathodiques de l'alliage augmente avec un décalage des pics vers des valeurs de potentiel plus négatifs mais au balayage de retour, l'intensité des derniers pics anodiques augmente. Ainsi les pics de dissolutions se décalent vers des valeurs de potentiels plus positif.

Le tracé de la variation de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique $I_p = f(v^{1/2})$ donne une droite qui ne passe pas par l'origine (voir figure III.12).

Le tracé de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique, $E_{pc} = \log(v)$, est presque une courbe et selon les critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques dans la voltampérométrie cyclique cité dans le chapitre II, ceci implique que le processus est semi rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régit par la diffusion ; le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électro-active.

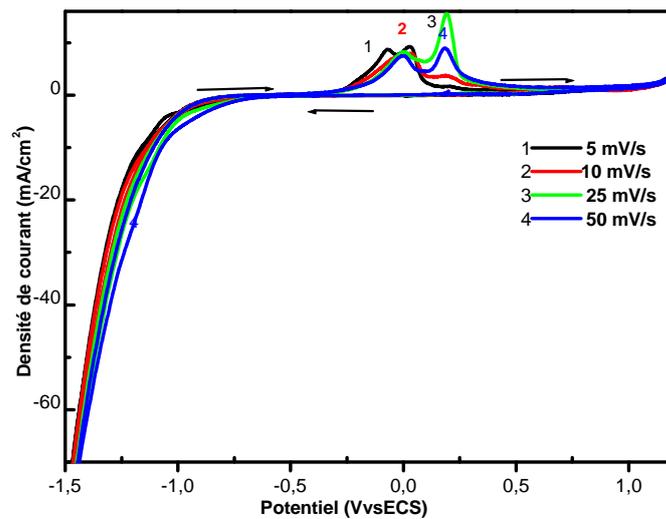


Figure III.10 : Voltampérogrammes de Ni-W, à pH=6 , T=25°C° et à différentes vitesses de balayage.

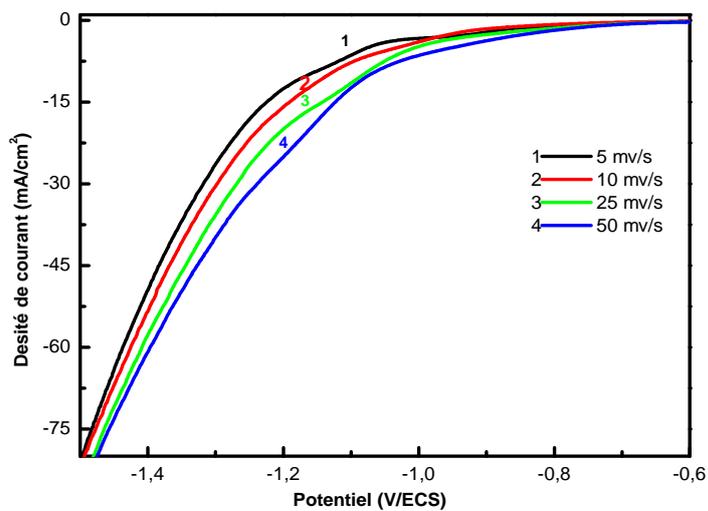


Figure III.11: Voltampérogrammes relatifs à l'électrodéposition Ni-W, à pH=6 et à différentes vitesses de balayage pour les phases aller.

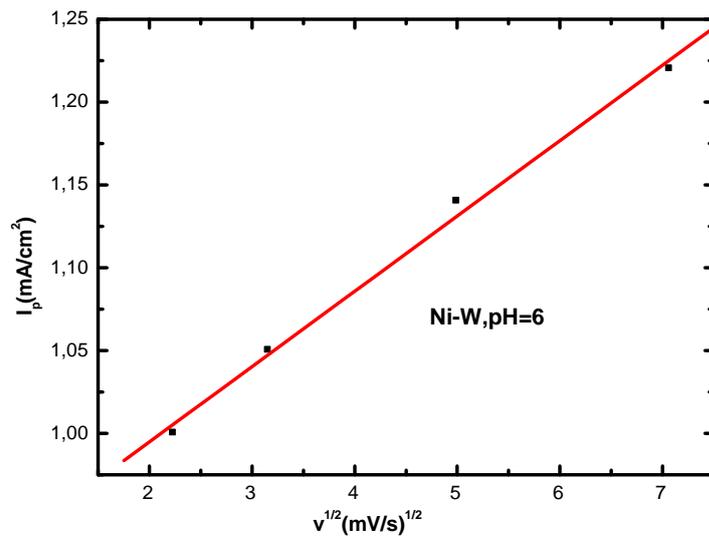


Figure III.12 : la variation de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage de l'électrodéposition Ni-W à pH=6.

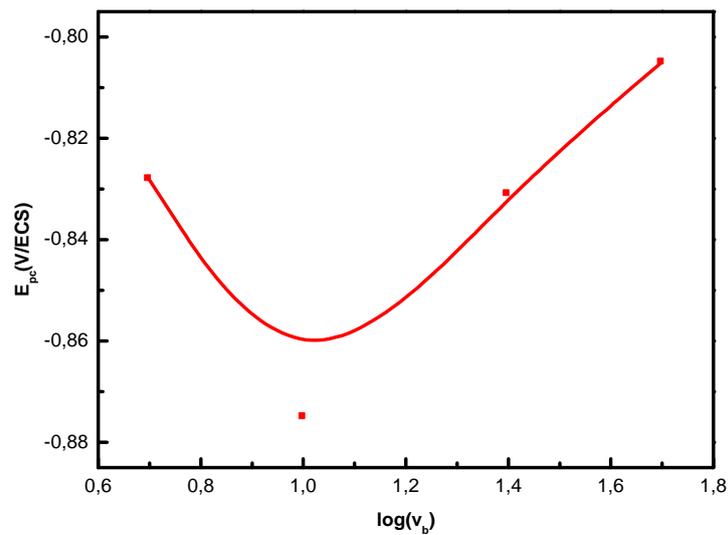


Figure III.12 : La variation de potentiel cathodique en fonction de logarithme des vitesses de balayage de l'électrodéposition Ni-W à pH=6.

Ce résultat obtenu est confirmé par Younes-Metaler *et al.* [77], qui ont trouvé que la réaction de co-déposition de l'alliage Ni-W est contrôlée par transfert de masse dans un bain de citrate ammoniacal.

b) Effet du pH

Lors de la déposition de Ni-W à partir d'un bain de citrate ammoniacale, quatre processus cathodiques ont lieu, plus ou moins simultanément:

- (a) Dégagement d'hydrogène.
- (b) Réduction du tungstate en tungstène métallique ou en de valences plus faibles des oxydes formés.
- (c) Déposition de Ni.
- (d) Finalement déposition de Ni-W [79].

La réduction de l'ion WO_4^{2-} est comme suit:



Le potentiel standard est donné d'après M.Pourbaix [54].

$$E_{rev} = 0.049 - 0.0788pH + 0.0098 \log [WO_4^{2-}]$$

$$\text{À } pH=3, [WO_4^{2-}]=0.1 \text{ mol/l, } E_{rev}=-0.328 \text{ Vvs ECS}$$

$$\text{À } pH=6, [WO_4^{2-}]=0.1 \text{ mol/l, } E_{rev}=-0.562 \text{ Vvs ECS}$$

$$\text{À } pH=9, [WO_4^{2-}]=0.1 \text{ mol/l, } E_{rev}=-0.92 \text{ Vvs ECS} \quad [61].$$

On constate d'après ces potentiels réversibles, si on ajuste le pH vers des valeurs basiques les potentiels de déposition se décalent vers des valeurs plus cathodiques.

On observe une augmentation faible de l'efficacité faradique de courant cathodique lorsque on ajuste le pH par l'ammoniaque ce qui est confirmé par Younes [77].

Lorsque on augmente le pH à 9, on constate un rapprochement de potentiel entre le Ni et le W.

Un courant cathodique moins intense à pH=6 et pH=9, ceci est du plus probablement au faible dégagement de l'hydrogène, au contraire à pH= 3 ou on aperçoit un courant cathodique très intense du à forte dégagement de l'hydrogène.

Le déplacement des pics de dissolution vers des potentiels les plus positifs si le pH varie de 3 à 9, est du plus probablement à la croissance de teneur de Ni dans l'alliage Ni-W et lorsqu'en augmentant la proportion du Ni, l'alliage devient plus en plus noble, car selon M.D. Obradovic *et al.* [79], le nickel se complexe avec l'ammoniaque, en donnant des complexes plus stables par rapport aux complexes de

tungstène WO_4^{2-} ($[(WO_4)(NH_4)]^{-1}$) dont $\log K_f = 4.74$ est inférieur à $\log K_f = 8.74$ du complexe $[(Ni)(NH_4)]^{3+}$.

b) Effet de la température

La densité de courant de décharge des ions H^+ est déplacée vers des potentiels très cathodiques et le dégagement de l'oxygène vers de potentiels très positifs, ces courbes montrent également une augmentation de densité de courant avec température (voir figure III.14), ces comportements sont attribués à l'amélioration de la conductivité du bain qui est due probablement à l'augmentation de la température. Les pics de dissolutions sont devenus plus intenses lors de l'augmentation de la température, ce qui prouve une augmentation des taux de dépôt de Ni-W, l'efficacité faradique croît mais le taux de W reste approximativement constant selon N. Eliaz *et al.* [58] et d'après Juskenas *et al.* [80], l'épaisseur du dépôt croît avec la température de l'électrolyte.

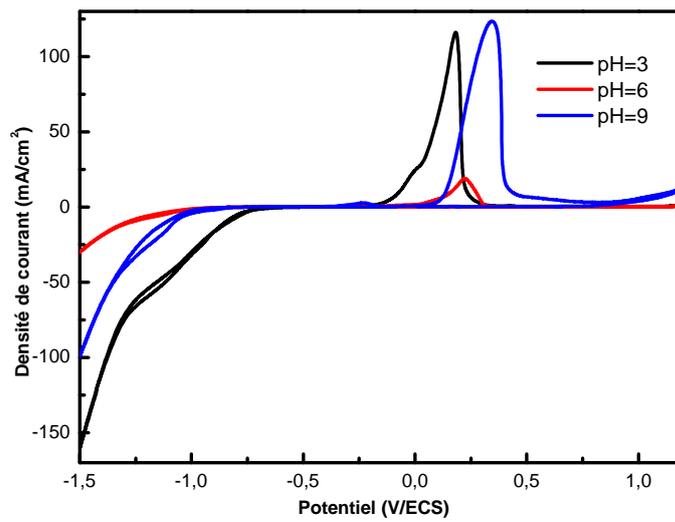


Figure III.13 : Effet de pH sur l'électrodéposition de Ni-W à $v_b= 5\text{mv/s}$ et $T= 22\text{C}^\circ$.

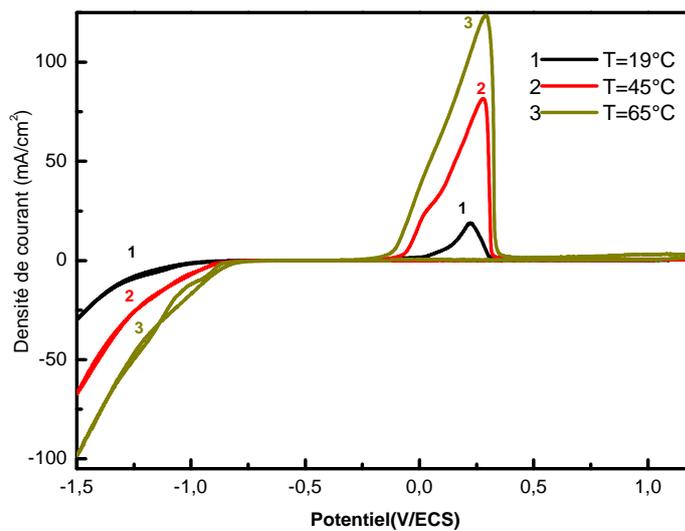


Figure III.14 : Effet de la température sur l'électrodéposition de Ni-W, à $\text{pH}=6$ et $v_b=5 \text{ mV/s}$.

III.1.2. Etude par chronoampérométrie:

En exploitant les résultats de la voltampérométrie nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation de dépôts de bonne qualité. Comme indiqué sur les voltampérogrammes de la figure (III-2) et figure (III-8), on observe lors du balayage aller un pic cathodique qui apparaît à un potentiel d'environ -1 V ce pic est caractéristique de la réduction, étape nécessaire pour l'obtention du dépôt comme nous l'avons expliqué auparavant. En nous appuyant sur ces résultats nous avons pu déposer du nickel et des alliages de nickel tungstène, sous contrôle potentiostatique à partir de la même solution initiale et ceci en soumettant l'électrode de travail à des potentiel à partir de -0.70 à -1.35 V/ECS pour quelques secondes et parfois jusqu'à une minute.

On observe que le chronoampérogramme se subdivise en trois parties. La première partie qui commence dès le début du processus jusqu'au début de la montée du courant correspond à la décharge de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes, la courbe ensuite affiche une remonté du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser enfin sous forme d'un palier pour un temps assez important dans tout le processus indiquant l'établissement d'un régime diffusionnel qui régit la croissance des films obtenus.

Les différents chronoampérogrammes présentent néanmoins quelques nuances entre eux. Il est clair que l'intensité du courant est fonction du potentiel imposé. Ainsi si on augmente le potentiel la quantité de charge augmente ce qui se traduit par l'augmentation du taux de dépôt et vice versa. Cependant les potentiels les plus négatifs appliqués ont comme conséquence un dégagement plus important d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. En effet le dégagement d'hydrogène en excès peut affecter la qualité du dépôt tant du point de vue mécanique qu'esthétique il provoque le détachement facile du dépôt et il influe aussi sur son uniformité comme il a été rapporté par I. Zhitomirsky *et al.* [81].

L'explication est simple l'hydrogène lors de son dégagement au niveau de l'électrode de travail occupe des sites sur cette électrode en créant ce qu'on appelle des sites bloquants limitant la réduction nickel ou alliage de nickel et donc affectant la formation du dépôt dans ces sites bloquants.

Pour étudier le mode de nucléation du nickel et de l'alliage Ni-W sur électrode platine, une série de mesures chrono-ampérométriques a été effectuée pour plusieurs potentiels de dépôt à différentes pH et à différentes T, ensuite une modélisation de Sharifker-Hills a été prise.

III.1.2.1. Nucléation et croissance de Ni sur le platine:

On peut noter d'après la figure III.15, la densité de courant augmente d'une façon proportionnelle avec le potentiel.

Pour des potentiels moins cathodique (-1.1 V/ECS, -1.18 V/ECS), les transitoires présentent une décroissance puis une stabilisation au cours de temps. Cette étape correspond à la réduction des H^+ .

Pour des potentiels très cathodique supérieurs à -1.2 V/ECS, les transitoires montrent une décroissance suivie d'une augmentation de la densité de courant jusqu'au maximum $i_{\max} = -85 \text{ mA/cm}^2$, durant 2.5 secondes, cette zone correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes, et on observe à nouveau une légère décroissance du courant qui correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode, suivi par une stabilisation au cours de temps, conformément à la loi Cottrell selon un régime pseudo-stationnaire. Cette troisième zone traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du dépôt. Cette évolution de la densité de courant est caractéristique de la croissance d'un dépôt de nickel.

Pour mettre en évidence le mode de nucléation du nickel, nous avons comparés les résultats obtenus aux modèles théoriques 2D et 3D, dans ce cas nous appliquerons le modèle de Sharifker-Hills.

Pour tracer l'évolution $(I/I_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) , la figure (III.16) montre les résultats obtenus dans un bain de nickel à pH=6.

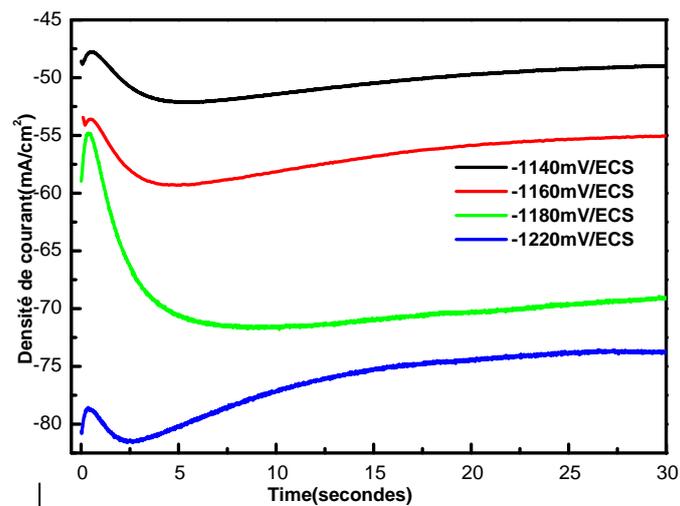


Figure III.15 : Chronoampérogrammes de Ni, à pH=6 et T=23C°.

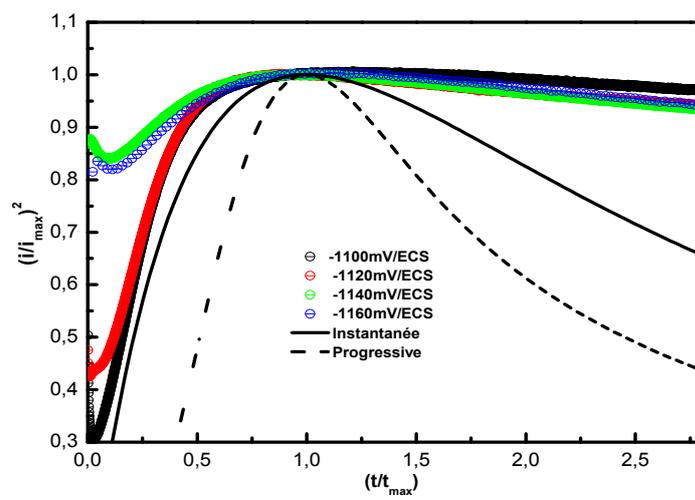


Figure III.16 : Courbes Ni, à pH=6 et T=23C°, relatives aux fonctions sans dimension $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) .

En comparant les différentes courbes ci-dessus, il est clair que le Ni adopte une nucléation instantanée dans l'intervalle $t/t_{\max} = 0.8$ à 1.17 s ; sauf qu' on observe un écart du modèle qui peut être dû au dégagement de l'hydrogène ou à la morphologie des noyaux [82, 83].

Il est admis que lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale selon S. Omanovic et al [84]. Cela confirme ici que la surface de notre électrode est plus rapidement couverte. Ce qui peut vouloir dire que lorsque la surtension cathodique augmente cela agit sur l'accroissement des germes déjà déposés.

III.1.2.2. Nucléation et croissance de l'alliage Ni-W sur le platine

Sous contrôle potentiostatique à différents potentiels cathodiques, l'électrodéposition l'alliage Ni-W sur le fil de platine, donne en général des allures de même forme.

D'après la figure III.17, on peut observer que la densité de courant augmente d'une manière proportionnelle avec le potentiel jusqu'à atteindre $I_{\max} = -11 \text{ mA/cm}^2$ pendant un temps maximal $t_{\max} = 1.25$ s pour une tension -1120 mV/ECS , cette zone correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes qui est plus long par rapport au temps de déposition individuel de nickel, suivi par une stabilisation au cours de temps conformément à la loi Cottrell et un régime pseudo-stationnaire qui s'établit où la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film. Ensuite, on observe une chute moins importante que celle observée avec Ni cité précédemment du courant au début de processus, et suivi par une augmentation légère du courant qui peut être expliquée par la formation de dépôt de l'alliage et à par la croissance des germes.

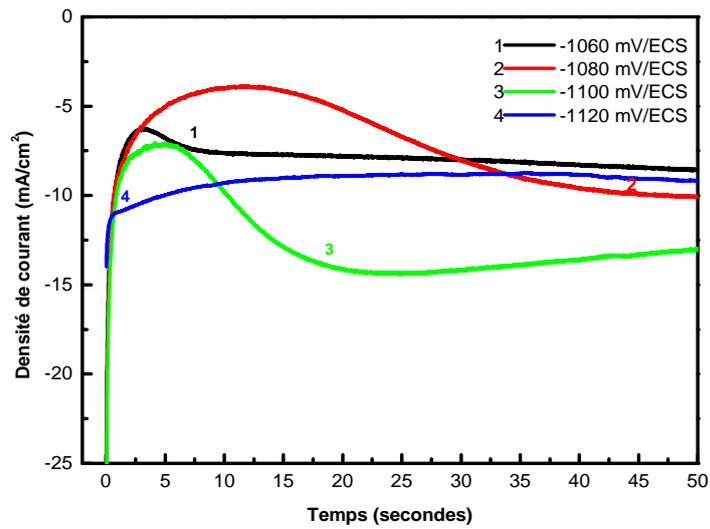


Figure III.17: Chronoampérométries de Ni-W à pH=6 et T=23°C.

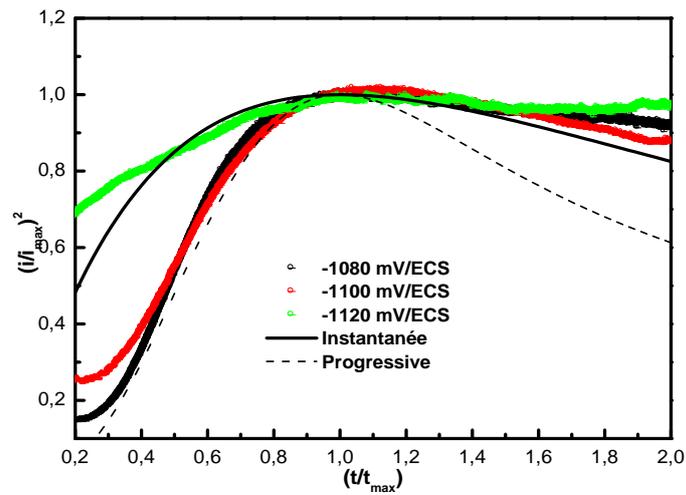


Figure III.18 : Courbes Ni-W à pH=6, relatifs aux fonctions sans dimension $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) .

En comparant les différentes courbes de la figure (III.18), il est clair que l'alliage Ni-W adopte une nucléation instantanée si $t/t_{\max} > 1$ quelque soit le potentiel cathodique imposé, et un passage d'une nucléation de type instantanée à une nucléation de type progressive lorsque $t/t_{\max} < 1$ sauf pour le potentiel -1120 mV/ECS qui reste instantané. La figure montre également que toutes les courbes expérimentales divergentes des courbes théoriques. Elle a été expliquée par l'existence de réaction concurrente de dégagement d'hydrogène ou la morphologie des nuclei [82, 83].

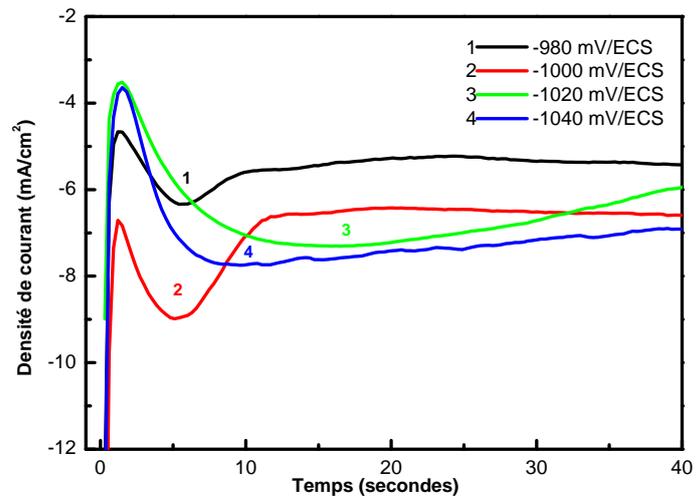
III.1.2. 3. Effet de pH sur la nucléation de Ni-W

Selon la figure III-17, on constate que si on change l'électrolyte à un milieu acide de pH=3 on voit qu'il y'a un changement d'allure des chronoampérogrammes par rapport au bain de pH=6, ce qui se traduit plus probablement par l'effet des ions H^+ et surtout si on applique des potentiels plus importants supérieur à -1.0 V/ECS (plus proche au dégagement de l'hydrogène); au contraire des allures très uniformes à pH=9, malgré les potentiels élevés, ce qui explique que le dégagement de l'hydrogène est inhibé par l'ajout de l'ammoniaque. Un rendement faradique supérieur aux d'autres bains, environ 100 fois, selon I_{\max} qui peut atteindre une valeur de 110 mA/cm² à $t_{\max}=1.24$ s. ce qui est montré par O.Younes .E.Gileade [59], sauf que le taux de Ni augmente par rapport au taux de W.

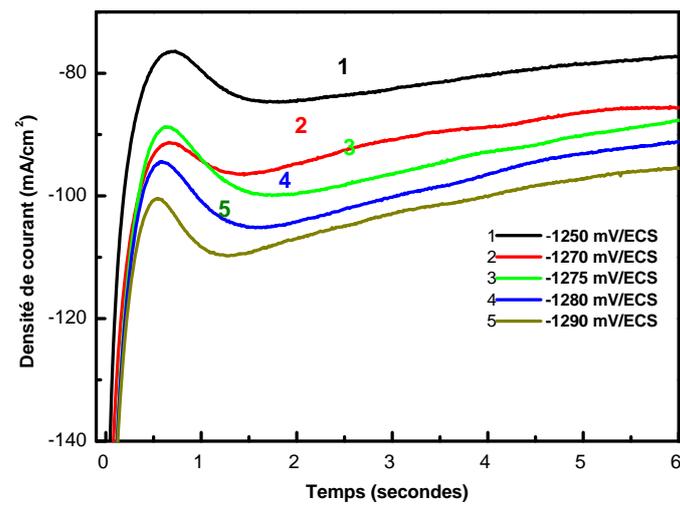
En comparant les différentes courbes, on voit à pH=3, que l'alliage Ni-W, adopte une nucléation progressive à potentiels -980 mV et -1020 mV et une nucléation instantanée à potentiel -1020 mV/ECS. Mais à pH=9 l'alliage suit une nucléation instantanée à tous les potentiels, l'écart des courbes expérimentales par rapport aux courbes théoriques est due au dégagement de l'hydrogène ou la morphologie des nuclei [82, 83].

III.1.2. 4. Effet de la température sur la nucléation de Ni-W

les figures III-19-a et b, représentent l'augmentation de température à $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'alliage Ni-W à pH=6, suit une nucléation instantanée sauf à potentiel -1050 mV/ECS, adopte une nucléation progressive, et à $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'alliage suit une nucléation instantanée et l'écart des courbes par rapport aux courbes théorique de Sharifker-Hills devenus plus grand, à cause de l'effet de l'élévation de température.

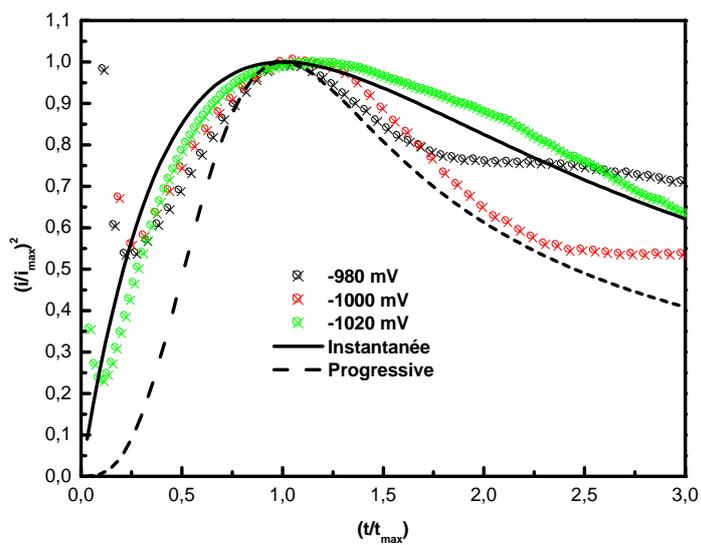


a)

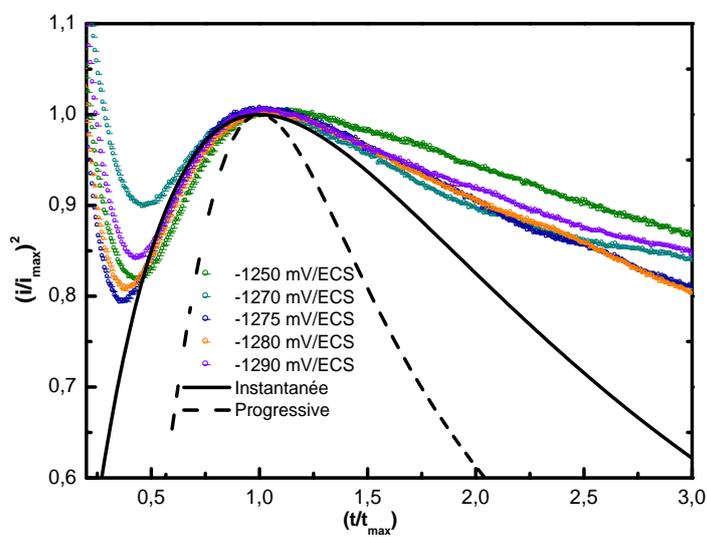


b)

Figure III.17: Chronoampérométries du système Ni-W sur platine à T=23 C° :
a) pH=3 . b) pH=9.

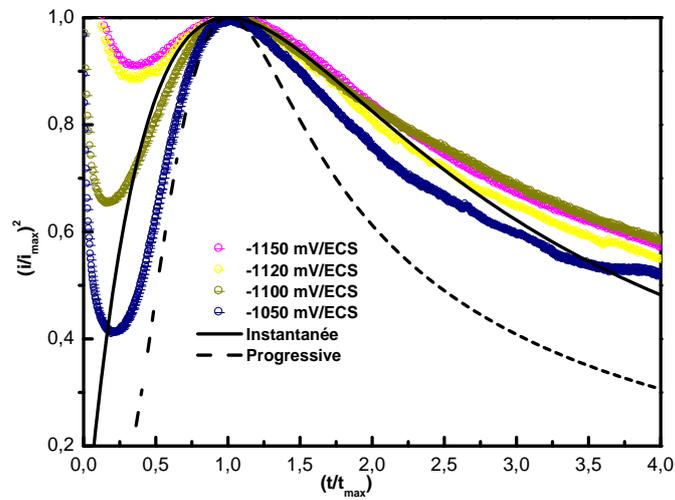


a)

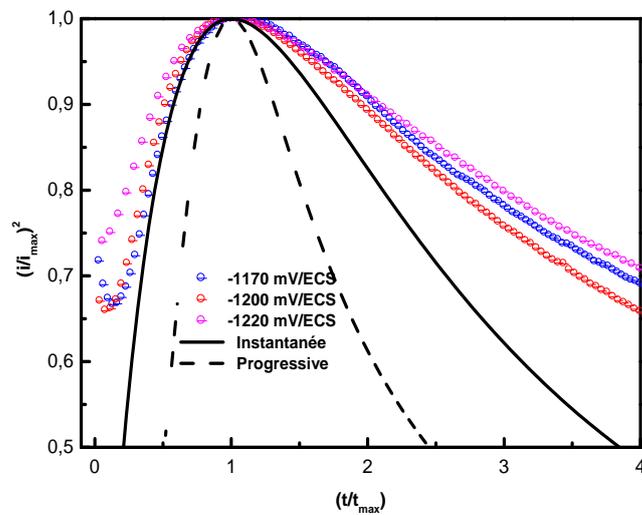


b)

Figure III.18 : Courbes relatives aux fonctions sans dimension $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) : **a)** Ni-W à pH=3. **b)** Ni-W à pH=9.



a)



b)

Figure III.19 : Courbes relatifs aux fonctions sans dimension $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) pour le dépôt Ni-W à pH=6: **a)** T=45C°. **b)** T=65C°.

III.1.3. Dépôt en mode potentiostatique

Les dépôts de Ni et des alliages de Ni-W ont été effectués à potentiels imposés (-0.9 V , -1.0 V , -1.1 V , -1.1 V, -1.2 V, -1.3, -1.4 V/ECS) pendant 10 minutes, 15 minutes et 30 minutes à pH=6 et à température ambiante, par la méthode de chronocoulométrie ,sur un substrat de cuivre à partir des bains mentionnés précédemment dans le chapitre II . L'évolution de la quantité de charge au cours de la déposition est présentée sur la figure (III.20).

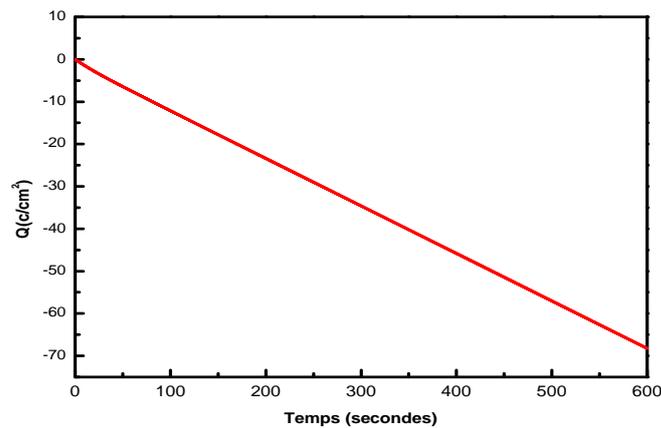


Figure III.20 : Chronocoulogramme d'une déposition Ni-W à pH=6, sur un substrat de cuivre, pendant t=10 mn.

III.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts de Ni et Ni-W sur le substrat de cuivre

III.2.1. Morphologie et composition par MEB et EDX des dépôts de Ni et Ni-W sur un substrat de cuivre

La caractérisation morphologique par MEB ,et les analyses quantitatives par EDX des dépôts de Ni et des alliages Ni-W ont été réalisés au centre de Microscopie Electronique à balayage et microanalyse, université RENNES1, à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage de type Jeol – JSM-7100F , Field Emission Scanning Electron Microscope, dont leur accélération allant jusqu'à 30 KV et leurs agrandissements allant jusqu'à 50000. La microscopie électronique à balayage ,nous a permis d'observer la morphologie de dépôt de nickel sur le substrat de cuivre qui couvre toute la surface, compacte non poreuse, uniforme ,homogène et des grains en forme d'aiguille.

Mais pour l'alliage Ni-W la présence des fortes contraintes, des surfaces relativement lisses, des fissures très fréquentes pour tous les films, même observation à été montré par IO Mizushima et al [85], qui ont attribué probablement à la relaxation d'une résistance à la tension interne dans le dépôt du à la dissolution de l'hydrogène lors de l'électrodéposition, qui provoque des fissures dans la direction de l'épaisseur de la couche. Autre étude réalisée par I.O. Mizushima *et al.* [86], qui ont montré, que l'origine des stress dans le dépôt Ni-W est due aux coefficients d'expansion thermique de Cu, Ni et de l'alliage Ni-W, qui sont respectivement 15.4×10^{-6} , 12.5×10^{-6} , $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette différence entre le substrat de Cu et Ni, Ni-W déposés a pour conséquence un stress compressif dans le dépôt.

Des boursoufflures qui peuvent être liés à la formation des bulles d'hydrogène au cours de déposition.

La détermination de la composition de dépôt de Ni et le dépôt de l'alliage Ni-W à partir d'un bain de Watts modifié de pH= 6, à potentiel -1.2 V/ECS, à l'aide de la technique de l'EDX donne un spectre caractéristique pour chaque dépôt qui sont présentés par des figures (III.22) et (II.23).

Et au moyen de l'analyse par EDX, on peut montrer l'effet du potentiel cathodique imposé sur la composition des dépôts NiW à pH=6 (-1.1 V/ECS, -1.2 V/ECS, -1.3 V/ECS, -1.4 V/ECS).

De point de vue compositionnel les dépôts obtenus, voir tableau (III-1), ci-dessous qui montre les taux de Ni et de W dans les alliages.

Tableau III-1: Taux de Ni et W dans les alliages Ni-W obtenus à différents potentiels.

Dépôt Ni-W	Taux de W(%)	Taux de Ni (%)
-1.1 V/ECS	70	30
-1.2 V/ECS	59.2	40.8
-1.3 V/ECS	41	58
-1.4 V/ECS	33.9	66.10

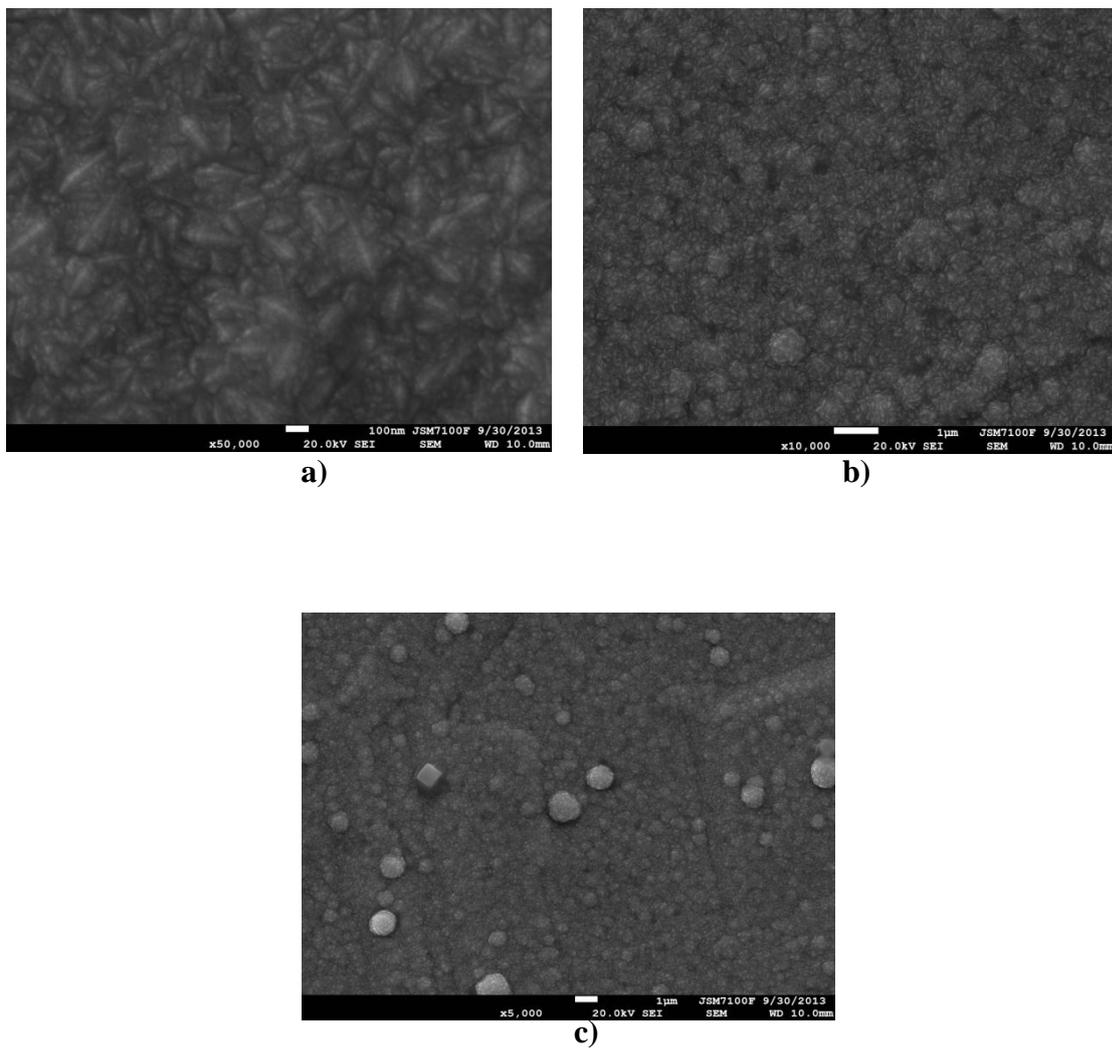


Figure III.21 : Images par MEB des dépôts de Ni-Cit ,à pH=6 et à différentes grandissements : a) x 5000. b) x 10000. c) x 50000.

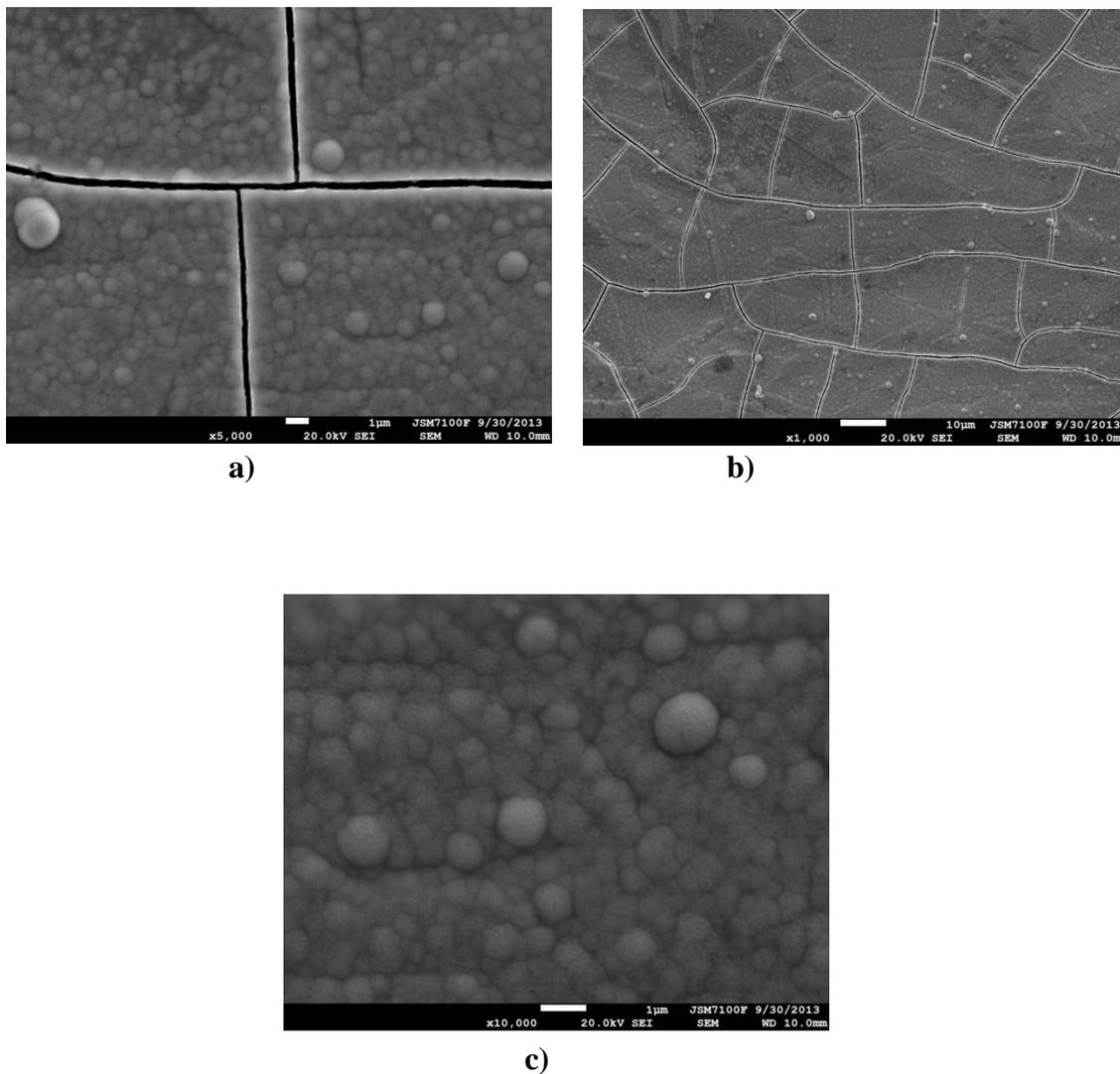


Figure III.22 : Images par MEB des alliages de Ni-W, à pH=6 et à différents agrandissements : **a)** x 5000. **b)** x 10000. **c)** x 50000.

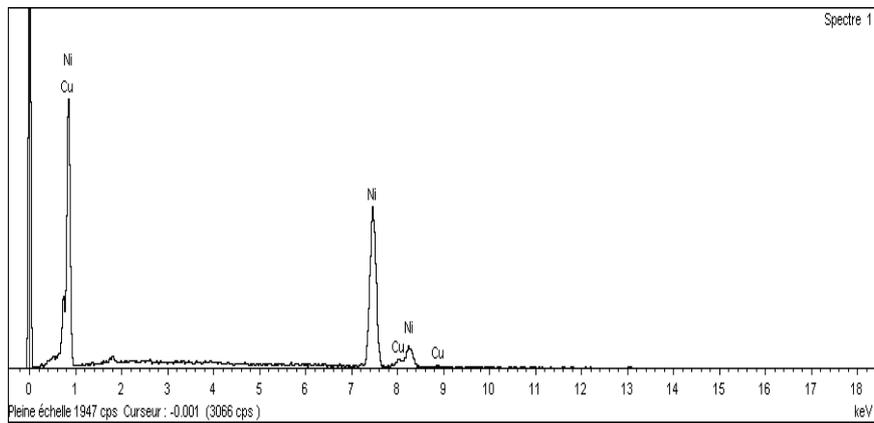


Figure III.23 : Spectre EDX d'un dépôt de Ni sur un substrat de cuivre.

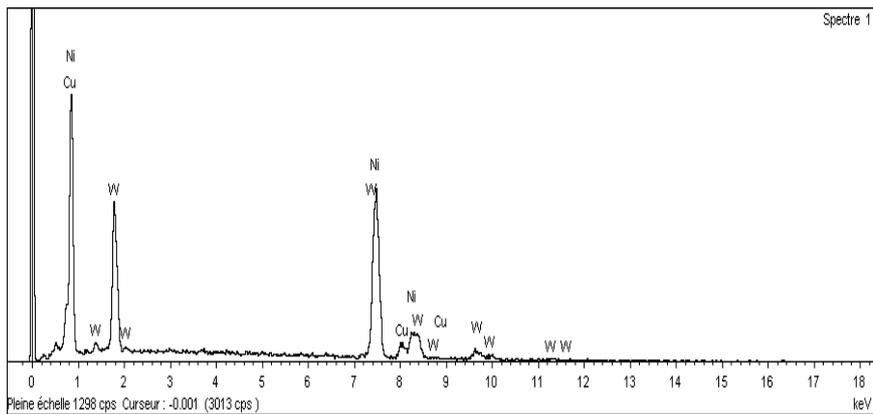


Figure III.24 : Spectre EDX d'un dépôt de Ni-W sur un substrat de cuivre.

Pour voir l'effet de pH sur le taux de déposition de chaque métal dans les alliages Ni-W préparés, à partir des bain de Watt modifié, on a obtenu à l'aide de technique EDX un tableau (III-2), qui comporte le taux de chaque métal dans l'alliage déposé à potentiel -1.4 V/ECS, durant $t= 30\text{mn}$ et à $T= 24\text{C}^\circ$.

Tableau III-2: Taux de Ni et W dans l'alliage déposé à -1.4 V/ECS.

pH	3	6	9
Ni	75.8	66.1	76.2
W	24.2	33.9	23.7

L'inconvénient de l'utilisation pH acide réside dans l'affaiblissement du rendement au courant cathodique dû au dégagement de l'hydrogène et dans la formation de poly-tungstate WO_3^{2-} suivi d'une précipitation de l'acide tungstique (H_2WO_3), d'où le faible taux de W dans le dépôt de Ni-W en milieu acide, M. Donten *et al.* [87].

A pH alcalin (pH=9), l'ajout de NH_3 dans la solution conduit à la formation de complexe $[\text{Ni}(\text{Hcit})\text{NH}_3]^{-1}$ qui facilite la déposition de Ni, d'où l'augmentation de la teneur de Ni dans le dépôt, selon M.D. Obradovic *et al.* [79].

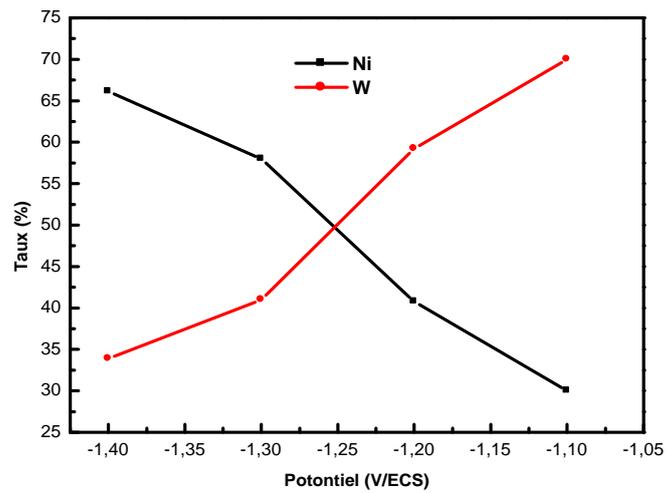


Figure III.25: Effet de potentiel cathodique sur le taux de Ni et W dans le Ni-W .

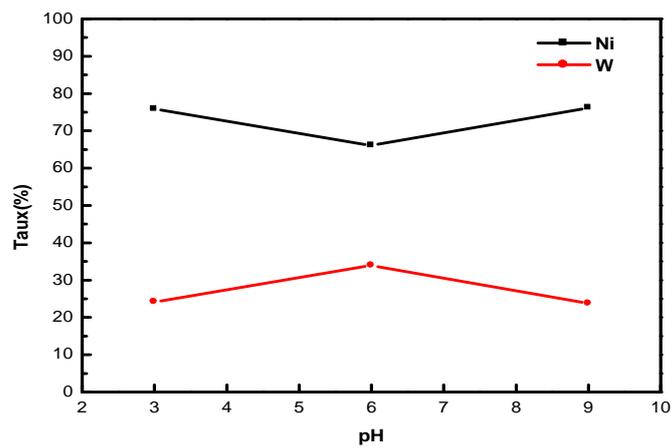


Figure III.26: Effet de pH sur le taux de Ni et W dans le Ni-W déposé à potentiel -1.4 V/ECS.

III.2.2. Caractérisation structurale par DRX des dépôts sur substrat de cuivre

Caractérisation structurale des dépôts Ni-W obtenus sur substrat de cuivre, a été effectuée par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre de type D5000 Siemens sur un goniomètre $\theta/2\theta$. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

La figure (III.27) rassemble les spectres réalisés à deux potentiels appliqués -1 et -1.2 V/ECS pendant 10mn. L'observation de l'ensemble des pics de diffraction des rayons X indique la présence d'une texture cristalline, même résultat a été trouvé par Elisa Navarro et al [88, 89] . L'angle de diffraction (2θ) varie de 10 à 90 degré.

Un changement visible entre les deux spectres dans la Figure (III.27), de deux dépôts de NiW obtenus à potentiel -1 V/ECS et -1.2 V/ECS, un changement d'intensité aux positions $2\theta=45^\circ$ et $2\theta=50^\circ$, dû au changement de taux de Ni et W et probablement à la taille des grains.

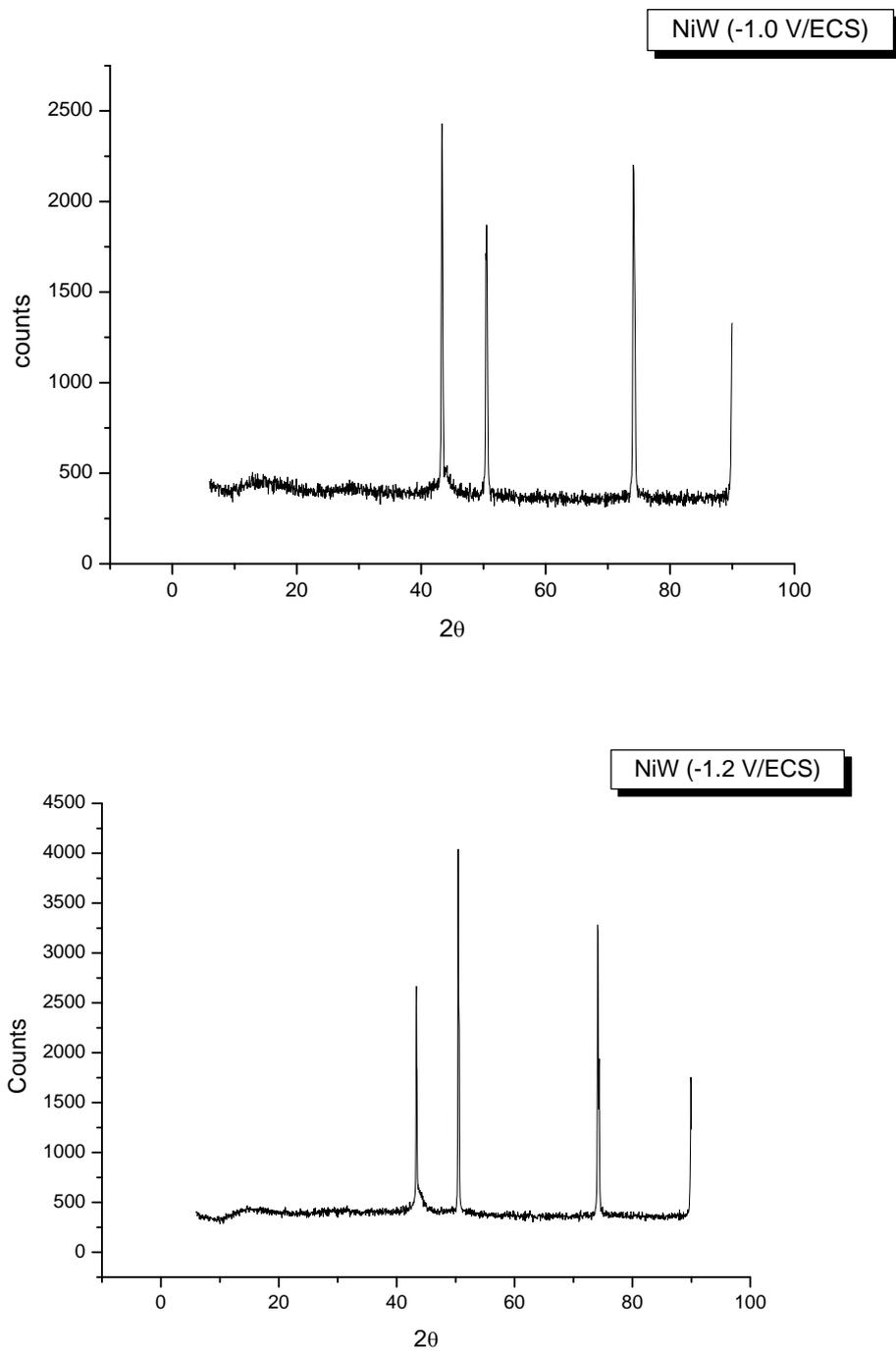


Figure III.27: Spectre DRX des dépôts NiW sur le substrat de cuivre.

Partie B: Essai de corrosion par spectroscopie d'impédance des électrodes préparés (Ni-W) dans un milieu NaCl (5%)

Le comportement de corrosion des alliages Ni-W, a été étudié par la technique de spectroscopie d'impédance dans un bain salé qui contient NaCl (5%).

la spectroscopie d'impédance a été appliqué au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist , en balayant de 50 KHz à 10 mHz avec un amplitude de 10 mV ,les courbes de Nyquist pour les alliages Ni-W sont présentés dans la figure III.28.

d'après les résultats de l'EIS obtenues dans le tableau III-3, on a la maximale résistance R_c trouvé est 57.01 KOhm .cm², et la capacité de la double couche est de 49.68 μ F/cm et celle de l'alliage Ni-W déposé à -1.10 V /ECS, et plus faible 5.588 KOhmcm² avec une capacité de 449.9 μ F/cm pour l'alliage Ni-W formé à -1.40 V/ECS . Hui et all [90] ont montré que l'élément W, est un facteur qui améliore la résistance au corrosion et ils ont proposé que le tungstène migre préférentiellement au surface pour former des oxydes de W, durant sa corrosion.

Tableau III-3: Paramètres cinétiques de l'impédance dans NaCl (5%)

L'alliage Ni-W	Taux de W%	R_{tc} (KOhm.cm ²)	C_{dc} (μ F/cm ²)
-0.90V	-	0.6881	115.6
-1.00V	-	12.37	91.58
-1.10V	59.2	57.01	49.68
-1.20V	58.45	17.63	50.52
-1.30V	41	8.48	334
-1.40V	33.9	5.588	449.9

Tableau III-4: Paramètres cinétiques comparatifs des alliages avec Ni et Pt de l'impédance dans NaCl (5%) .

Matériau	R_{tc} (KOhm.cm ²)	C_{dc} (μ F/cm ²)
Ni-W (-1.1 V/ECS)	57.01	49.68
Ni	7.012	71.61
Pt	6.030	211

Dans de la figure III.28, On a comparé la résistance à la corrosion de l'alliage Ni-W(-1.10 V/ECS) au Ni et Pt , le plus haute résistance dans un milieu salé NaCl (5%) ,à celle de Ni et celle de platine, trouvé dans tableau III-4, est celle de l'alliage électrodéposé à potentiel -1.10 V/ECS . cependant le plus faible est celle de l'alliage à potentiel-0.9 V/ECS ,où quantité de dépôt est très faible sur le substrat de cuivre (confirmé par plusieurs techniques cité avant tels que voltamétrie, EDX). Le dépôt à -1.4 V est le moins résistant à la corrosion dans un milieu salé à cause peut être de la grande taille de ces grains, démontré par une haute capacité de la double couche qui est due à une grande rugosité, par conséquence, on observe une augmentation de la densité des fissures ce qui diminue sa résistance vis-à-vis de la corrosion, même résultat a été trouvé par Viyong Wu *et al.* [91].

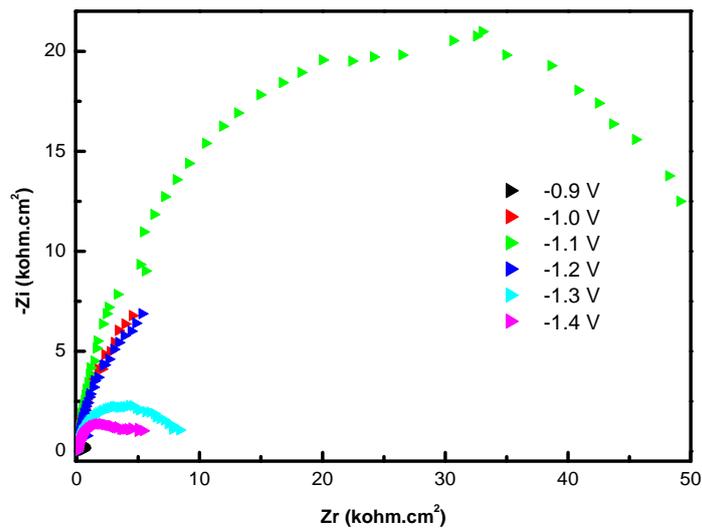


Figure III.28: Diagrammes de Nyquist en solution saline de (NaCl, 5%). Dépôts Ni-W obtenus à différents potentiels.

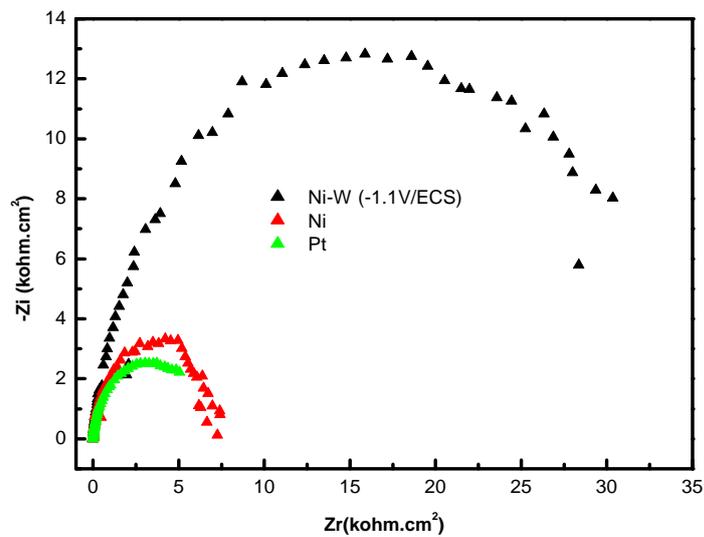


Figure III.29: Diagrammes de Nyquist de Ni, Ni-W, et Pt en solution saline (NaCl, 5%).

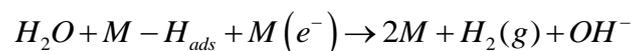
Partie C: Etude l'activité électrocatalytique en milieu KOH (25%)

III.3.1. Courbes de polarisation cathodique

L'activité électrocatalytique de HER des alliages de Ni-W qui sont préparés à partir d'un bain de Watt modifié, à pH=6, durant 30 minutes et à des potentiels ; -0.9V, -1.0V -1.1V, -1.2V,-1.3V et -1.4V/ECS, a été étudié à l'aide de la chronoampérométrie sur chacun des ces six échantillons, en imposant des potentiels qui varient de -1.4 V jusqu'à -1.00 V(avec un pas de 10 mV), dans un bain alcalin de KOH(25%), après on mesure le courant limite de Cottrell à chaque potentiel. Finalement à partir ces chronoampérogrammes obtenus, on a enregistré dans un tableau pour chaque échantillon les valeurs de potentiel imposés et le courant limite Cottrell. on a tracé des courbes de polarisation $\eta = f(\log(i))$, point par point où à l'axe des abscisses les valeurs de potentiels imposés et à l'axe des ordonnées logarithme décimal des courants limites de Cottrell (voir figure III-30 et figure III-31).

Pour déterminer les paramètres cinétiques, tels que b, j_0 et, on a tracé les droites de Tafel et on a obtenu ces résultats dans le tableau III-5.

D'après ces résultats on peut estimer approximativement que le paramètre α de plupart de ces plupart alliages Ni-W se rapprochent à une valeur de 1.5 et paramètre b à une valeur de 40 mVdec⁻¹, sauf pour l'alliage de -0.9V qui est différent, d'après F.Rosalbino *et al.* [92], donc la réaction de Heyvorsky d'électro-désorption de l'hydrogène, c'est l'étape cinétiquement limitant (RDS) parmi les trois étapes de réactions d'évolution de l'hydrogène(HER).



Pour l'alliage Ni-W(-0.9V), on a trouvé que $\alpha = 0.3$ et b =214 mVdec⁻¹, donc la réaction HER cinétiquement limitante est l'étape de Volmer ($H_2O + M(e^-) \rightarrow M - H_{ads} + OH^-$), qui est couplée avec celle de Heyvorsky. Ceci est dû au fait que cet alliage ait un faible taux de déposition (effet du substrat).

Tableau III-5: Paramètres cinétique de réaction d'évolution de hydrogène HER des électrodes de Ni-W synthétisés à pH=6.

Electrodes	b (mV.dec ⁻¹)	Logj _{1,2} (mA/cm ²)	α
Ni-W de -0.9 V/ ECS	214	1.47	0.3
Ni-W de -1 V / ECS	41	8.56	1.43
Ni-W de -1.1 V / ECS	64	5.39	0.92
Ni-W de -1.2 V/ ECS	74	4.03	0.8
Ni-W de -1.3 V/ ECS	52	6.56	1.43
Ni-W de -1.4 V/ECS	33	6.86	1.51

On a trouvé que les alliage Ni-W déposés à potentiel -1 V/ECS, -1.4 V/ECS, -1.3 V/ECS sont les plus actifs vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), Cela est due probablement à l'augmentation de la surface active.

Si on compare l'activité électrocatalytique de dégagement de l'hydrogène de l'alliage Ni-W (-1.4 V/ECS) avec les électrodes de Ni pur, de platine et de graphite on trouve que cet alliage a une haute activité électrocatalytique dans la gamme tension élevée (1,2 V/ECS). Ce qui permet d'avancer que l'alliage Ni-W, peut être utilisé comme cathode dans l'industrie de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin [93].

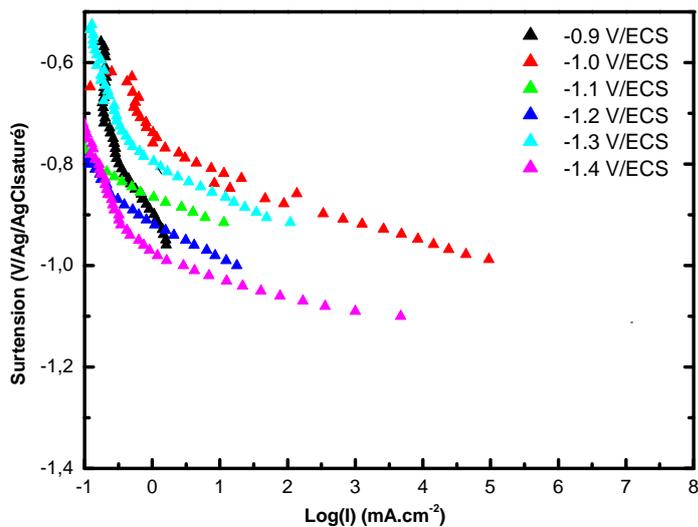


Figure III.30 : Courbes de polarisation cathodiques en milieu alcalin (KOH, 25%).
Dépôts de Ni-W obtenus à différents potentiels.

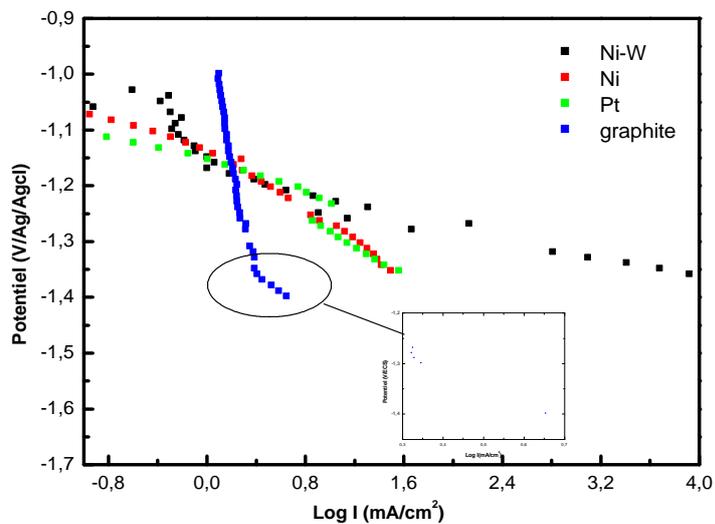


Figure III.31 : Courbes comparatives de polarisation cathodique en milieu alcalin (KOH, 25%).

III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'activité électrocatalytique de HER des alliages de Ni-W synthétisés à différents potentiels dans un milieu alcalin de KOH(25%), a été étudié par impédance électrochimique (SIE) dans la figure (III.32), on a trouvé que l'alliage de -1.4 V/ECS a une capacité de double couche la plus importante, ce qui implique une haute rugosité de la surface active, une haute activité électrocatalytique de HER, ce résultat est confirmé par technique de l'extrapolation de Tafel, et d'après technique d'analyse EDX on a trouvé que le taux de W (33.9%) de cet alliage (-1.4 V/ECS) est plus faible par rapport autres dépôts, et selon [94], qui a montré lorsque le teneur de W diminue dans l'alliage Ni-W, la taille de grain augmente, donc une surface active a été sûrement développée.

Tableau III-6: Paramètres cinétiques de Ni-W obtenus par SIE dans KOH (25%).

Alliage Ni-W	Potentiel appliqué	Taux de W	$R_{tc}(K\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dc}(\mu F/cm^2)$
-0.90 V/ECS	-0.370 V	-	0.2615	38.45
-1.00 V/ECS	-0.650 V	-	3.3	76.15
-1.10 V/ECS	-0.640 V	58.45	10.31	48.75
-1.20 V/ECS	-0.710 V	47.44	8.86	89.83
-1.30 V/ECS	-0.775 V	41.49	9.78	162.6
-1.40 V/ECS	-0.460 V	33.98	104.5	2440

Selon le tableau III-6, les résultats obtenus par impédance électrochimique (SIE) sont proches et complémentaires aux résultats précédentes obtenus par polarisation cathodique. Le dépôt obtenu à faible potentiel (-0.9 V/ECS) se comporte d'une manière un peu exceptionnelle. Cela serait lié à la faible épaisseur dans ces conditions (substrat cuivre).

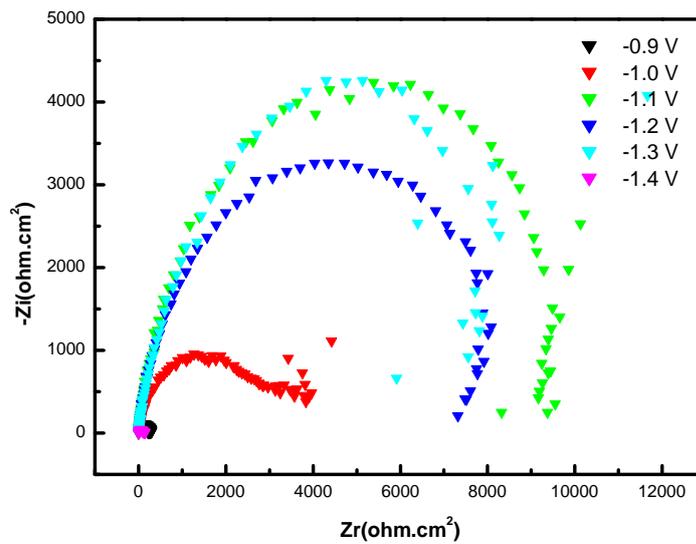


Figure III.32 : Courbes de Nyquist en solution alcaline (KOH, 25%).
Dépôts de Ni-W obtenus à différents potentiels.

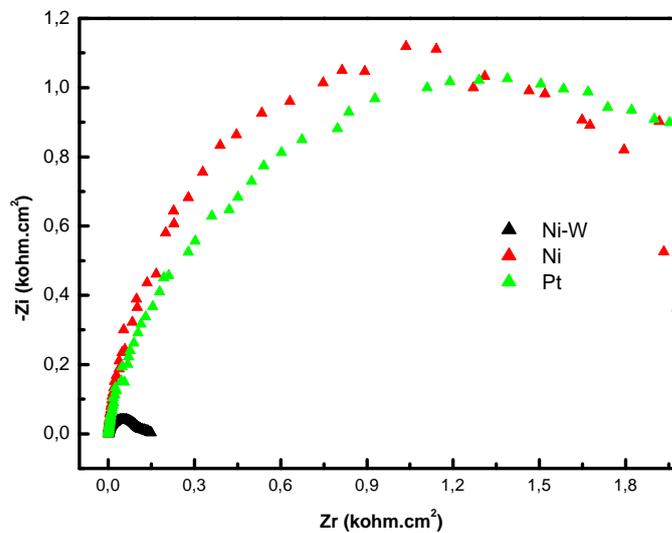


Figure III.33: Diagrammes comparatives de Nyquist de Ni-W, Ni et Pt en solution alcaline (KOH, 25%).

Tableau III-7: Paramètres cinétiques d'EIS dans KOH (25%).

Matériaux	R_{ϵ}	C_{dc}
Ni-W (-1.4 V/ECS)	104.5 Ohm.cm ²	2440 μ F/cm ²
Ni	6.115 KOhm.cm ²	29.14 μ F/cm ²
Pt	2.682 KOhm.cm ²	332.2 μ F/cm ²

On souligne d'après ce tableau III-7, que l'alliage Ni-W (-1.4 V/ECS) a une haute capacité de double couche élevée par rapport aux autres métaux, ce qui peut se traduire par une grande surface active et une rugosité importante. La combinaison de deux métaux de transition Ni et W, donne lieu à une activité électrocatalytique de dégagement de l'hydrogène plus importante par rapport au métal seul (effet synergétique).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui essentiellement basé sur l'utilisation des ressources fossiles et nucléaire. De telles sources d'énergie, en plus du fait qu'elles soient épuisables dans un horizon relativement proche au rythme des consommations actuelles, pourraient causer de sérieux préjudices à notre environnement. Les pollutions atmosphériques et l'effet de serre, mis en cause dans le réchauffement climatique, associés aux retombées radioactives liées au nucléaire sont des conséquences à haut risque pour l'humanité. Le développement des énergies renouvelables doit donc être mené sans perte de temps.

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 sûre et durable.

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. Cependant, cette technique n'est pas encore au stade de compétitivité avec les procédés de production classiques et est confrontée à plusieurs obstacles, dont le principal est le coût élevé de l'énergie consommée.

Minimiser le prix par diminution de la tension aux bornes de l'électrolyseur ($U = E_{th} + |\eta_c| + \eta_a + IR$) permet de contribuer à l'amointrissement du coût de production. La chute ohmique peut-être contrôlée par l'utilisation d'un bain de bonne conductivité mais les surtensions sont étroitement liées à la nature des électrodes.

La diminution de la partie ($\eta_a - \eta_c$) de la tension globale aux bornes de l'électrolyseur peut être obtenue par un choix judicieux des matériaux d'électrode dans l'électrolyte envisagé.

A l'heure actuelle, les dispositifs technologiques utilisés pour produire de l'hydrogène renferment des métaux nobles comme le platine. La rareté et le coût de ce métal sont des freins au développement de la filière hydrogène sur le long terme. Il s'en suit la nécessité de développer de nouveaux matériaux disponibles, moins chers et ayant une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER). Parmi les matériaux candidats à être utilisés à l'échelle industrielle de l'hydrogène, figurent les alliages de nickel

L'objectif du présent projet est de développer et caractériser des matériaux fiables et économiques à base de nickel.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, la caractérisation des alliages métalliques binaires Ni-W et l'étude de leurs action électrocatalytique sur la réaction

de dégagement de l'hydrogène en milieu alcalin concentré. Ainsi un bain de watts classique de nickelage a été modifié à cet effet.

L'introduction de l'ammoniaque à côté du citrate a changé radicalement le comportement des deux systèmes Ni/Ni^{2+} et $\text{W}/\text{WO}_4^{2-}$. Ainsi, le mécanisme de déposition du Nickel et de son alliage Ni-W a été élucidé. La déposition du Ni-W est de type anormal. La vitesse de déposition des deux métaux est améliorée par l'augmentation à la fois de la température et du pH de la solution.

Le mode de nucléation de ces alliages à pH neutre et à température ambiante suit un modèle nucléation instantanée et de croissance en trois dimensions. à l'exception du cas des faibles surtensions pour les premiers instants ($t \ll t_{\text{mx}}$) où elle suit le mode progressif.

D'après les résultats de la microanalyse, la composition de l'alliage est étroitement liée aux conditions de déposition, particulièrement au potentiel imposé. Ainsi, plus le potentiel appliqué est cathodique, moins sera la teneur en tungstène dans le dépôt. Ce comportement a une grande influence sur les propriétés électro-catalytiques et anticorrosives de dépôts. Ainsi, leur action catalytique est favorisée par la présence du tungstène, mais leur tenue à la corrosion en est négativement affectée.

L'étude de la morphologie des alliages Ni-W a révélé la présence des micro-fissures (typiques pour les alliages de Nickel-Tungstène et Nickel-Molybdène). Cette problématique sera prise en charge dans de futures études dans le cadre d'étude en doctorat.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] O1_S. Newman, *The Final Energy Crisis*, Pluto Press, 2008
- [02] M.A. Ronaldo Roque-Malherbe, *The Physical Chemistry of Materials*, CRC Press, 2010
- [03] P. L. Teed, *The Chemistry and Manufacture of Hydrogen*, Edward ARNOLD Pub., London, 1919.
- [04] Paul SABATIER, *La Catalyse en Chimie Organique*, C. Béranger (Ed), (1913)
- [05] <http://www.fischer-tropsch.org/> : site web rassemblant des documents années 1920 à nos jours sur le procédé Fischer-Tropsch et les procédés en relation
- [06] S.Newman, « *The Final Energy Crisis* », Pluto Press, London (2008)
- [07] J. W. Eerkens, *The Nuclear Imperative_A Critical Look at the Approaching Energy Crisis*, Springer, 2006
- , *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles:A. EmadiY. Gao*[08] M. Ehsani *Fundamentals, Theory, and Design*, 2nd Edition, CRC Press (2010)
- [09] Chris Mi, M. Abul Masrur, « *Hybrid Electric Vehicles: Principles and Applications with Practical Perspectives* », J.Wiley & Sons Ltd., (2011)
- [10] J. LABBE, Thèse de Doctorat, Ecole de Mines de Paris (2006)
- [11] S. H. Zadeh, *Journal of Automation and Control Engineering* Vol. 2, No. 1, (2014), p. 103
- [12] T. Riis *et al.*, *Hydrogen Production and Storage, R & D Priorities and Graps*, International Energy Agency, *Hydrogen Implementing Agreement*. Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>
- [13] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, "Light, Water and Hydrogen", Springer (2008).
- [14] C. Boudouin, S. His, J. P. Jonchere, CLEFS CEA, N° 50/51, 2004
- [15] S. Abanades *et al.*, *Energy*, Vol. 31 N° 14 (2006), p. 2805
- [16] M. Lavoisier, *Observations sur la Physique* 23, 452-455 (1783)
- [17] T. Nakamura, *Sol. Energy*, Vol. 19 (1977), p. 467
- [18] R. B. Diver *et al.*, *J. Sol. Energy Eng.* 130(4), 041001 (2008), p.1
- [19] H. Derbal, M. Belhamel et A. M'Rouï L'hydrogène, ICRES'D'07, 2007 Tlemcen, Algeria
- [20] P. Marion, S. Vinot, *Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles*, Mémento de l'Hydrogène, fiche 311, AFH2, 2009.
- [21] D. Mathieu, J. F. Mastrangelo, F. Valmage, « *Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques ?* », Ecole des Ponts, Paris Tech, Mars 2004
- [22] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 786
- [23] D. Lj. Stojić *et al.*; *J. Power Sources*, 118 (2003), p.315
- [24] S.Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999), p.90
- [25] D. M. F. Santos *et al.*, *Quím. Nova*, vol.36 no.8 (2013), p.1176
- [26] A. Damien, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J. 6366
- [27] R. Papp, *Reacteurs électrochimiques : Cellules d'électrolyse*, *Techniques de l'Ingénieur*, J.4800(1994)
- [28] O. Ulleberg, *International Journal of Hydrogen*, vol. 28 (2003), p. 21
- [29] K. Zeng, D. Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), p. 307
- [30] A.C. Tavares, S. Trasati, *Electrochimica Acta* 45(2000), p.4195
- [31] M. M. Jaksic, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 n11 (1987), p.727; xx_L. Brewer, *J. Nucl. Mater* (1989), p.167
- [32] M. M. Jaksic, *Solid State Ionics* 136 (2000), p.733; 33_M. M. Jaksic, *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001), p.559

- [33] J. B. Fernandes, Electrocatalysis, Department of Chemistry, University of Goa, India
- [34] R. M. Abouatallah *et al.*, *Electrochimica Acta*, 47 (2001), p. 613
- [35] H. Weikang, *Intl. J. Hydrogen Energy*, 25(2000), p.111
- [36] H. B. Suffredini *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000), p. 415
- [37] G. Sheela *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002), p. 627
- [38] L. Birryand, A. Lasia, *J. Applied electrochemistry*, 34 (2004), p.735
- [39] N.V. Krstajic *et al.*, *Int.J.Hydr-Energy*, 33 (2008), p.3676
- [40] C. Lupi *et al.*, *Int.J.Hydr-Energy*, 34 (2009), p.2101
- [41] H. Hongqiang *et al.*, *Int.J.Hydr-Energy* 35 (2010), p. 3227
- [42] Mingyong *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011), p.3305
- [43] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961), p. 340
- [44] F. Lenoir.R. Wiart, *Extrait de Métaux, corrosion et industrie*,(1972), p.557
- [45] J. Mallet, thèse de doctorat, Université de Reims, 2004.
- [46] J. Amblard, « Electrocrystallisation - Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906 (1976)
- [47] M. Mellil, thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2011
- [48] T.Erdy-Gruz *et al.*, *J. Physic Chem* (1930)
- [49] T. Erdy-Gruz *et al.*, *J. Physic Chem* (1931)
- [50] F. C. Frank, *Disk. Faraday Soc* (1949)
- [51] B. Sharifker et G.Hills, *Electrochimica Acta*, 28 (1983), p.879
- [52] M. BENAICHA, Thèse de Doctorat, Université Setif1, 2010
- [53] M. Kemell *et al*, *J. Electrochem. Society*, Vol. 147(3) (2000), p.1080
- [54] M. Pourbaix, '*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*' Pergamon Press, Oxford, 1966
- [55] Y. Bade, *Technique de l'Ingénieur*, M21(1980), p.1610
- [56] Li chao-qun *et al.*, *Transactions of nonferrous metals society of china*, 17 (2007), p.1300
- [57] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, vol.2, (1963), p.345
- [58] N. Eliaz *et al.*, *Electrochimica acta*, 50 (2005), p. 2893
- [59] O. Younes and E. Gileadi, *Electrochemical and Solid State Letters*, 3 (12), (2000), p.543
- [60] M. Moharana *et al*, *Electrochimica Acta*, 985 (2013), p.1
- [61] K. A. Kumar *et al.*, *Applied surface science*, 259 (2012), p.231
- [62] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, 1985
- [63] K. Grosser, *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism*, VCH Editions, 1993
- [64] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, Edit. Masson, (1983)
- [65] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954
- [66] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36(1964)706
- [67] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 59(1955)494
- [68] B. Tremillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Edit. Masson, Tome 2, 1993
- [69] C. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 2007
- [70] C.Gabrielli, *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation*. PE2210-1
- [71] J.R.Macdonald, "Impedance Spectroscopy : Emphasizing solid materials and systems", Wiley, New York, 1986
- [72] M. Jeremy, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2004)
- [73] J. Faerber, "Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique", Memento IPCMS (2004)

- [74] E. Gomez *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998), p. 71
- [75] M. D.Obradovic *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006), p.4201.
- [76] E. Beltouweka-Lehman *et al.*, *Surface and Coating Technology*, 211(2012), p.62
- [77] O.Younes-Metaler *et al.*, *Electrochimica Acta*, 48(2003), p. 2551
- [78] Yu cai and A.B .Anderson, "Understanding the mechanism of hydrogen evolution reaction. Research Showearcase, Electrodeposition et propriétés magnétique des nanofiles, 2004
- [79] M.D. Obradovic *et al.*, *Electroanalytical chemistry*, 552(2003), p.185
- [80] R. Juskenas *et al.*, *Applied surface science* 253(2006), p.1435
- [81] I. Zhitomirsky, L. Gal-or, A. Kohn, H. W. Henniscke, *J. Materials Science*, 30(1995), p.5307
- [82] D. Grujicic, B. Pesie, *Electrochim. Acta*, 29 (2004), p. 4719
- [83] R. Fabio *et al.*, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), p. 1752
- [84] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*. 458 (2004), p. 52
- [85] I. O Mizushima *et al.*, *Electrochimica Acta* 51(2005), p.888
- [86] I.O Mizushima *et al.*, *Electrochimica Acta* 51(2006), p. 6128.
- [87] M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim Acta*, 45 (2000), p. 3389
- [88] E. Navarro *et al.* , *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 226 (2005), p.179
- [89] W. Sassie *et al.*, *Surface & Coatings Technology*,206 (2012), p.4235
- [90] Hui *et al.*, *Surface Coating Technology*, 68/69 (1994), p.546
- [91] Viyong Wu *et al.*, *Surface and Coatings Technology* 173(2003), p.259
- [92] F. Rosalbino *et al.* , *J. Hydrogen Energy* ,33(2008), p. 6696
- [93] G.Tasic *et al.*, *J. Hydrogen Energy*, 29(2013), p.1
- [94] Tohru Yamasaki, *Scripta mater.*, 44 (2001), p. 1497

ملخص

إن الطلب العالمي المضطرد على الوقود والطاقة بالإضافة إلى النضوب الأكيد لاحتياطيات النفط و تزايد الوعي والقلق من آثار التلوث والاحتباس الحراري الناتجة عن احتراق الوقود الأحفوري ، قد حفز الرغبة في اعتماد سياسة طاقة مبنية على استهلاك الهيدروجين كوقود بدلاً من البترول والغاز ، نظراً لإمكانية توفيره بالإضافة ، وعلى النقيض من الوقود الكربوني، لكون تفاعله مع الأكسجين الجزيئي لا يؤدي لأكثر من بخار الماء !
إن عملية التحليل الكهربائي للماء القلوي تعتبر إحدى طرق إنتاج الهيدروجين الواعدة والمرشحة لإنتاج غاز الهيدروجين بجودة عالية، من أجل مستقبل أكثر أماناً ونظافة.

إن الهدف من هذا العمل كان لدراسة وتطوير مواد فعالة واقتصادية كمحفزات لتفاعل تشكّل غاز الهيدروجين (HER) خلال التحليل الكهربائي للماء القلوي عوضاً عن استخدام العناصر المعدنية الثمينة. ولهذا الغرض، تم استخدام تعديل طفيف لمحلل النيكل الكلاسيكي من أجل ترسيب سبائك سميكة من النيكل و التنجستين. وقد أثبتت دراسة النشاط التحفيزي وخصائص مقاومة التآكل لهذه المواد في محاليل قلوية (25 % KOH) وملحية (5 % NaCl) أن هذه الخصائص تتعلق أساساً بالشروط التي تم إنتاجها فيها: قوة الجهد و درجتي الحرارة والحموضة و مكونات المحلول.

الكلمات الدالة : غاز الهيدروجين، تحليل الماء، مواد الاقطاب، الترسيب الكهروكيميائي

Abstract

The increasing demand for fuel and energy worldwide combined with confirmed limitations of petroleum reserves and the growing awareness and concern about the effects of pollution and global warming resulting from the combustion of fossil fuels have stimulated the desire for a hydrogen-based fuel economy. In contrast to carbon-based fuels, the only byproduct of reacting hydrogen fuel with molecular oxygen is water. Alkaline water electrolysis process among various hydrogen production methods is a promising candidate to produce high quality hydrogen, for a safer and cleaner future. The objective of this work was to develop and characterize efficient and economical materials as catalysts for hydrogen evolution reaction (HER) during alkaline water electrolysis without using precious metallic elements. A slightly modified Watt's Nickel-plating bath was used to deposit Nickel-Tungsten functional films. The electrocatalytic activity and anticorrosion properties of the films studied in 25% KOH and 5 % NaCl respectively have been shown to be dependant of the applied potential, temperature, pH and the electrolyte composition.

Keywords: Hydrogen, Water electrolysis, Electrode Materials, Electrodeposition

Résumé

La demande croissante en énergie à travers le monde, en plus de l'épuisement confirmé des réserves en pétrole et la prise de conscience et l'inquiétude des populations quant aux effets de la pollution et du réchauffement climatique résultant de l'utilisation de combustibles fossiles ont suscité la recherche d'une économie énergétique basée sur l'hydrogène. Contrairement aux combustibles hydrocarbures, la réaction de l'hydrogène avec de l'oxygène de l'air ne produit que de la vapeur d'eau. Le procédé d'électrolyse alcaline, parmi différentes méthodes de production d'hydrogène, est un candidat prometteur pour produire de l'hydrogène de grande qualité pour un environnement plus propre. L'objectif de ce travail était de développer et caractériser des matériaux fiables et économiques en tant que catalyseurs pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dans l'électrolyse de l'eau alcaline en remplacement de matériaux à base de métaux nobles. Un bain de Watts de nickelage électrolytique, légèrement modifié, a été utilisé pour produire des couches fonctionnelles d'alliage nickel-tungstène. Les propriétés anticorrosives et électro-catalytiques des dépôts ont été étudiés en milieux KOH à 25% et 5 % de NaCl , respectivement. Il a été constaté que ces propriétés sont étroitement liées aux conditions de synthèse: potentiel appliqué, température, pH et composition de l'électrolyte.

Mots clefs: Hydrogène, électrolyse d'eau, Matériaux d'électrode, Electrodeposition