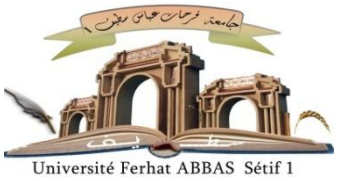
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT En SCIENCES

Domaine : Sciences et Technologies Filière : génie des Procédés

Option: Génie Electrochimique

Par

ASSELI Rabah

THÈME

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de Nickel Raney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par électrolyse.

Soutenue le 24 / 02 / 2020 , devant le Jury:

NAMOUNE Farid	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1**	**Président**
BENAICHA Mohamed	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1**	**Directeur de thèse**
ZOUAOUI Ahmed	**Professeur**	**Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1**	**Examinateur**
DAKHOUCHE Achour	**M.C.A**	**Univ. Med Boudiaf, M'sila**	**Examinateur**
BOUKEROUI A/Hamid	**M.C.A**	**Univ. A. Mira, Bejaia**	**Examinateur**
BAHLOUL Ahmed	**M.C.A**	**Univ. B. El Ibrahimi, BBA**	**Examinateur**

ملخّص

إن الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الترسيب المتزامن لمعدني للنيكل و الزنك (NiZn) و معالجة السبائك الناتجة في محلول ملائم قبل تطعيمها بطبقة رقيقة من البلاتين لغرض استعمالها كمواد أقطاب مستقرة ورخيصة الثمن وذات خصائص مٍحفزة في إنتاج الهيدروجين بواسطة التحليل الكهربائي للماء في وسط قلوي مركز .في هذا الإطار تم استخدام محلول مشكل من كلورايد النيكل مكمل بإضافة سترات الصوديوم كمضاف محسن لخصائص السبائك المشكلة.

لقد أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أن الترسيب المشترك للنظام NiZn من النوع الغير اعتيادي .كما بينت أن الشروط المخبرية المستعملة مثل الكمون المطبق ودرجة الحرارة وكذلك تركيبة المحلول ودرجة حموضته تؤثر بقوة على نظام التشكل وخصائص الرقائق الناتجة. ومن ناحية أخرى، فإن دراسة كل من مقاومة التآكل و الاستقرار في وسط يحتوي 3.5٪ من كلوريد الصوديوم والقوة التحفيزية لهذه السبائك في تفاعلات انطلاق غاز الهيدروجين في محلول يحوي 30٪، من هيدروكسيد البوتاسيوم تعتمد أساسا على نسب المعادن في السبائك. والخلاصة أنه تم تحديد الشروط العملية لتحضير مواد اقطاب.عالية الفعالية و رخيصة الثمن لغرض إنتاج غاز الهدروجين بالتحليل الكهربائي للماء.

الكلمات الدالة : غاز الهيدروجين، التحليل الكهربائي للماء ، مواد الأقطاب ، NiZn ، نيكل راني ، البلاتين.

.

Abstract

The aim of this work is the synthesis of highly active and low-cost electrode materials to be used as cathodes in alkaline water electrolysis. The study was focused on the deposition of nickel-zinc (NiZn) alloys from a Watts-type nickel plating bath and the treatment of the resulting films in an appropriate solution before being inoculated with a thin layer of platinum. It is found that the Ni-Zn alloy synthesized from a bath with Zn/Ni molar ratio=10, was composed mainly of a highly corrosion resistant γ- Ni-Zn phase. The chemical leaching of Zn from these alloys leaded to the formation of Ni-Raney type electrodes with high specific surface area. Subsequent Pt-electrochemical doping of Ni-Raney films enhanced both of the anti-corrosion and electro-catalytic properties towards HER in alkaline water electrolysis. On the other hand, the study of the first instants of electro-formation of the deposits showed that the nucleation of Ni-Zn deposits followed an instantaneous (or progressive) nucleation model, depending on the experimental conditions, particularly the Zn/Ni molar ratio in the bath and the applied cathodic overvoltage.

Ketwords: Hydrogen; Water electrolysis; Electrode Materials; NiZn; Ni-Raney; Pt; Electrodeposition.

Résumé

L’objectif de cette thèse est la synthèse de matériaux d’électrode hautement électro-actifs et à faible coût destinés à être utilisés comme cathodes dans l’électrolyse de l’eau alcaline. L'étude s'est concentrée sur la formation d'alliages nickel-zinc (NiZn) à partir d'un bain de nickelage de type Watts et le traitement des dépôts résultants dans une solution appropriée avant l'ajout d'une fine couche de platine. On a constaté que l’alliage Ni-Zn synthétisé à partir d’un bain ayant un rapport molaire Zn/Ni = 10, était composé principalement de la phase γ-Zn-Ni, très résistante à la corrosion. La lixiviation chimique du Zn de ces alliages a conduit à la formation d'électrodes de type Ni-Raney à grande surface spécifique. Un dopage électrochimique ultérieur avec du Pt de dépôts de Ni-Raney a amélioré à la fois les propriétés anticorrosion et électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d’hydrogène (RDE) en milieu alcalin. Par ailleurs, l'étude des premiers instants d'électro-formation des dépôts a révélé que le mécanisme de nucléation des dépôts de Ni-Zn était de type soit instantané ou progressif, selon les conditions expérimentales utilisées, notamment le rapport molaire Zn/Ni dans le bain et la surtension cathodique appliquée.

Mots clefs: Hydrogène; électrolyse d’eau; Matériaux d’électrode; Ni-Raney; Pt; Electrodéposition.

« 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

Remerciements

Louanges à Allah, le tout Puissant, Clément et Miséricordieux pour m'avoir donné la patience et la volonté pour réaliser ma recherche.

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire d'Energie et d'Electrochimie du Solide (LEES) à l'université Setif1 pour m'avoir bien accueilli au sein de l'équipe de recherche « matériaux pour l'énergétique ».

Je suis considérablement sensible à l'honneur que m'a fait Pr. M. BENAICHA, en acceptant de diriger cette thèse. Ses hautes qualités humaines et son savoir-faire, m'ont beaucoup soutenu moralement et techniquement à mener ce travail. J'aimerais exprimer ma reconnaissance au Professeur F. NAMOUNE, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de présider le jury de soutenance. Que messieurs Pr. A. ZOUAOUI, Pr. A. DAKHOUCHE, Pr. A. BOUKEROUI et Pr. A. BAHLOUL trouvent, ici, l'expression de ma parfaite considération et de mes remerciements pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à mes amis doctorants (O. Dilmi, B. Hamza, S. Derbal, M. Allam, K. Zaim..). Qu'ils sachent que je leur dois beaucoup pour leur soutien, l'esprit d'équipe et l'ambiance si chaleureuse qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.

Rabah ASSELI

Dédicaces

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à l'âme de mon père qui nous a quittés avant l'a finalisation de cette thèse . Puisse Dieu, Le Tout Puissant et Miséricordieux, lui accorder Sa Sainte Miséricorde et l'accueillir en Son Vaste Paradis.

Ma mère m'a comblé d'amour et d'affection depuis ma naissance. Ses encouragements et son soutien m'ont été d'une valeur inestimable. Que Dieu lui donne bonne santé et longue vie.

Ma femme, mes enfants et toute ma famille m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma grande reconnaissance pour avoir supporté mon absence durant mes longs déplacements !

Rabah

Table des matières

Dédicaces	
Remerciements	
Introduction	
Chapitre I. Aspects théoriques et définitions	**1**
Partie A : Procédés de production d'hydrogène	**1**
I.1Introduction	**1**
I.2 Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures	**1**
I.2.1 Production par vapo-reformage	**2**
I.2.2 Oxydation partielle	**2**
I.2.3 Reformage auto-therme	**3**
I.2.4 Pyrolyse	**3**
I.3 Production à partir du charbon	**3**
I.4 Production à partir du nucléaire	**3**
I.5 Procédés biologiques	**4**
I.6 Production d'hydrogène par dissociation de l'eau	**4**
I.6.1 Décomposition thermochimique	**4**
I.6.2 Procédés photo-électrochimiques	**4**
I.6.3 Electrolyse de l'eau	**5**
I.6.4 Différents types d'électrolyseurs de l'eau	**6**
Partie B: Cinétique de la réaction à la cathode et ses évolutions	**12**
I.7 Cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH)	**12**
I.8 Matériaux d'électrode et hydrogène **:** Etat de l'art	**14**
I.8.1 Introduction	**14**
I.8.2 Electrodes à base de Ni-Raney	**15**
I.8.3 Ni-Raney dopés aux éléments non nobles	**17**
I.8.4 Ni-Raney dopés aux métaux nobles	**18**
Partie C : Co-déposition électrochimique	**19**
I.12 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday	**19**
I.13 Facteurs contrôlant les propriétés des dépôts	**27**
I.14 Electrodéposition des alliages binaires	**28**
I.15 Electrodéposition des alliages Zn-Ni	**29**
I.16 Electrodéposition du platine	**33**

Chapitre II. Conditions et techniques expérimentales	**35**
II.1 Expérimentales	**35**
II.1.1 Cellule électrochimique	**35**
II.1.2 Préparation des bains	**35**
II.1.3 Etude électrochimique	**35**
II.1.4 Synthèse des dépôts Ni-Zn	**37**
II.1.5 Préparation des électrodes Ni-Raney	**37**
II .1.6 Dopage des électrodes par platine	**37**
II.1.7 Caractérisations physiques	**38**
II.1.8 Tests de corrosion des alliages Ni-Zn en milieu salin	**39**
II.1.9 Tests électro-catalytiques (RDH)	**39**
II.2 Techniques physiques et électrochimiques	**41**
II.2.1 Voltaoampérométrie cyclique	**41**
II.2.2 Courbes de polarisation	**43**
II.2.3 Chronoampérométrie	**46**
II.2.4 Chronopotentiométrie	**46**
II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique	**47**
II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	**53**
II.2.7 Microanalyse X	**54**
II.2.8 Diffraction des rayons-X (DRX)	**54**
II.2.9 Microscopie à Force Atomique (AFM)	**57**
Chapitre III. Résultas et discussions	**58**
Partie A: Etude électrochimique	**58**
III. 1 Etude électrochimique par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance (SIE)	**58**
III..1.1 Effet de la limite cathodique	**58**
III.1.2 Effet de la vitesse de balayage	**63**
III.1.3 Effet du changement de rapport molaire du bain	**64**
III.1.4 Effet du pH de l'éléctrolyte	**67**
III.1.5 Effet de la température d'électrolyse	**68**
III.1.6 Effet de la nature du substrat	**69**
III.2 Nucléation et croissance de Ni-Zn sur platine	**70**

III.2.1 Effet de rapport molaire	**70**
III.2.2 Effet de pH	**74**
III.2.3 Effet de la température	**77**
III.2.4 Effet de la nature du substrat	**78**
III.3.1 Etude électrochimique de la déposition de platine	**80**
III.4 Caractérisation physique des dépôts Ni-Zn	**83**
III.4.1 Caractérisation morphologique et compositionnelle par MEB et EDX	**83**
III 4.2 Caractérisation morphologique par microscopie optique et par AFM	**89**
III 4.3 Caractérisation structurale par DRX des dépôts Ni-Zn	**93**
Partie B: Essais de corrosion de Ni-Zn en milieu NaCl (3.5%)	**96**
III.5.1 Mesure des potentiels d'abondon	**96**
III.5.2 Polarisation potentio-dynamique	**97**
III.5. 3 Etude par voltamétrie à balayage anodique linéaire du potentiel	**100**
III.5.4 Essai de corrosion par spectroscopie d'impédance	**102**
Partie C: Etude l'activité électro-catalytique de RDH en milieu KOH (25%)	**105**
III.6.1 Etude de l'effet de rapport molaire	**105**
III.6.2 Etude de l'effet de potentiel de déposition	**116**
III.6.3 Etude de l'effet de dopage par platine	**120**
III.6.4 Etude de l'activité intrinsèque	**128**
III.6.5 Tests de performance contre corrosion et de stabilité	**129**
Conclusion générale et perspectives	
Références bibliographiques	

L'énergie est la pierre angulaire de la civilisation. L'accès à une énergie relativement peu coûteuse, écologique et abondante a été et continuera d'être sa force motrice. Ces dernières années, la réalité de la nature fragile d'une infrastructure énergétique dominée par le pétrole et le nucléaire est devenue apparente, d'où la nécessité absolue de redéfinir les principales ressources énergétiques pour l'humanité et trouver des solutions de transition sans invoquer le chaos. Le temps est relativement court. D'après certaines études, il ne reste plus qu'entre 50 à 100 ans d'utilisation pour le pétrole et le gaz naturel et entre 100 à 200 ans pour le charbon **[1]**. Il appartiendra donc à la génération actuelle de chercheurs et industriels de travailler avec force et synergie pour préparer l'ère de l'après –pétrole.

L'hydrogène est en effet proposé à coté de l'énergie solaire, comme le vecteur énergétique de l'avenir après le pétrole. L'électrolyse de l'eau est l'une des techniques les plus utilisées dans la production de l'hydrogène; particulièrement par la simplicité de sa mise en œuvre et de la grande pureté du produit. Néanmoins, son coût demeure encore élevé comparé autres techniques actuellement utilisées, l'électrolyse ne sera économiquement fiable qu'en diminuant le prix de l'électricité (autour 4 kWh/m^3 d'hydrogène) **[2].**

Le recours croissant aux sources renouvelables (solaire et éolienne) a rendu l'électrolyse de l'eau de plus en plus utile pour la production de l'hydrogène dans notre pays **[3]**. Cela permettra non seulement d'accroître et de varier nos réserves énergétiques mais aussi de couvrir nos besoins progressifs en énergie. L'existence d'une grande nappe phréatique, une insolation très importante et un réseau en pipeline déjà existant, permettent à l'Algérie d'être parmi les pays grand producteur de l'hydrogène solaire **[4].**

Actuellement, les matériaux utilisés pour produire l'hydrogène par électrolyse sont à base des métaux précieux, ce qui limite le développement de cette technologie. Pour améliorer sa rentabilité économique et technique, il s'en suit l'utilité de développer des nouvelles cathodes ayant les caractéristiques performantes **[5-6]** incluant une bonne activité électro-catalytique, une grande surface spécifique, une stabilité électrochimique à long terme, une bonne conductivité électrique, faible surtension pour RDH, une bonne résistance à la corrosion, de bonnes propriétés mécaniques et matériau bon marché, disponible non nuisible à l'environnement.

Pour les matériaux candidats à être utilisés à l'échelle industrielle de l'hydrogène, figurent les alliages de nickel ayant une bonne activité catalytique **[7]** notamment les matériaux dit Nickel de Raney de grande surface apparente **[8-10].**

Dans le présent travail, on s'est proposé d'élaborer des matériaux d'électrodes à base de Ni-Raney connus pour leurs excellentes activités électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et d'oxygène.

Dans le premier chapitre nous présentons tout d'abord les motivations et le contexte de la présente étude et les procédés actuels de production de l'hydrogène, particulièrement l'électrolyse de l'eau. Dans la seconde partie, on a évoqué les différents matériaux d'électrode utilisés dans l'électrolyse en milieu alcalin et du choix de la déposition de l'alliage Zinc-Nickel (Zn-Ni) 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 décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et des protocoles, de synthèse et de caractérisation, qui ont été utilisés au cours de ce travail.

Nos résultats et discussions sont présentés dans le dernier chapitre, répartis en trois parties (A, B, C). Dans la première, on décrit les principaux résultats de l'étude électrochimique de la déposition de Zn-Ni et du platine Pt comme élément de dopage, suivi des caractérisations physiques des dépôts alors que la seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés anticorrosives des dépôts Zn-Ni en milieu salé. Dans la troisième partie, nous présentons l'étude électro-catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) en milieu alcalin concentré (KOH à 25%) sur des alliages lixiviés puis dopés au platine.

Nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion, tout en proposant des perspectives sur l'utilisation future de tel type de dépôts comme matériaux d'électrode de substitution aux métaux nobles (Pt, Pd) dans les procèdes de synthèse de l'hydrogène gazeux par d'électrolyse alcaline.

Chapitre I

Ce chapitre est divisé en trois parties: la première partie a pour objet de décrire les principales techniques de production de l'hydrogène et la théorie de la cinétique électrochimique de réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH). Dans la seconde partie, nous présentons l'état de l'art sur les matériaux utilisés comme cathode dans l'électrolyse de l'eau. Enfin, dans la dernière partie, on a traité l'aspect théorique et la déposition électrochimique de l'alliage binaire Zn-Ni et du platine métallique. L'étude bibliographique nous a permis de cerner la littérature récente sur les matériaux les moins chères possible par rapport aux métaux nobles massifs utilisés comme cathode, ayant une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène, tout en étant stable dans le temps et consommant le moins possible d'énergie.

Partie A : Procédés de production d'hydrogène

I.1 Introduction

Les besoins en hydrogène sont aujourd'hui de 57 millions de tonnes par an et augmentent régulièrement au rythme de 5 à 10% par an en raison de la croissance des pays industrialisés. La consommation d'hydrogène s'est répartie essentiellement dans le secteur de l'industrie d'ammoniac et pétrolière. La production d'hydrogène devra être multipliée par 20 d'ici 2050 pour assurer 20% de la besoin énergétique. Pour arriver à ce pouvoir de production, des procédés les plus attirants à moyen terme sont l'électrolyse de l'eau et les cycles thermochimiques **[20]**. Aujourd'hui, la plupart des techniques permettant de produire de l'hydrogène sont à 50 % environ à partir du gaz naturel et 30 % d'hydrocarbures **[21-22]** à cause de leur disponibilité et principalement de leur prix accessible. Néanmoins, le procédé d'électrolyse n'est pas encore compétitif principalement à cause du cout d'électricité, encore trop élevé pour le rendre économique.

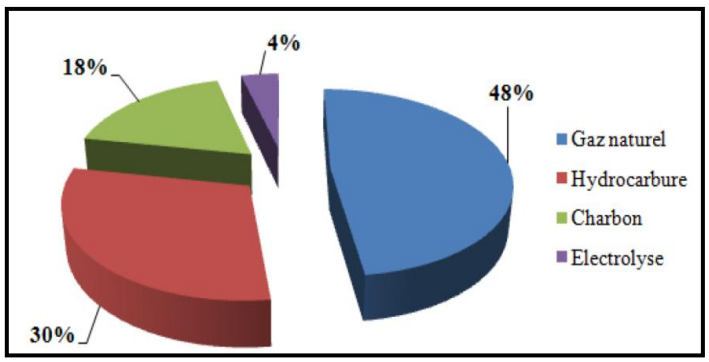


Fig. I.1 Pourcentage des sources d'énergie pour la production de l'hydrogène **[22].**

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

I. 2.1 Production par vapo-reformage

Le reformage (reforming en anglais) à la vapeur est largement utilisé pour la production d'hydrogène car le gaz naturel reste une ressource bon marché et le moins polluant parmi des hydrocarbures. Il est fondé sur la réaction de méthane pur avec la vapeur d'eau dans un réacteur catalytique (nickel et alliages nickel-fer), à température (700 - 850°C) et pression (15-30 atm.), pour former un mélange l'hydrogène et de monoxyde de carbone. Après un refroidissement, une autre réaction a lieu dans laquelle le monoxyde formé antérieurement réagit avec la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone:

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,H_2 \qquad (I.1)$$

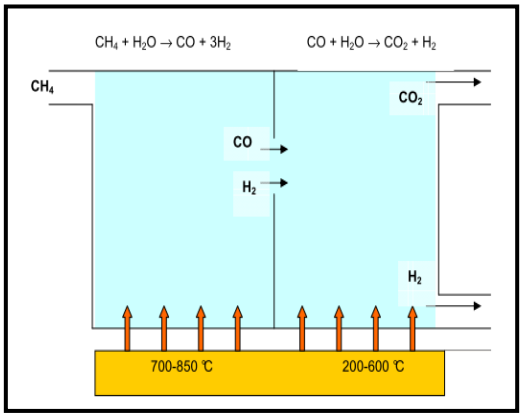


Fig. I.2 Principe du vapo-reformage.

Cependant, il reste toujours une quantité de CO à la sortie du réacteur de reformage. Un réacteur d'oxydation préférentielle permet d'oxyder les restes de CO en CO_2.

A la sortie du réacteur, les gaz peuvent être composés de H_2 (70%), CO_2 (28%), N_2, CH_4 et CO sont séparés **[21].**

I. 2. 2 Oxydation partielle

C'est un procédé plus simple que vapo-reformage qui consiste à oxyder les hydrocarbures en hydrogène en présence de l'oxygène pur à haute température (1200 à 1500 °C) et pression élevée (20 à 90 bars) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur. Il a l'avantage d'être exothermique, d'où la possibilité de récupération de l'énergie, suivie d'une réaction shift ainsi qu'une séparation gazeuse. L'inconvénient de ce procédé est la nécessité d'utiliser de l'oxygène pur **[23].**

I.2.3 Reformage autotherme

C'est un groupement de deux réactions; réaction présentée par l'équation **(I.1)** et la réaction de la combustion du méthane. L'avantage de cette méthode est de récupérer l'énergie des réactions exothermiques de l'oxydation partielle.

Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés puis dirigés vers le réacteur pour la production de gaz de synthèse. Les conditions opératoires sont généralement une température entre 900 et 1100 °C et une pression entre 20 et 60 bars.

I.2.4 Pyrolyse

Ce procédé est basé sur la déshydrogénation des hydrocarbures ou les déchets domestiques organiques en donnant de l'hydrogène et du charbon à des températures très élevées. La pyrolyse, appelée carbonisation, consiste en un craquage thermique réalisé en l'absence de produits oxydants. Cette réaction endothermique conduit à une décomposition du solide en trois fractions :

- Une fraction gazeuse non condensable (CO, H_2, CH_4, C_nH_m, N_2, H_2O),
- Une fraction gazeuse condensable (huile aromatique, goudrons, H_2O),
- Un résidu solide : le char, composé majoritairement de carbone (matières minérales).

La pyrolyse est généralement réalisée pour des températures d'environ 500 °C. Elle peut être suivie d'une réaction de gazéification: la production de gaz de synthèse est réalisée par reformage des fractions gazeuses et gazéification du résidu carboné **[24]**.

I.3 Production à partir du charbon

La réaction pour ce procédé est donnée comme suite:

$$C(s) + H_2O + \text{chaleur} \rightarrow CO+H_2 \qquad (I.2)$$

L'inconvénient primordial de ces procédés préalablement cités est l'émission du gaz carbonique dans l'atmosphère (environ 7 tonnes de CO_2 par tonne de H_2 produit)**,** ce qui nécessite un traitement spécifique **[25].**

I.4 Production à partir du nucléaire

Des réacteurs dits de 4ème génération sont développés dans ces dernières années pour être plus sûrs que les réacteurs classiques, qui servent à la production de l'électricité et de l'hydrogène gazeux. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Une partie de la chaleur dégagée dans des nouveaux réacteurs nucléaires destinés à produire de l'électricité est récupérée

pour être réutilisée dans la production de l'hydrogène via la décomposition thermochimique de l'eau **[26]**.

I.5 Procédés biologiques

Le phénomène de production d'hydrogène a été découvert en 1940 par Gaffron. Les organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes ou cyanobactéries, produisent de l'hydrogène lors de la photosynthèse dans des conditions anaérobiques **[27].**

La production d'hydrogène est réalisée soit par des procédés faisant intervenir des organismes vivants (algues, bactéries) ou des procédés biochimiques à travers des levures ou d'enzymes. Les techniques modernes permettent la mise au point d'une algue commercialement stable, qui pourrait assurer une production industrielle de l'hydrogène **[28].**

Aujourd'hui des recherches sont menés afin d'étudier les phénomènes métaboliques pour trouver les conditions appropriées et par suite avoir une conception correcte d'un réacteur de bio-hydrogène. On peut distinguer les procèdes biologiques comme suit:

a. La bio-photolyse de l'eau par des algues ou par des cyanobactéries ;

b. La fermentation par la dégradation des substances organiques en présence de bactéries et en absence d'oxygène;

c. La décomposition des composés organiques par des bactéries photosynthétiques **[29]**.

I.6 Production d'hydrogène par dissociation de l'eau

I.6.1 Décomposition thermochimique

A haute température (1500 °C) et selon la pression utilisée, l'eau se décompose en hydrogène et en oxygène gazeux. L'inconvénient de ce procédé est le risque d'explosion. Le scientifique japonais Nakamura **[30],** a chauffé à l'aide d'une source solaire une magnétite (Fe_3O_4) mise dans le foyer d'un concentrateur solaire installé dans un site très ensoleillé. La magnétite se transforme en oxyde ferreux (FeO) appelé le Wustite. Ensuite, il a fait réagir FeO avec de l'eau, ce qui produit de l'hydrogène et la magnétite; toutefois, ces procédés produisent des déchets polluants qui nécessitent autres traitements adéquats pour protéger l'environnement.

I. 6.2 Procédés photo-électrochimiques

Récemment des recherches font l'objet de produire de l'hydrogène directement par décomposition de l'eau sous l'effet d'énergie lumineuse solaire sans apport énergétique extérieur **[28]**, au moyen de photo-catalyseurs tels que le dioxyde de titane TiO_2 **[31].** Toutefois, actuellement le rendement de ce procédé est faible et coûteux par rapport au reformage

catalytique du gaz naturel à la vapeur d'eau. Des recherches sont en cours pour développer des nouveaux semi-conducteurs plus rentables **[32].**

I. 6.3 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un processus électrochimique où un courant électrique continu est appliqué sur un électrolyte liquide ou solide à travers deux électrodes séparées par une membrane qui mène à une décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène **[33].**

- Dans une solution alcaline, les réactions suivantes s'effectuent:

$$2\ H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (I.3)$$

$$2\ OH^- \rightarrow 1/2\ O_2 + 2\ e^- + H_2O \qquad (I.4)$$

- Dans une solution acide :

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2 \qquad (I.5)$$

$$H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad (I.6)$$

La tension de dissociation de l'eau s'exprime par la formule selon Nernst:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{0_2}^{1/2}}{a_{H_2 0}} \qquad [\mathbf{I.1}]$$

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

T(K) température thermodynamique,

F constante de Faraday (96487 C· mol^{-1}),

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

$P_{H_2} = P_{O_2} = P$ (Pa) pression de service de l'électrolyseur,

a_{H_2O} représente l'activité de l'eau. Par conséquent, la tension de décomposition réversible dans les conditions normales est égale à 1.229 V **[34]**.

La tension pratique d'électrolyse est supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans l'électrolyse **[35]:**

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 I \qquad \mathbf{[I.2]}$$

E_{rev} : Tension réversible (V), η_c: Surtension cathodique (V), $\boldsymbol{\eta_a}$: Surtension anodique (V),

I: Intensité de cellules (A). R_o : Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte (Ω).

On peut distinguer l'ensemble des résistances dans la cellule d'électrolyse en**:**

a) Résistances des réactions électrochimiques: dues à surtensions nécessaires pour satisfaire les énergies d'activation à produire l'hydrogène sur la cathode et l'oxygène sur la surface de l'anode

b) Transport- résistances relatives : incluant des résistances de transport ionique, résistances physiques dans le procès d'électrolyse tels que les bulles des gaz d'O_2 et l'H_2 sur les surfaces d'électrode, résistances de la membrane et les résistances électriques du bain.

c) Résistance électrique: La résistance des conducteurs donnée par loi d'Ohm R =L/K.S où L, K et S sont la longueur, la conductivité spécifique et la section de conducteur respectivement **[36].**

Actuellement l'électrolyse représente seulement 4% de la capacité totale de la production d'hydrogène **[37]**. Pour produire de l'hydrogène très pur, l'électrolyse de l'eau est un procédé de choix. L'inconvénient majeur de son utilisation à cette fin réside dans le prix de revient dû à la consommation d'énergie relativement élevé. Des recherches intensives ayant pour le but à développer de nouveau procédé plus économique.

I. 6.4 Différents types d'électrolyseurs de l'eau

Les technologies d'électrolyseurs de l'eau modernes en voie de développement se distinguent, d'une coté par le type de structure (mono-polaire ou bi-polaire) et d'autre coté par le type d'électrolyte (alcalin, PEM et PCFC ou SOFC). L'électrolyse s'effectue dans un système électrochimique appelé cellule d'électrolyse, constituée de deux électrodes, une anode et une cathode, placées de part et d'autre d'un conducteur ionique (électrolyte). Les deux électrodes sont connectées à un générateur de courant, comme montrée dans **figure I. 3**, la réaction globale d'électrolyse de l'eau peut avoir lieu dans différents systèmes. Le milieu électrolytique peut être acide ou alcalin et la réaction peut également avoir lieu à haute température. En fonction des conditions opératoires, les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu aux électrodes se distinguent, mais elles mènent aux mêmes produits. Toutefois, pour que ces réactions aient lieu, les matériaux composant ces systèmes électrochimiques doivent être adéquats.

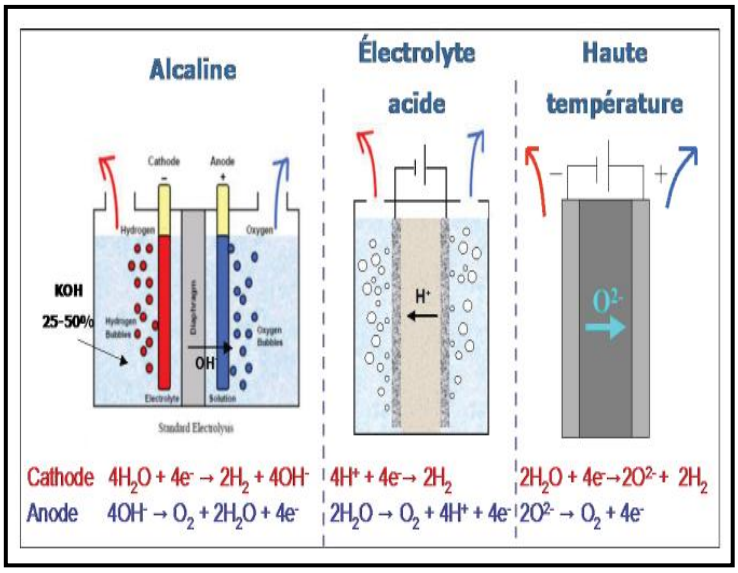


Fig. I.3 Schéma des différents systèmes électrochimiques pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau **[38]**.

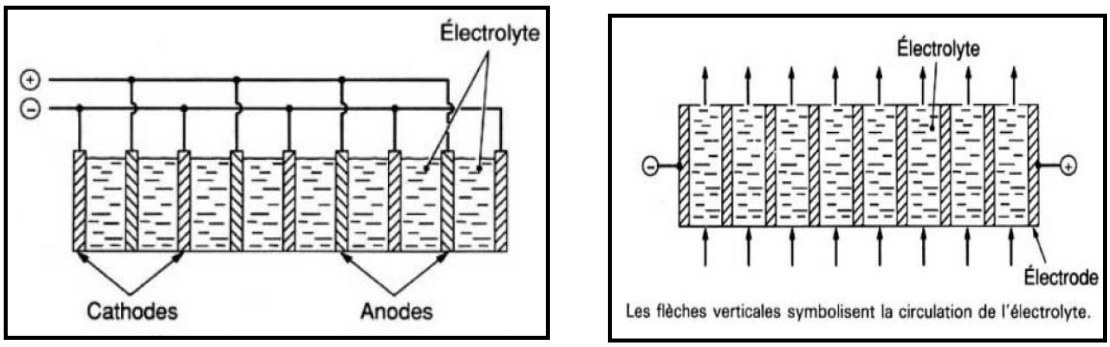
Ces trois types de technologie d'électrolyse ont chacun ses privilèges et ses inconvénients (**Tableau I. 1**). Les travaux de la présente thèse sont focalisés sur l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin concentré.

Tableau I.1 : Les avantages et les inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau **[42]**.

Électrolyse en milieu basique.	**Électrolyse à haute température.**	**Électrolyse en milieu acide PEM.**
Avantages		
- Catalyseurs non nobles. - Technique opérationnelle aisée. - Stabilité à long terme. - Procédé relativement moins coûteux.	-Coût d'énergie bas. - Catalyseurs moins chers. - Mise en marche à haute pression. - Grande efficacité	-Densité de courant élevée. - Grande efficacité - Des gaz très purs. -Système compacte.
Inconvénients		
- Des densités de courant faibles. - Utilisation d'un diaphragme. - Liquide d'électrolyse corrosif.	- Moins durable. - Ses matériaux sont fragiles. - Source de chaleur. - Phase d'essaie.	- Des catalyseurs nobles. - Coût élevé de l'électrolyse solide. - Milieu corrosif.

a. Structures mono-polaire et bi-polaire

Les appareils d'électrolyse à électrodes mono-polaires (**Fig I.4, a**), dont la structure comporte une anode connectée au pôle positif et une cathode au pôle négatif avec des transfo-redresseurs qui fonctionnent à basse tension et à forte intensité dont le coût est élevé avec des chutes ohmiques fortes. Actuellement, des électrodes bi-polaires (**Fig I.4, b**) sont disposées sur une face de l'électrode en cathode et sur l'autre face en anode. Les liaisons externes de cuve à cuve sont supprimées, d'où la chute ohmique est limitée. Cette conception est propagée sur tous les appareils industriels: une face de l'électrode est en milieu oxydant (l'anode) et à l'autre une face est en milieu réducteur (la cathode) dans un milieu basique ; pour cela le choix du matériau d'électrode sera alors fort limité. Jusqu'à 90 C°, l'acier doux muni d'un nickelage soigné du côté anodique convient parfaitement, malgré cela les nickelages ne présentent pas une durée de vie suffisante, il devient donc nécessaire à utiliser le nickel massif **[34]**.



a) **b)**

Fig. I.4 : **a)** Électrolyseur de structure mono-polaire.
b) Électrolyseur de structure bi-polaire **[34]**.

b. Electrolyseurs alcalins

A cause des problèmes de corrosion, les bains d'électrolyse de l'eau alcalin sont préférés par rapport aux bains acides, car les électrodes de Ni ont une bonne stabilité dans les bains alcalins, c'est pour cela l'électrolyse alcaline est la technologie la plus connue dans l'industrie. L'électrolyse alcaline s'est trouvé sous forme modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm^3 /h d'hydrogène), ces modules comprennent des cellules d'électrolyse, une unité de traitement de l'eau, une unité de séchage, une unité de purification de l'hydrogène, et un compresseur **[34]**. La solution en KOH est choisie comme électrolyte à cause de sa bonne conductivité et la densité de courant imposée est fréquemment entre 100 et 300 $mA.cm^{-2}$.

Néanmoins la production de l'eau reste très coûteuse par sa haute consommation d'énergie 4.5 et 5 KW h par un m^3 d'hydrogène **[39]**.

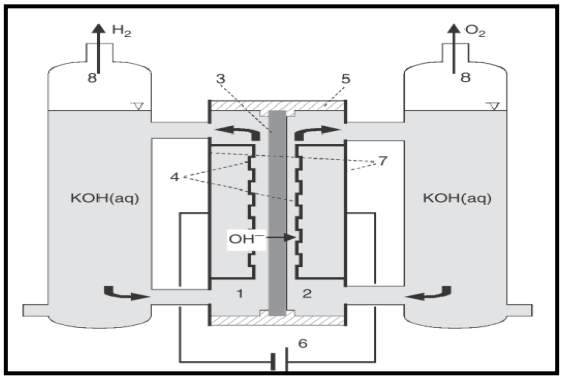


Fig. I.5. Schéma d'un électrolyseur alcalin: Compartiment anodique (1), compartiment cathodique (2), diaphragme (3), électrodes (4), cadre de la cellule (5), alimentation en courant continue (6), end-plates (7), séparateurs du gaz (8) **[40]**.

c. Electrolyse acide PEM (Proton Exchange Membrane)

La propriété principale de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide (membrane polymère) qui 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 :

à l'anode : $3\ H_2O \rightarrow \frac{1}{2}\ O_2 + 2\ H_3O^+ + 2e^-$ (I.7)

à la cathode : $2\ H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\ H_2O$ (I.8)

Cette membrane est constituée de fluoro-polymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (HSO_3) qui se transforment aisément en leur base (en ions SO_3^-) **[29]**.

Les privilèges de cette méthode sont une mise en marche simple, des problèmes de corrosion limités, des performances notables, en plus elle est adaptable pour les sources d'énergie renouvelables. Néanmoins le coût élevé des catalyseurs à base de métaux nobles et les membranes mènent à des électrolyseurs PEM plus chèrs que les électrolyseurs alcalins **[41]**.

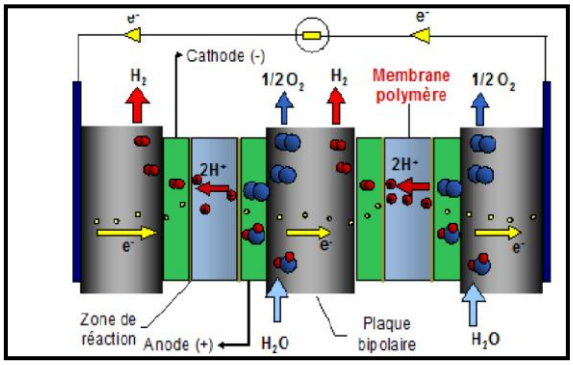


Fig. I.6 : Schéma de principe de l'électrolyse PEM.

d. Electrolyse à haute température (PCFC ou SOFC)

L'électrolyse à haute température est plus efficace que le procédé à température ambiante puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée via la chaleur, moins chère .Ce type de technologie est la pile à combustible de type PCFC ou SOFC (solid oxide fuel cell) (**Fig I.7**), qui fonctionne dans deux gammes de température 400–600 °C et 650–1000 °C respectivement avec un rendement qui peut atteindre plus que 80% , Il peut être alimenté par l'électricité et par la chaleur en même temps, ce qui le place comme centre d'intérêt important dans des plusieurs groupes de recherche.

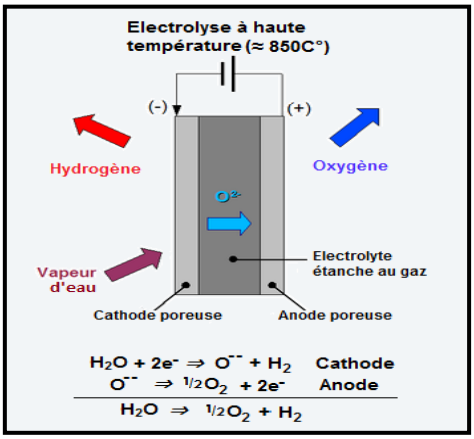


Fig. I.7 Le principe d'électrolyse à haute température.

L'électrolyse à haute température est basée sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur à la cathode selon la nature de l'électrolyte. Les réactions au niveau des électrodes sont en fonction du type d'électrolyte:

Electrolyte à conduction d'ions super-oxydes :

à l'anode : $2\ O_2^- \rightarrow O_2 + 4e^-$ (I.9)

à la cathode : $2\ H_2O + 4e^- \rightarrow 2O_2^- + 2\ H_2$ (I.10)

Electrolyte à conduction protonique :

à l'anode : $2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + O_2 + 4e^-$ (I.11)

à la cathode : $4\ H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ (I.12)

L'élévation de la température minimise l'ensemble des surtensions d'électrodes. La grande partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est moins chère que l'électricité. La nature des cathodes sont à base de billes de nickel ou de cobalt, d'oxyde de cérium, alors que les anodes sont à base de chromite de lanthane, soit de manganites, ou bien des matériaux

céramiques qui annulent le problème de corrosion sauf que la fragilité de ces matériaux limite la taille des cellules concevables **[29]**.

e. Electrolyse de l'eau dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des nouveaux groupes d'électrolytes qui font partie de la famille des sels fondus. Ces produits sont composés d'ions se distinguant des sels fondus classiques par leur température de fusion inférieure à la température d'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique (100 °C). Pour ne pas confondre avec certains sels, tels que le chlorure de sodium n'entrant pas dans cette catégorie, car sa température de fusion est environ 800°C. Il y'a de nombreux liquides ioniques qui sont composés par l'association d'un cation, le plus souvent organique (hétérocyclique) et d'un anion soit inorganique tel que le sel (BMIM PF6) formé par l'association d'un cation, le 1-Butyl-3-Méthyl Midazolium (acronyme BMIM) et d'un anion Hexafluorophosphate, son point de fusion étant de 8°C environ. Ces liquides ioniques ont certaines caractéristiques telles que:

-Faible tension de vapeur,

-Stabilité thermique élevée,

-Ininflammabilité,

- Haute capacité à dissoudre plusieurs composés,

-Densité ionique élevée.

Un grand intérêt se manifeste pour les utiliser comme des nouveaux solvants non volatils, dans les techniques de séparations, la synthèse organique, la catalyse, les matériaux et l'électrochimie **[43].** Egalement dans le domaine d'électrolyse de l'eau, un bain ionique liquide 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF 4) (12 %) est trouvé préférable que le bain classique à KOH pour la RDH sur cathode en Molybdène **[44]**. Ces liquides permettraient de travailler avec des matériaux d'électrodes moins coûteux ce qui rend le système économiquement plus intéressant.

D'une manière générale, les méthodes de production de l'hydrogène sont classés en deux groupes; des sources épuisables et polluantes, l'autre des sources renouvelables et propres. Parmi le deuxième groupe, on distingue la technique d'électrolyse de l'eau la plus approprié, malgré que depuis quelques années, plusieurs recherches ont portés sur l'amélioration énergétiques de l'électrolyse en changeant les conditions d'opération (température, pression, type de bain), ou

bien en travaillant sur le type des matériaux constituant les électrodes et la membrane dans le but de réduire le coût de production et rendre cette méthode économiquement rentable.

Partie B : Cinétique de la réaction à la cathode et ses évolutions

I.7 Cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH)

Soit la réaction suivante selon la théorie de transfert de charge :

$$O_X + ne^- \rightarrow R_{ed} \qquad \text{(I.13)}$$

$$k_f = k_0 e^{-\beta nf\eta} \qquad \text{[I.3]}$$

$$k_b = k_0 e^{(1-\beta)nf\eta} \qquad \text{[I.4]}$$

Où k_f est la vitesse de la réaction directe et k_b est la vitesse de la réaction inverse**.**

Si la solution est bien agitée et les courants sont maintenus si faibles que les concentrations à la surface soient similaires à celles au sein de la solution, on peut négliger les effets du transfert de masse, on obtient alors l'équation de Bulter–Volmer **[45-46]**:

$$I = I_0 \left[e^{-\beta nf\eta} - e^{(1-\beta)nf\eta} \right] \quad \text{où} \quad f = F/RT$$

$$I = I_0 e^{-\beta nf\eta} \left[1 - e^{nf\eta} \right] \qquad \text{[I.5]}$$

$$\text{Donc} \quad \log \frac{I}{1 - e^{nf\eta}} = \log I_0 - \frac{\beta n f \eta}{2.3} \qquad \text{[I.6]}$$

À faible surtension, puisque $e^x \sim 1 + x$ pour des faibles valeurs de x, on obtient

$$I = I_0 (-n f \eta) \qquad \text{[I.7]}$$

À forte surtension cathodique.

exp [-βnf] >> exp [(1-β) nf] ,l'équation de Butler-Volmer devient alors

$I = I_0 \exp \frac{-\beta nF\eta}{RT}$ qui implique que $\eta = 2.3 \frac{RT}{\beta F} \log \left(\frac{I}{I_0} \right)$

La surtension de l'hydrogène est généralement donnée par la relation de Tafel **[47]**.

$$\eta = (2.3RT)/(\beta F)\log I_0 + (-2.3RT)/(\beta F).\log I$$

$$\eta = a + b.\log I \quad \text{d'où} \quad a = (2.3RT)/(\beta F)\log I_0 \quad \text{et} \quad b = (-2.3RT)/(\beta F)$$

η(V) représente la surtension appliquée, I ($mA.cm^{-2}$) la densité de courant, b ($V.dec^{-1}$) la pente de Tafel, I_0 la densité de courant d'échange ($mA.cm^{-2}$), R la constante de gaz parfait (8.314 $Kj.mol^{-1}.K^{-1}$, β est le facteur de symétrie, n nombre des électrons échangés et F la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$).

Pour caractériser les propriétés électro-catalytiques des électrodes, on tire, à partir des courbes de Tafel, les paramètres cinétiques b, i_0 et η_{250}.

La réaction de dégagement de l'hydrogène RDH en milieu alcalin est composée, en plusieurs étapes successives selon Lasia et Rami **[48-49]** comme suit:

a. Electro-réduction des molécules d'eau avec adsorption de l'hydrogène (Réaction de Volmer)

$$H_2O + M(e^-) \rightarrow M\text{-}H_{ads} + OH^- \qquad (I.14)$$

Suivi par une ou deux réactions suivantes ;

b. Electro-désorption de l'hydrogène (Réaction de Heyrovsky)

$$H_2O + M\text{-}H_{ads} + M(e\text{-}) \rightarrow 2M + H_2\,(g) + OH^- \qquad (I.15)$$

c. Désorption chimique (Réaction de Tafel)

$$M\text{-}H_{ads} + M\text{-}H_{ads} \rightarrow 2M + H_2\,(g) \qquad (I.16)$$

La réaction de dégagement d'hydrogène sur le métal dépend de la formation de la liaison $M–H_{ads}$ et de sa désorption. Si l'étape de Volmer est l'étape cinétiquement déterminante et l'étape de Tafel est rapide, alors la surface couverte par H_{ads} sera telle que θ (taux de recouvrement) tend vers 0. A l'inverse, si le l'étape de Volmer est rapide et l'étape de Tafel est plus lente, la concentration en H_{ads} à l'interface ($M–H_{ads}$) augmentera et $\theta \rightarrow 1$

En revanche la pente de Tafel joue un rôle important pour déterminer le mécanisme de la RDH dans un milieu basique. le calcul la valeur de la pente de Tafel (b) qui correspond à b= 0.059 / β permet théoriquement de deviner la réaction proposée en le comparant avec les valeurs théoriques. Il est aussi accepté que la valeur du coefficient de transfert de charge (α) dépende de l'étape cinétiquement déterminante des réactions successives de la RDH **[50-51]**. De ce fait**,** le modèle général pour le mécanisme de la RDH est comme suit **[52]**: quand la réaction **(I.14)** ou la réaction **(I.14)** couplé à la réaction **(I.15)** ou la réaction **(I.14)** est couplée à réaction **(I.16)**, la valeur de α =β=0 .5 et b=120 mV.dec^{-1} à 30°C(140 mV.dec^{-1} à 80°C). Un autre cas est également envisagé, si α =1+ β =1.5 et b=40 mV. dec^{-1}(47 mV. dec^{-1}à 80°C), la réaction **(I.15)** est l'étape cinétiquement limitante, et si α =2et b=30 mV.dec^{-1} (37 mV. dec^{-1} à 80°C), la réaction **(I.16)** est l'étape cinétiquement limitante.

L'activité électro-catalytique des divers matériaux, peut être mesurée par le courant produit à une surtension quelconque, par la détermination de la surtension à une densité de courant donnée (100 mA.cm^{-2}). De ce fait, le matériau qui produit un courant important à basse surtension et qui donne une surtension le plus faible à 100 mA.cm^{-2} est considéré comme la cathode la plus performante **[53]**.

I.8 Matériaux d'électrode et hydrogène : Etat de l'art

I.8.1 Introduction

Afin d'éviter l'emploi de métaux précieux du groupe de platine, les recherches sont focalisées sur le nickel et le cobalt; ces deux métaux étant connus pour leurs actions catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène **[54-55]**. A l'heure actuelle, l'industrie de l'électrolyse de l'eau emploi des aciers inox ou à base de nickel dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (6-9 mol/l) à température élevée (60-80^{0}C).

Généralement l'activité électro-catalytique de certains métaux pour la production de l'hydrogène dépend du nombre atomique parmi les métaux de transition du tableau périodique des éléments (courbes de volcan) (**Fig.I.8**) **[56]**.

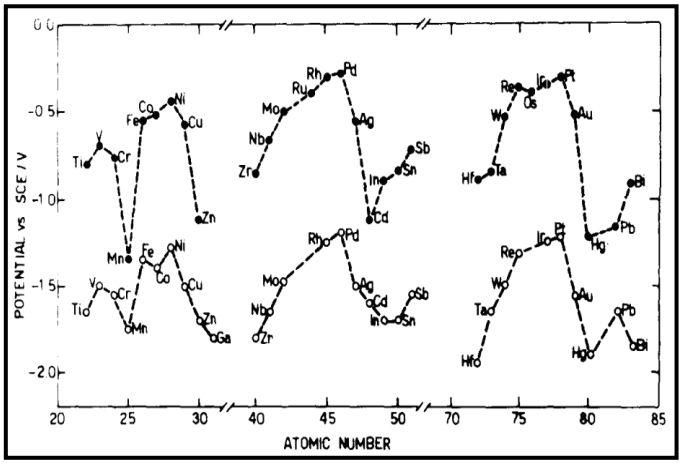


Fig. I.8 Traces des volcans pour multiples éléments dans H_2SO_4 (0.l M) (Courbes supérieur) et dans KOH (30%) (Courbes inferieures) à 80°C **[56]**.

L'activité catalytique augmente au début avec la croissance de nombre d'électron 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 » **[57].** Selon Brewer **[58]**, la combinaison de deux métaux pourrait montrer l'effet synergétique (théorie du Brewer) vis-à-vis de l'activité électro-catalytique vis-à-vis de la RDH, par la combinaison entre un élément de transition riche en électron-d, tels que (Co,Ni,…) et un élément de transition pauvre en électrons -d tels que (W,Mo,….), en favorisant une augmentation de la stabilité qui coïncide souvent avec la présence d'électrons d^8 (optimum) donnant un maximum d'activité électro-catalytique (RDH). Une autre théorie a été proposée par Trasatti **[56],** qui justifie l'effet électro-catalytique par la température d'adsorption de l'hydrogène sur des métaux (**FigI.9)** en représentant la relation liant entre la densité de courant

avec la l'énergie de liaison M – H_{ads} sur nombreux métaux. Pour le groupe des métaux de type I (ex: Pb, Hg, Ti, Cd), l'augmentation de I_0 est lié avec l'énergie d'adsorption M–$H_{ads.}$ Le recouvrement de H_{ads} sur ces métaux est très bas, ce qui est confirmé expérimentalement par une faible vitesse de réaction de dégagement d'hydrogène.

Pour les métaux de type II (ex: Pt, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, Al), I_0 diminue lorsque l'énergie d'adsorption M–H augmente. Le recouvrement de H_{ads} sur ces métaux est très élevé: Ces métaux généralement permettent un dégagement d'hydrogène (RDH) à grande vitesse.

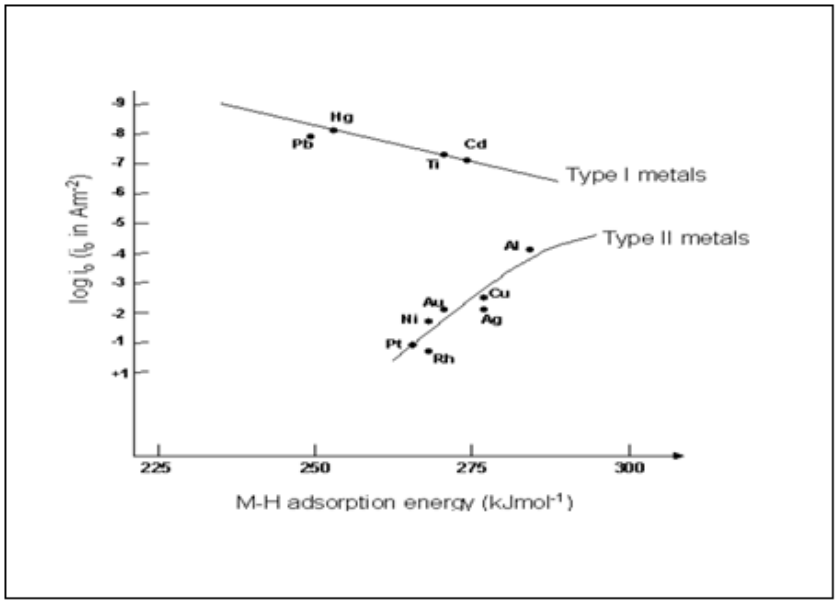


Fig. I.9 La densité de courant en fonction de l'énergie de liaison M–H_{ads} sur divers métaux **[56].**

Miles et Thomason **[59]** ont étudié la réaction de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène sur plusieurs métaux, qu'ils ont classés par ordre décroissant de leurs activité vis-à-vis de la RDH : Pd > Pt ≈ Rh > Ir > Re > Os ≈ Ru > Ni et également pour le dégagement de l'oxygène, à l'anode: Ir ≈ Ru > Pd > Rh > Pt > Au > Nb.

Généralement les meilleurs alliages catalytiques recommandés sont à base de Ni, composés avec des métaux de transition tels que le Mo**[60],** le Fe **[61],** le Co **[62],** le Zn **[18],** le RuO_2 **[63],** le W **[64]** et le Cu **[65]**.

I. 8.2 Electrodes à base de Ni-Raney

Actuellement, pour diminuer les coûts de l'électrolyse de l'eau , des recherches sont orientées à nouveau pour réduire les surtensions et obtenir des cathodes plus active, en se basant sur les

propriétés synergétiques de certains matériaux, avec une nouvelle propriété exploitée: l'augmentation de la surface spécifique, par préparation des matériaux spongieux ou poreux, souvent par voie chimique (**FigI.10**), par l'immersion de l'alliage Nickel-Aluminium, dans une solution à hydroxyde de sodium concentré, ce qu'entraîne une dissolution partielle de l'aluminium , en laissant l'alliage avec une microstructure poreuse ressemblant à une éponge d'une grande surface effective (40 à 100 $m^2.gr^{-1}$) **[66].** Ce type de catalyseur métallique a été découvert par Murray Raney en 1926 **[67]**, où l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs nommé Ni-Raney dépendent largement à des conditions déterminées (température, concentration de l'agent basique, nature de l'alliage..etc.). Les électrodes de Raney ont un facteur de rugosité qui peut dépasser 1000, sachant que la surface de contact entre le matériau et l'électrolyte est un facteur principal pour accroître cette activité. Comme il existe encore d'autres techniques de préparation des électrodes poreuses ou rugueuses, tels que; L'électrodéposition sous haute densité de courant **[68]**, ou sous un champ de haute gravité **[69-70].**

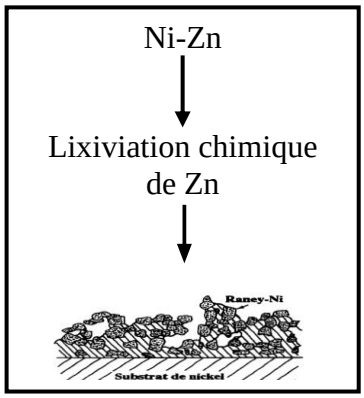


Fig. I.10 Préparation d'un dépôt Ni-Raney**.**

Les électrodes de Ni-Raney sont fortement convenables pour à la fois la réaction de dégagement de l'H_2 (RDH), et la réaction anodique de dégagement de l'O_2 (RDO) **[71].** En général, les électrodes de type Raney sont préparées à partir des alliages de nickel, de cobalt ou de fer avec un métal plus actif (Al, Zn), qui sont lixiviés dans un milieu très alcalin **[18, 72-73].** Plusieurs techniques de préparation de Ni-Raney ont été utilisées :

- Revêtement dans un bain métallique fondu **[74].**
- Poudres de Ni et Al Pressées et chauffées **[75-76].**
- Poudres de Ni de Raney avec Ni électrodéposé **[77].**
- Alliages de Zn-Ni électrodéposés **[10-18].**

- Par pulvérisation thermique **[76]**.
- Dépôts des poudres de Ni et Al préparés par pulvérisation **[78]**.

En effet, d'autres recherches ont porté sur l'étude de l'activité électro-catalytiqe de la RDH sur des électrodes à base de Ni-Raney. Selon Solmaz et ces collègues **[81]**, les dépôts Ni-Cu/Zn lixiviés ont une activité électro-catalytique remarquable par rapport au dépôt binaire Ni-Cu avec la possibilité de les utiliser dans l'industrie comme une cathode concurrentielle.

Raj et ses collaborateurs **[79]** ont comparé l'activité électro-catalytique sur différents matériaux. Ils sont arrivé à conclure que les activités pouvaient être classées par ordre croissant comme suit: Ni< Ni-Cr < Ni-Fe< Ni-W <Ni-Co <Ni-Raney <Ni- Mo. Ils également constaté dans cette étude, que Ni-Raney est très bien positionné parmi nombreux alliages.

Chen et Lasia **[51]** ont rapporté qu'après un décapage chimique des alliages de Zn-Ni, l'électrode composée de 72 % en masse en Zn et 28% en Ni a une bonne activité catalytique (RDH). Alors que Sheela et ses collègues **[18]** ont trouvé que l'électrode de teneur 50% en Zn et 50% en Ni a une haute activité électro-catalytique (RDH) en milieu NaOH (6.25N).

Il a été mentionné dans une autre étude **[80]** que l'activité électro-catalytique de la RDH sur l'alliage Zn-Ni lixivié est lié à la nature de la phase, tels que Ni-Raney de la phase gamma (γ) dominante obtenue ayant une pouvoir plus important de génération de l'hydrogène.

I.8.3 Ni-Raney dopés aux éléments non nobles

En effet pour l'amélioration de l'activité de l'électrode Ni-Raney, une étude de la RDH importante a été réalisé par Birry **[82]**, sur des électrodes de Ni-Raney à base d'Al dopés par le molybdène en solution de potasse KOH (1M) à 25°C. A l'aide des mesures par polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ils ont pu mettre en évidence le choix de l'alliage précurseur et sa composition. Ils ont trouvé par la suite que la lixiviation de l'alliage riche en Al, donne une surface spécifique plus grande et poreuse, permettant une haute activité apparente ave une surtension η_{250} faible. Après le dopage par Mo, la surtension est diminuée, l'activité intrinsèque a été améliorée et l'électrode à base de Ni-Raney est devenue plus stable, à cause de l'effet de synergisme de Mo avec le Ni. Dans ce même contexte, dans une autre étude Birry and Lasia **[76]** ont préparé deux types d'électrodes ; un par pressage et l'autre par PVD de poudres en Ni, Al et Mo. Ces dépôts sont exposés à un décapage chimique de l'Al par une solution concentrée en NaOH. Ils on montré que la haute activité de la RDH dans une solution de KOH (1M) est due d'un coté à l'augmentation de la surface réelle et l'ajout de Mo par l'activité intrinsèque d'un d'autre.

Des autres travaux ont choisi le Co pour dopage, Herraiz-Cardona et ses collaborateur **[73]** ont préparés des électrodes Ni-Co/Zn par électrodéposition, par suite ils ont lixivié ces électrodes en éliminant une partie de Zn, en laissant une couche poreuse (de type Raney), une couche de Ni entre le substrat en acier et l'alliage a été déposée pour favoriser l'adhérence de ces dépôts, ils ont montré que le mécanisme électro-catalytique de RDH sur ces électrodes en milieu KOH (30%) est contrôlé par le mécanisme de Volmer-Hyvorsky et que l'augmentation de la surface spécifique est à l'origine d'une nette croissance de l'activité électro-catalytique (RDH) par rapport au Ni de morphologie de surface lisse. Dans une autre étude, l'equipe de Herraiz-Cardona **[83**] a trouvé que le dopage de Ni- Raney par du cobalt, a modifié la morphologie fissurée en une autre ayant la forme de nodules de chou-fleur. D'autre part, l'ajout de 5 à 22 at.% en Co a augmenté seulement l'activité intrinsèque due au synergisme entre le Co et le Ni et sans effet notablr sur l'activité apparente qui est lié au facteur de rugosité.

Une autre étude a porté sur l'ajout du chrome (Cr) pour doper des électrodes Ni-Raney obtenus par une lixiviation partielle de l'Al à partir des alliages Ni-Al-Fe **[238].**

I.8.4 Ni-Raney dopés aux métaux nobles

D'après les données bibliographiques, des métaux tels que le platine (Pt), le ruthénium (Ru) ou le rhodium (Rh) sont des matériaux de choix pour les applications en électro-catalyse de la RDH, par une baisse consommation d'énergie et une excellente stabilité électrochimique. Néanmoins, leurs coûts élevés et de leur rareté limitent leur utilisation à grande échelle **[84-86].** Pour parer à ce problème, de larges études ont objet d'améliorer l'activité électro-catalytique vis-à-vis la RDH en diminuant la surtension cathodique sur des matériaux moins nobles dopés en métaux nobles par co-déposition tels que l'ajout au Ni de l'oxyde de ruthénium (RuO_2) **[63]**, de platine **[87-88]** ou même des éléments de terre rare **[89].** D'autres travaux ont focalisés ont investi la déposition d'un dépôt de Pt sur différents substrats tels que le nickel **[90],** de l'aluminium **[86],** le tungstène **[91]**, ou le cuivre **[92].**

Des travaux récents, quoique peu nombreux, ont porté sur l'utilisation de matériaux à grande surface pour produire de l'hydrogène par électrolyse tel que ceux du type dit Nickel de Raney qui est l'objet de notre recherche. Il a été rapporté que des dépôts d'une couche mince en Pt sur des supports en carbone de grande surface apparente ou de Ruthénium et d'Iridium sur des électrodes de Ni poreux amélioraient grandement la vitesse de dégagement de l'hydrogène **[93-94].** Doner et son équipe **[95]** ont avancé que la déposition d'une petite quantité de Pd sur une électrode de type Raney à base de C/Co-Sn-Zn a engendré une bonne activité pour le

dégagement de l'hydrogène, dû à la fois à sa grande surface spécifique et à l'activité intrinsèque du palladium**.**

Ramazan et Gulfeza **[96]** ont déposé des quantités d'argent (Ag), de palladium (Pd) ou de platine(Pt) sur des électrodes de type Raney (Cu /Ni-Co/Zn) et ont montré que ce dopage améliorait grandement l'activité de la RDH par ordre croissant : Ni < NiCoZn < NiCoZn-Pd < NiCoZn-Ag < NiCoZn-Pt. Par ailleurs, le test de stabilité à long terme d'électrolyse a montré que le NiCoZn-Pt était le plus stable par la série de matériaux cités. Plus récemment, Doner et ses collaborateurs **[239]** ont montré que la déposition de 1 $mg.cm^{-2}$ en Pt sur électrode NiCoZn lixivié peut augmenter l'activité RDH et diminuer la surtension.

Dans notre la partie expérimentale du présent travail, on a choisi le Cu et le Ni, comme des substrats pour les alliages préparés. D'après Herraiz-Cardona **[73]** une couche de Ni peut renforcer l'adhérence des dépôts mieux que le Cu. D'autre part, un dépôt de platine a été réalisé pour le dopage de nos dépôts de type Ni-Raney, nous seulement pour son excellente activité intrinsèque pour la RDH **[56]**, mais aussi par sa grande stabilité au long durée d'électrolyse**[96]**. Pour cette fin, on a cherché au début à optimiser le taux de Zn dans les alliages Ni-Zn préparés par électrodéposition afin d'obtenir des dépôts qui présentent la phase γ pure la plus possible, car il est révélé selon Chi-Chang et son équipe **[80]** que ce type de structure est la plus active (RDH) et la plus stable en milieu alcalin agressif.

La détermination de toutes les conditions opératoires pour la déposition d'une couche en Pt sur des substrats de type Nickel –Raney également électrodéposés dans différents conditions suivi de leur caractérisation dans le but de préparer des cathodes typiques de grande activité catalytique et consommant moins d'énergie, stable et moins chère par rapport au Pt massif était le but principal de notre travail de thèse.

Partie C : Co-déposition électrochimique

I.9 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction déclenchée par une source de courant. Le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baigne des ions métalliques (M^{n+}) :

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \qquad \text{(I.17)}$$

La réaction ci-dessus est associée un potentiel d'équilibre déterminé selon la loi de Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \qquad [\mathbf{I.8}]$$

Où $\mathbf{E_0}$: Potentiel standard du couple Ox/Red (V),

R: Constante des gaz parfaits (8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$),

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

n: Nombre d'électrons mis en jeu,

F: Constante de Faraday (96485,34 C/ mole d'électrons),

a: Activité du réactif ou du produit ($a = \gamma . x$) , x: Concentration [$mol.l^{-1}$], où γ n'est que très rarement égal à un. Les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro-cristallisation, qui s'effectue en trois étapes: transfert de masse, transfert de charge et cristallisation (**Fig.I.11**) .

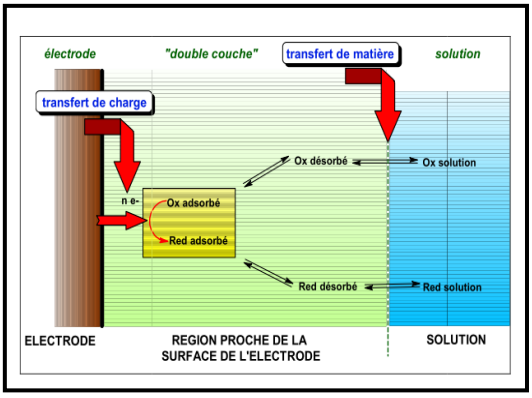


Fig. I.11 Processus d'électro-cristallisation.

a. Transfert de masse

Les ions existants dans l'électrolyse se déplacent du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice-versa, selon plusieurs processus:

-Le transport par migration qui s'effectue sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel.

- Le transport par diffusion qui se déroule sous un gradient de concentration due à la consommation de l'espèce ionique (électro-active), donc entre la concentration à l'interface d'électrode et à la concentration au sein d'électrolyte.

- Le transport de matière par La convection est la résultante d'un mouvement hydrodynamique du fluide sous l'effet au bien de l'agitation mécanique ou bien à l'effet thermique.

b .Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme où les ions se trouvent très proche de l'électrode (double couche) subissant à des interactions de type Van Der Waals menant à une physisorption ou à une chimie-sorption. La théorie la plus répandue qui à interprété les différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin est celle de Bockris **[99]**, d'où les adions sous la diffusion migrent superficiellement vers les imperfections du réseau cristallin afin d'y être incorporés, après les adions se désolvatent et se déchargent, ensuite, ils sont finalement incorporés au réseau cristallin.

c .Réaction chimique

Il s'agit des réactions chimiques tels que acido-basiques, déshydratation, de complexation qui s'effectuent avant ou après les réactions d'électrode.

d. Réaction de surface

des molécules ou des ions de la solution sont retenus sur la surface d'un électrode solide , c'est un processus d'adsorption , au contraire c'est la désorption**[100]**.

e. Germination et croissance (Fig. I.12, a)

Germination est caractérisée par la vitesse V_G où V_G est une grandeur scalaire avec une formation isotropique (même propriétés). Croissance des germes est caractérisée par la vitesse V_C où V_C est une grandeur vectorielle, qui en générale orientée.

Si $V_G >> V_C$ →on obtient donc un ensemble de cristaux cohérents et isotropes.
Si $V_C >> V_G$ →peu de germes mais les cristaux sont gros et orientés et qui s'adhérent faiblement.

Au cours d'électro-cristallisation, les ad-atomes vont, soit soutenir l'édifice cristallin, en 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 cristallite, 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 et si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. L'adhérence dépend de la taille des grains, quand les grains sont un peu grands, ils sont issus de quelques germes uniquement. Il y aura donc une croissance dirigée et une texture cristalline le plus possible, mais

le dépôt à gros grains obtenu est peu couvrant à cause de faible cohésion entre eux, pour cela il faut chercher autres facteurs qui favorisent l'obtention de petits cristaux à forte adhérence.

Le mode de croissance cristalline généralement admis est représenté sur la **figure I.12,b.** Il s'effectue par incorporation des adatomes ou adions M^{n+}_{ad} dans les angles ou dans les bordures des couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle) plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Cependant la croissance devrait s'arrêter dès que la couche a recouvert la totalité de la surface de l'électrode.

En effet la construction d'un édifice cristallin fait intervenir deux phénomènes ; nucléation et croissance sous l'effet d'un champ électrique. Ces deux étapes, en concurrence l'une par rapport à l'autre d'après Amblard **[101],** peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et par conséquence sur la modification de ses propriétés. En outre, la forme des cristallites dépend aussi des vitesses relatives de croissance latérale et normale sur le substrat.

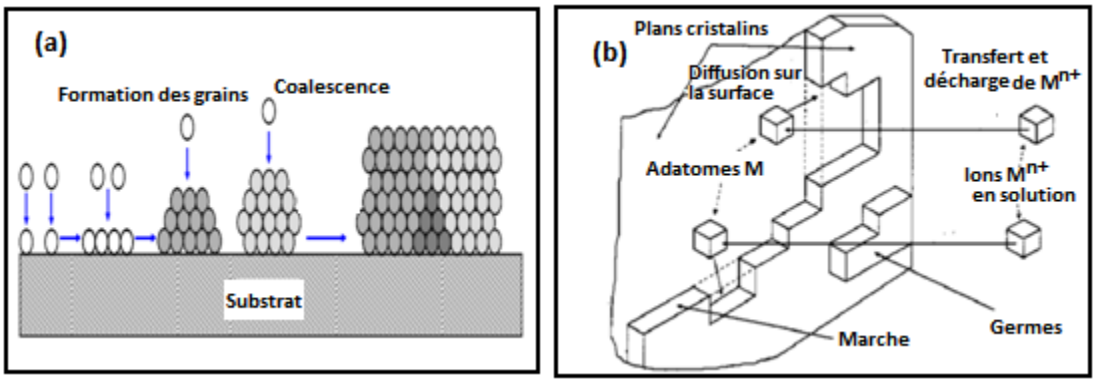


Fig. I.12 ; a) Processus de germination et croissance.
b) Le mode de croissance cristalline.

Les modèles théoriques d'électro-cristallisation ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition, considérait le substrat comme un monocristal exempte d'imperfections et 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 **[102],** puis par la suite par Frank en 1949 **[103].** Ils ont considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance, ce qui engendre par la suite changement majeur dans

l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline. Les modes de croissance d'un métal sur un substrat dépendent principalement de l'énergie de liaison ψ M-S entre le métal M et le substrat S, par rapport à l'énergie de liaison ψ M-M dans le métal lui-même ainsi que du désaccord paramétrique entre le métal déposé et le substrat. Les modes de croissance sont classés en trois grandes catégories **[104].**

- Croissance 3D (Volmer-Weber) **[105]:** Ce type de croissance apparaît lorsque ψ M-S <ψ M-M.
- Croissance 2D couche par couche (Franck -Van Der Merwe) **[103].**

Ce mode est observé pour ψ M-S >>ψ M-M et pour des paramθtres des mailles proches.

- Croissance 2D-3D (Stranski-Krastanov**) [106]**: ce type de croissance correspond à un mécanisme bidimensionnel (2D) pour quelques couches atomiques suivi par une germination tridimensionnelle (3D).

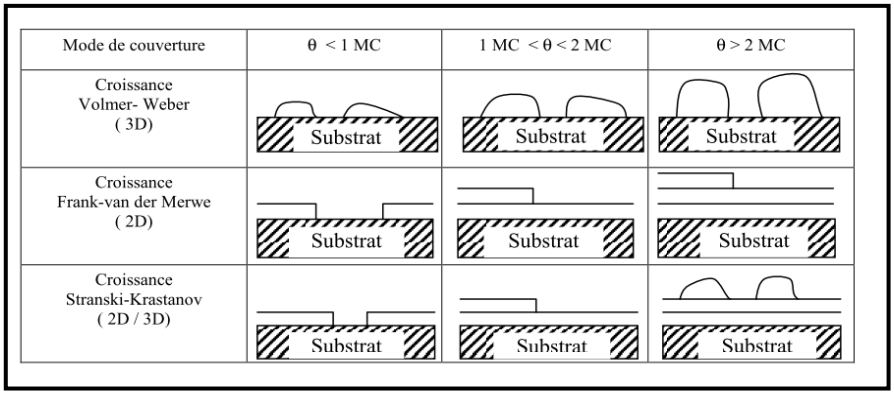


Fig I.13 Représentation des trois mécanismes de croissance des couches (**θ**: mode de couverture de la surface, **MC** : monocouche).

Par ailleurs, on peut distinguer deux types de nucléation :

- Nucléation instantanée où tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activées simultanément et le nombre de nuclei formé est saturé dés le premiers instant de dépôt.
- Nucléation progressive où le nombre de nuclei formé à la surface n'est pas saturant et des nucléis nouveaux apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition.

Il est possible de déterminer le type de nucléation dans une électrodéposition grâce aux courbes de chrono-ampérométrique **[107]**.

En général, les courbes courant-temps présentent la forme illustrée sur la **figure I.14**, d'où on peut analyser trois zones dans cette courbe:

- La partie **A**: qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface (les centres de nucléation).

- La partie **B**: qui correspond à une croissance des germes traduit par une augmentation de courant jusqu'à une valeur maximale et par la suite la surface active de l'électrode augmente.
- La partie **C**: lors de la croissance des germes sur la surface de substrat, un régime de diffusion limitant ce processus (la zone de diffusion) d'où la densité de courant se stabilise.

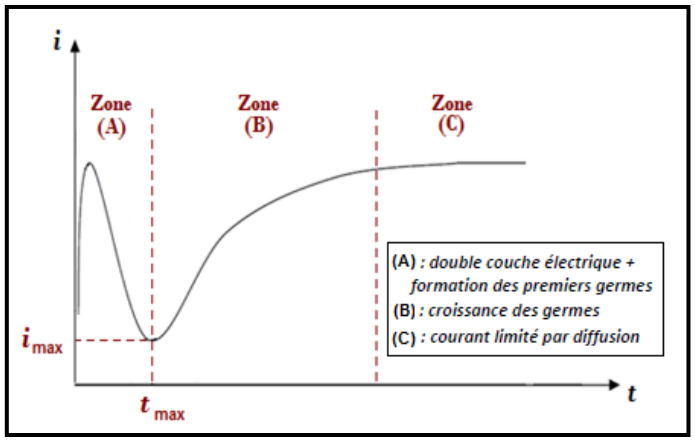


Fig. I.14: Réponse en courant- temps.

Le mécanisme de nucléation et de croissance peuvent être obtenu expérimentalement par l'analyse d'un courant de transition à un potentiel de déposition constant. La formation d'un nucléon stable et sa croissance peuvent être observées directement par l'analyse du courant en fonction du temps **[108]**. A partir de l'allure d'un courant de transition on peut s'informer sur le mécanisme de nucléation qui à lieu.

Le nombre total des nucléons en fonction du temps N(t) est donnée par l'équation suivante **[109].**

$$N(t) = N_0 \left[1 - \exp(-A\,t)\right] \qquad [\textbf{I.9}]$$

Où $\mathbf{N_0}$ est la densité des sites actifs, A est la constante de la vitesse de nucléation

- Si A est grand, At >> 1 alors N(t) = N_0, dés les premiers instants de dépôt, qui correspond à la nucléation instantanée.
- Si A est petit, At << 1 alors N(t) = AN_0 t et la densité de nucléation augmente linéairement avec le temps, qui correspond à la nucléation progressive. La croissance de nucléon déjà formé peut être cinétiquement limitée par la diffusion.

Scharifker et Hills ont développé un modèle théorique qui vise à relier les paramètres cinétiques de la nucléation(densité de nucléation, coefficient de diffusion, taux de nucléation….) au potentiel appliqué qui joue un rôle déterminant dans la cinétique du processus de nucléation

[110-111]. Selon ce modèle, la dépendance de la densité du courant de déposition en fonction du temps est donnée par les relations suivantes **[112-113]** :

Pour une nucléation instantanée

$$i=\frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1-\exp(-N\pi kDt)\right] \qquad \text{où } k=\left(\frac{8\pi M}{\rho}\right)^{1/2} \qquad \textbf{[I.10]}$$

Pour une nucléation progressive

$$i=\frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1-\exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt/2)\right] \qquad \text{où } k'=\frac{4}{3}\left(\frac{8\pi M}{\rho}\right)^{1/2} \qquad \textbf{[I.11]}$$

Où D est le coefficient de diffusion, nF est la charge molaire des espèces électro-déposés, c est la concentration de l'espèce électro-active, ρ la masse volumique du film, M la masse atomique du dépôt.

Le mode de nucléation peut être déterminer, par tracer des courbes qui relient la densité du courant (i) ŭ $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$, avant que l'étape de diffusion limitant s'établit (t< t max).

i =f ($t^{1/2}$) est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par diffusion.

i=f ($t^{3/2}$) est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par diffusion.Une théorie a été par la suite développé par Sharifker et Hills **[113],** pour la quelle des courbes en chrono-ampérométrique ont été modélisées selon une nucléation tridimensionnelles. Les équations caractérisant cette théorie sont données par les formules suivantes, par suite le tracer de $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) permet d'identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'électrodéposition:

Nucléation instantanée : $$\left(i/i_{max}\right)^2 = 1.9542\left(t/t_{max}\right)\left[-1.2564\exp\left(t/t_{max}\right)^2\right] \qquad \textbf{[I.12]}$$

Nucléation progressive : $$\left(i/i_{max}\right)^2 = 1.2254\left(t/t_{max}\right)\left[1-\exp\left[-2.3367\left(t/t_{max}\right)^2\right]\right]^2 \qquad \textbf{[I.13]}$$

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

Nucléation instantanée $$i/i_{max} = t/t_{max}\exp\left[-\frac{1}{2}\left[\left(t/t_{max}\right)^2-1\right]\right] \qquad \textbf{[I.14]}$$

Nucléation progressive $$i/i_{max} = \left(t/t_{max}\right)^2\exp\left[-\frac{2}{3}\left[\left(t/t_{max}\right)^3-1\right]\right] \qquad \textbf{[I.15]}$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 2D et 3D sont représentées dans la **figure I. 15**.

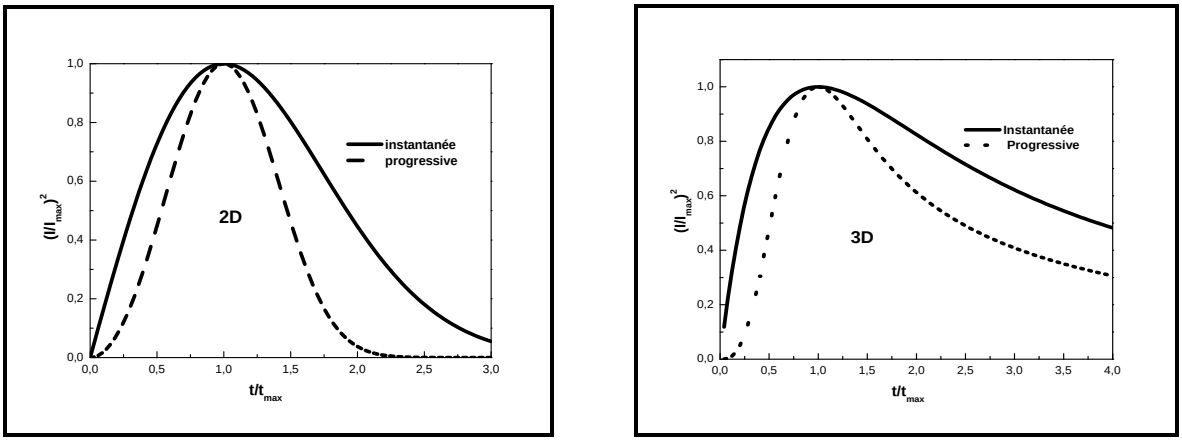


Fig. I.15: Allure des courbes théoriques de nucléation 2D et 3D.

Les équations qui déterminent la densité de sites de nucléation ($\mathbf{N_0}$), la vitesse de nucléation ($\mathbf{AN_0}$) et la constante de diffusion (**D**) des ions en solution pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive **[112-113-114]** sont données comme suit:

Pour une nucléation instantanée

$$i_{max} = 0.6382nFDc\left(kN_0\right)^{1/2} \qquad \textbf{[I.16]}$$

$$D = \frac{i^2_{max} t_{max}}{0.1629\left(nFc\right)^2} \qquad \textbf{[I.17]}$$

$$N_0 = 0.065\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}\left(\frac{nFc}{i_{max} t_{max}}\right)^2 \qquad \textbf{[I.18]}$$

Pour une nucléation progressive

$$i_{max} = 0.4615nFD^{3/4}c\left(k'AN_0\right)^{1/4} \qquad \textbf{[I.19]}$$

$$D = \frac{i^2_{max} t_{max}}{0.2598\left(nFc\right)^2} \qquad \textbf{[I.20]}$$

$$AN_0 = 0.2898\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}\frac{\left(nFc\right)^2}{i^2_{max} t^3_{max}}^2 \qquad \textbf{[I.21]}$$

I.13 Facteurs contrôlant les propriétés des dépôts

I.13.1 Conditions d'électrolyse : On peut citer les conditions de déposition électrochimique comme suite :

a. Nature du métal à déposer, (Pb, Ag, Sn) sont des métaux qu'ont tendance à donner des dépôts grossiers et d'autre donnent des dépôts de grains fins (Co, Ni, Fe), dans des mêmes conditions.

b. L'augmentation de la densité de courant ou le potentiel appliqué, favorise la germination V_G qui par suite une amplification du nombre de germe et une diminution de leur croissance (vers une finesse des grains), mais à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou poreux. Si la densité de courant est trop faible, le dépôt obtenu est mat (gros cristaux).

c. La température ou l'agitation du bain, peuvent accélérer la diffusion et le flux de matière vers la cathode, en favorisant la croissance et la diminution V_G.

d. L'augmentation de concentration en ions électro-actifs, accroît la quantité de matière et diminue la V_G mais sa diminution donne une résistance plus élevée.

I.13.2 Nature du substrat : Si le matériau à déposer est moins différent de celui de substrat, l'adhérence sera plus forte. Deux matériaux très différents, ex : la céramique sur un métal ou bien la céramique sur un polymère, l'adhérence est presque nulle (pas des liaisons entre les deux), dans ce cas on cherche à créer des surfaces rugueuses sur le substrat.

I.13.3 Etat de surface du matériau: La liaison entre métaux ne se forme pas à cause de la couche d'oxyde passivée, Il est nécessaire donc de procéder à des traitements de surface préalables (dégraissage, décapage, etc.). De plus, il faut s'assurer qu'il n'y a pas des incorporations des éléments moins conducteur et prendre des précautions concernant les tensions internes qui engendrent la fissuration des dépôts, par exemple dans le cas d'une salissure de l'électrolyte, des métaux parasites se déposent avec notre métal, ce qui conduit à des tensions internes, on peut recourir pour cela à déposer des couches successifs pour baisser ces tensions. Autrement, la réduction des ions H^+ entraîne la formation du gaz (H_2), qui peut

s'adsorber dans le réseau, ce qui peut occasionner le problème de fragilisation de dépôt par l'hydrogène.

I.14 Electrodéposition des alliages binaires

La réduction des deux éléments dans le cas de co-déposition se produit simultanément à la cathode pour former l'alliage. Soient un électrolyte composé de deux espèces ioniques métalliques A et B dont 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 électro-actives et la réduction d'hydrogène. Ainsi le courant I mesuré à l'électrode de travail peut s'exprimer en fonction des courants partiels :

$$\mathbf{I = I_A + I_B + I_H} \qquad \textbf{[I.22]}$$

Où: $\mathbf{I_A}$, $\mathbf{I_B}$ sont les courants partiels de réduction des espèces **A**,**B** et $\mathbf{I_H}$ le courant partiel correspondant à la réduction d'hydrogène. La vitesse de décharges individuelles correspond à ces courants sont :

La fraction du courant $\frac{I_A / n_A}{I_A / n_A + I_B / n_B}$ exprime la proportion de **A** dans l'alliage, La fraction du courant $\frac{I_B / n_B}{I_A / n_A + I_B / n_B}$ est la proportion de **B** ($\mathbf{n_A}$ et $\mathbf{n_B}$ sont les nombres d'oxydation de **A** et **B** respectivement.)

La co-déposition selon Brenner **[115]** peut-être divisée en cinq types :

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

b. Co-déposition irrégulière ce phénomène est observé lorsque les potentiels thermodynamiques des couples métalliques ne sont pas suffisamment éloignées, et plus particulièrement les bains contenants les agents complexant. 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. Co-déposition à l'équilibre est réalisée à des surtensions faibles, ces deux éléments actifs se trouvent légèrement éloignés de leurs états d'équilibre, comme les alliages cuivre-bismuth ou plomb-étain électro-déposés en milieux acides.

d. Co-déposition anormale où le métal le moins noble se dépose préférentiellement par rapport le plus noble. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer, exemple l'alliage Ni-Zn.

e. Co-déposition de type induite a lieu pour certains éléments qui ne se déposent pas seul qu'en présence d'un autre élément (inducteur), à titre d'exemple le tungstène, le germanium ou le molybdène qui ne se déposent pas seul en solution aqueuse, mais seulement en présence d'un autre métal (métaux de transition tel que le fer, le nickel ou le cobalt).

I.15 Electrodéposition des alliages Zn-Ni

Ces derniers années électrodéposition des alliages devenu la technique de choix car son application est très simple, offre l'avantage d'être moins onéreuse que les autres, permet d'obtenir des dépôts très homogènes, dont les caractéristiques (composition, morphologie, épaisseur et adhérence) peuvent être contrôlées à partir de paramètres expérimentaux variés et moins chère par rapport d'autres technique (plasma, PVD, ….).

Au début, plus de 200 types d'alliage binaire et ternaire à partir solution aqueuse sont réalisés par Jackob **[116].** Les recherches relatives à l'alliage Zn-Ni ont commencé à évoluer depuis 1980 avec ses tendances liées à l'industrie de l'acier dans le but de développer sa résistance contre la corrosion **[117]**. Les dépôts Zn-Ni sont devenus très intéressants à cause de ses hautes résistances à la corrosion par rapport le Zn seul, surtout dont le teneur de Ni 12–14 % en masse qui montrent une meilleur résistance à la corrosion dans milieu salé **[15-16].** Comme ils sont appliqués dans les industries électroniques, automobiles, avions et pour l'oxydation de méthanol dans un milieu alcalin **[17].** Aussi utilisés autant que cathodes dans une cellule d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin producteur d'H_2 **[18]**, particulièrement les alliages de Zn-Ni ayant la structure d'une phase γ **[19].**

Plusieurs types de bain sont été utilisés pour préparer des alliages Zn-Ni, certains auteurs ont utilisé des bains chlorurés **[118-119]**, d'autres des bains sulfatés **[120]** et d'autres contenaient un mélange des deux sels **[121],** des sulfamates **[122]**, ou des acétates **[123].** Dans la majorité des travaux, le pH d'électrolyte se situait entre 1,5- 4,0 sur tout pour les bains aux chlorures et aux sulfates. La majorité de ces bains sont acides et rarement alcalins **[124]**.

Dans notre étude on a choisi des bains chlorurés de grande conductivité couramment utilisés dans l'industrie. On a également introduit du citrate de sodium pour former des complexes stables et rapprocher les potentiels des éléments constituants de l'alliage tout en empêchant la formation d'hydroxydes des métaux. Ils sont également employés comme additif de choix comme agent tampon, brillanteur et complexant **[11--13].** En outre, les solutions aqueuses de citrate ne sont pas nocives pour l'environnement. Pour être à l'abri de précipitation de Zn en milieu basique et de dégagement intense en milieu acide, nous avons utilisé un bain légèrement acide (pH=4**),** néanmoins pour le dépôt (Zn-Ni), il peut avoir un faible pouvoir de pénétration (mauvaise distribution du dépôt sur le substrat) **[14],** l'ajout du citrate au bain d'électrolyse limite cet inconvénient.

Le comportement anormal lors de la co-déposition de l'alliage Zn-Ni, a été signalé dés le début des recherches et dans les majorités des conditions où le métal le moins noble (le zinc de potentiel standard –0.76 V/ENH**)** se dépose préférentiellement par rapport au nickel, plus noble (potentiel standard -0.25 V/ENH**)**. C'est pourquoi les premières études du système Zn-Ni étaient axées sur l'interprétation de cette anomalie. Ce type d'électrodéposition de ces alliages a été classé selon Brenner **[115]** comme une co-déposition de type anormal. Plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène. La plus connue, c'est la théorie de suppression de l'hydroxyde où le dégagement de l'hydrogène lors de déposition fait augmenter le pH sur la surface de la cathode ce qui favorise la formation de $Zn(OH)_2$ qui inhibe le mouvement de l'ion de Ni dans l'électrolyte vers le cathode **[125]**. Cependant selon Fabri et Chassaing **[120-126],** le taux de Zn diminue dans l'alliage lorsque le pH croit, ce qui s'oppose à cette hypothèse. Un autre postulat explique que la co-déposition anomale est due à l'effet potentiel de déposition de l'électrode et l'effet de déposition sous potentiel (UPD) de Zn par rapport la polarisation de déposition de Ni **[127].** Ohtsuka et ses collaborateurs**[128]** ont étudié sur la formation de la première couche de Zn-Ni par la méthode éllipsométrique in-situ, ils ont déduit que le zinc commençait à se déposer à un potentiel différent du potentiel d'équilibre (sous potentiel) supérieur de 0,5V au potentiel d'équilibre de Zn^{2+}/ Zn, ce qui n'est pas le cas pour le Ni. La formation de cette couche mince inhibe la progression du processus de nucléation de Ni.

Pourtant, il se trouve que dans certaines conditions (densité de courant, potentiel cathodique, augmentation de température, composition de bain) il était possible d'obtenir une co-déposition normale où le nickel se dépose préférentiellement **[120-129-130-131]**. Aussi d'autres travaux ont montré qu'une faible concentration (partie par million) des cations tels que l'étain permettait d'éviter la co-déposition anormale et d'augmenter la teneur de nickel dans l'alliage **[132]**.

Lors d'une étude cinétique d'électro-cristallisation des alliages de Zn–Ni à partir des bains chlorurés Chassing et Wiart, **[126]** ont montré qu'il y'avait des interactions entre ces deux éléments lors de la co-déposition, à même temps de la décharge de Zn et Ni qui s'inhibe (tend vers des potentiels plus négatives), due à un blocage lente de surface d'électrode par hydrogéno-absorbant ($Zn\ H^{+}_{ads}$) qui inhibe la décharge des ions de Zn et de Ni.

La décharge de Ni^{2+} est catalysé par l'intermédiaire $(Ni\ Zn)^{+}_{ad}$ en donnant des phases riches en Ni à basse polarisation cathodique, mais l'augmentation de polarisation permet le Zn de devenir le prédominant.

A partir des bains sulfatés**,** Miranda **[120]** a montré qu'il y a deux parties dans courbes de polarisation, la première une co-déposition normale jusqu' à- 1.25 V /ECS, influencée par le transport de masse; la deuxième co-déposition est de type anomal est indépendante, alors que la température a un grand effet sur l'électrodéposition, par contre la composition de l'électrolyte n' a pas d'effet sur la co-déposition anomale mais elle a un effet sur la densité de courant de transition. L'effet de la température selon Qiao **[130]** sur l'électrodéposition des alliages de Zn-Ni à partir des électrolytes de chlorure d'ammonium peut modifier le type anomal de co-déposition de Zn-Ni à une codéposition de type normal. Un autre effet non moins important sur l'électrodéposition a été étudié de Zn-Ni **[118]**, c'est le courant pulsé qui a occasionné des grains plus petits, un dépôt plus compact et une grande résistance contre corrosion dans un milieu salin.

Par ailleurs, selon Wu et son équipe de recherche **[133]**, l'effet de différents rapports de concentration $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ (0.5 à 2.5) et la variation de pH entre 1.5 à 5.8 a été observé sur la courbe de polarisation cathodique d'électrodéposition avec une modification remarquable sur la composition de ces dépôts. En outre, la co-déposition observée était de type anomal et l'augmentation de pH a permit d'interpréter le mécanisme de surpression des hydroxydes. Ensuite, ils ont trouvé que l'élévation de la température ou la diminution de densité de courant fait augmenter le taux de Ni dans le dépôt et que ces alliages sont constitués principalement de structures dominées par la phase gamma γ (Ni_5Zn_{21}) ou un mélange de deux phase η (Ni_3Zn_{22}) et δ. L'ajout des additifs dans le bain chlorure donne des dépôts de structure cristalline régulière et de grain fins selon ces auteurs.

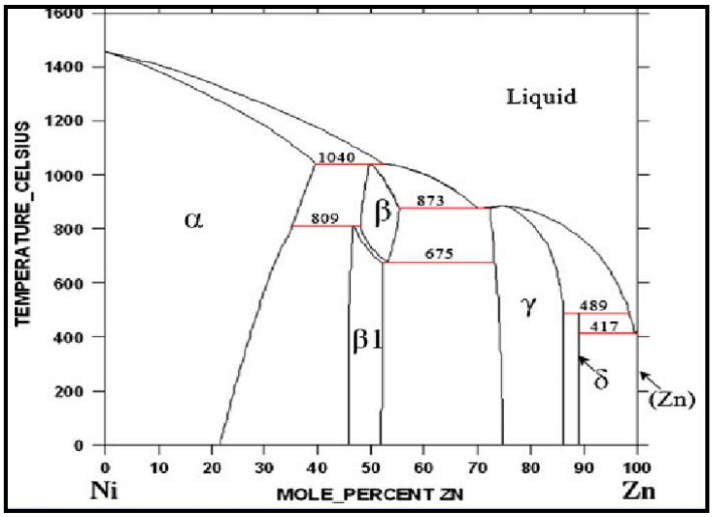


Fig. I.16 Diagramme thermodynamique des différentes phases de l'alliage binaire Zn-Ni **[134].**

Les différentes des phases cristallographiques de Zn-Ni trouvés généralement dans la littérature, selon Vassilev et ses collaborateurs **[134]** sont des phases révélées sur le diagramme de phases du système Ni-Zn (**Fig I.16**). I1 est à noter que la section du diagramme de moins de 70% de Zn indique qu'elle soit simple et qui comprend trois phases possédant des intervalles suffisamment larges. En effet seulement les phases η, γ, α qui sont obtenus par électrodéposition et dépendent essentiellement de la teneur en Ni, de ce fait il est présenté dans une étude **[135-133],** que les alliages faiblement alliés en nickel peuvent contenir du zinc pur , les alliages avec un taux de nickel d'environ 7 % at ont généralement la même structure que le zinc, c'est à dire celle de la phase η, les dépôts avec 9-10 % at en nickel contiennent les phases η et γ alors pour des pourcentages 10-17 at % Ni et selon Petrauskas et son équipe**[136].** Les alliages présentent seulement la phase γ, au-delà de 17% nous avons les deux phases γ et α.

Les phases ß et δ de l'alliage Zn-Ni, ne peuvent généralement êtres obtenues que par méthodes métallurgiques **[137].** Néanmoins certains auteurs montrent que la phase δ peut être trouvée aussi par électrodéposition **[138-139-144]**. Par ailleurs, Nagrajarao et ses collègues **[138]** ont trouvé dans le cas ce type de phase δ, la teneur en Ni dans l'alliage est entre 5 à 10 % et sa structure cristalline est de type hexagonale, avec les paramètres de son maille est de a = 8.855 A^0 et C/a = 1.649 .

I.16 Electrodéposition de platine

La première tentative de déposition de Pt a été effectuée depuis plus 160 ans par Elkington. L'électrolyte qui ne contenait que des sels était instable; par conséquent les dépôts n'avaient aucune application. Dans les dernières années, des complexants ont été ajoutés et l'électrolyte qui était devenu plus stable. Zuzek **[141-142]** a utilisé du bivalent (II). Le dépôt de Pt est obtenu à partir d'un bain K_2PtCl_4 (3mM) à pH légèrement acide (4.3), sous régime potentiostatique sur substrat en Ni. Liu et son équipe **[143]** ont utilisé un électrolyte constitué seulement en 3mmol/L K_2 $PtCl_4$ et du NaCl. Un autre bain a été décrit **[141]** contenant du $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$(2 mM) et pour éviter l'oxydation de Pt^{+2} en Pt^{+4} par l'ajout du citrate d'ammonium (20 mM) et glycine (0.20 mM) était nécessaire, le pH ajusté à 8 et la température à 60°C.

Des bains qui contiennent le Pt tétravalent (+IV). Wouter et ses collègues **[150]** ont déposé le Pt à partir d'un bain composé en $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, acide borique dichlorométhane ,1-octadecylthiol et $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Selon Gloaguen et ses collaborateurs **[240]** le Pt est déposé électro-chimiquement sur le graphite à partir d'un bain composé 0.1 M $HClO_4$ +x mM H_2PtCl_6 (x = 0.2, 2, 10)**.**

En effet, la plupart des bains utilisés actuellement sont de pH strictement acide **[144-146].** Dans notre projet de thèse, le bain de déposition de Pt contenait du chloroplatinate de potassium, du citrate de sodium avec un pH légèrement acide (pH=4). D'après Lide **[147]**, la réduction des ions de Pt à partir Pt (+IV) se déroule en deux étapes successives:

$$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^- \qquad (I.18)$$

$$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^- \qquad (I.19)$$

Cette réaction est accompagnée par une réduction de l'hydrogène ayant le potentiel d'équilibre à pH=4 de -0.48 V/ECS, alors que le potentiel d'équilibre à concentration 1mmol/l en K_2PtCl_6 est de 0.505 V/ECS pour la première réduction (**Pt (+IV)/ Pt (+II)**) et 0.43 V/ECS pour la deuxième réduction (**Pt (+II)/ Pt(0)**). Cependant, une déposition d'une couche épaisse en Pt sur Ni a lieu sous potentiel standard (0.98 V), sans appliquer un potentiel par remplacement d'un atome de Ni par un atome Pt à travers deux réactions différentes qui dépend de la nature des ions de Pt. Un atome de l'acide chloro-platinique (H_2PtCl_6), remplace deux atomes de Ni **[148]**, mais si (K_2PtCl_4) ou ($Pt(NH_3)_4(NO_3)_{2)}$ sont utilisés, un seul atome de Ni est remplacé par un seul ion de Pt(+II) **[149]**. Dans notre étude, on a appliqué deux différents potentiels cathodiques dans le but de montrer l'effet de potentiel et obtenir des couches en Pt plus adhérentes, en se basant sur une étude réalisée par Wouter et son équipe **[150].**

En résumé, la recherche bibliographique dans le premier chapitre nous a permis à élucider l'importance de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin pour la synthèse de l'hydrogène gazeux. Les matériaux de Ni-Raney préparés à partir des alliages Zn-Ni peuvent servir comme cathodes de choix vu leur cout économique. En outre, le dopage par une petite quantité de platine sur substrat poreux à base de Zn-Ni améliore sensiblement les propriétés électro-catalytiques du Ni-Raney d'une coté, et davantage remplacer le Pt massif d'une autre coté.

Le choix des bains à base de citrate non polluant et la technique d'électrodéposition qui présente nombreux avantages tels que ; **(i)** contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, **(ii)** contrôle la vitesse de déposition, **(iii)** modification des conditions de synthèse, **(iv)** déposition concevable à la température ambiante, **(v)** la simplicité et le coût bas de cette technique nous permet de présenter un solution technico-écononomique et écologique dans le domaine des industries d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

Chapitre II

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes étapes expérimentales, comportant des études électrochimiques de déposition Zn-Ni dans différentes conditions, des analyses physico-chimiques des dépôts synthétisés, des tests de mesure de leurs résistances à la corrosion en milieu agressif et des essais d'activité électro-catalytique vis-à-vis la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) en milieu alcalin concentré. Des électrodes de Ni-Raney obtenus après lixiviation chimique et sur des électrodes de Ni-Raney dopés au platine ont été également obtenues et caractérisées. Des étapes expérimentales sont récapitulées par un schéma descriptif présenté dans la **figure II.17**.

II.1 Expérimentales :

II. 1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi entre les quelles circule l'eau thermo-statée. L'électrode de travail était selon le cas, en platine en cuivre ou en cuivre nickelé. L'électrode auxiliaire en platine d'une aire de 0.5 cm^2. Les valeurs de potentiel étaient mesurées par rapport à une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS).

II.1.2 Préparation des bains

a. Bain d'électrodéposition de Ni-Zn

La composition des bains utilisés dans la présente étude, a été préparée (**tableau II.2**) à partir des produits chimiques des marques de grande pureté (Biochem Champharme et Fluka analytical), le rapport de concentration molaire **[**Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] variait entre 0.25 et 20 et le pH de l'électrolyte est ajusté par l'acide HCl.

b. Bain d'électrodéposition de Platine (Pt)

La déposition de Pt sur des substrats en Ni-Raney (Ni/Zn-Ni(R10) a été effectuée dans des bains et dans des conditions différentes décrites selon le **tableau II.3** ci-dessous**.**

II.1.3 Etude électrochimique

Au début, une étude préliminaire de la co-déposition des alliages de Zn-Ni par voie électrochimiques à l'aide de la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance, a été effectué dans le but de cerner les effets de la limite cathodique, de la vitesse de balayage, du rapport molaire en solution [Ni^{2+}] /[Zn^{2+}] (1 :1, 2 :1, 4 :1, 6 :1 ,8 :1 ,10 :1 , 15 :1 ,20 :1), du pH (1.5, 3, 4) et de la température (23, 40, 60 °C). En plus, l'influence des conditions d'électrolyse (rapport molaire, T, pH, nature du substrat..Etc.) sur le mécanisme de nucléation des alliages Zn-Ni a été étudiée par chrono-ampérométrie.

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 Voltamaster 4, prédestiné pour commander le potentio-stat 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. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique(EIS) à des potentiels cathodiques et à un champ de fréquence qui varie entre 50 KHz et10 mHz avec un signal de perturbation d'amplitude 10 mV.

Avant l'examen électro-catatlytique, n a procédé à une étude électrochimique à l'aide de la voltammétrie cyclique concernant l'électrodéposition de Pt, en révélant l'effet de la limite cathodique, l'effet de la température et l'effet de l'addition de citrate de sodium.

II.1.4 Synthèse des dépôts Ni-Zn

Pour des caractérisations physiques et des tests de corrosion, les dépôts de Zn-Ni étaient préparés en mode potensiostatique pendant15 minutes, à partir des bains présentés auparavant (**Tableau II.2**), à différentes conditions (pH et température).

Avant la déposition, le substrat de Cu est décapé par un acide nitrique concentré puis avec un acide chlorhydrique (20 %), pendant 4 secondes, après il est rincé avec l'eau distillée , alors que pour le substrat d'acier, on le décape mécaniquement par papier verre, ensuite on l'émerge dans une solution à NaOH(50 %) à T=60°C, durant 20 mn et puis on l'active par une solution à HCl concentrée pour quelque secondes.

II.1.5 Préparation des électrodes Ni-Raney

Avant les examens physiques et testes électro-catalytique des dépôts Zn-Ni obtenus sous différentes potentiels, à partir des différentes bains (selon **tableau II.2**), sur un substrat de Cu et autres dépôts sur une couche de Ni, suivi par une lixiviation chimique de Zn, par l'immersion de ces dépôts synthétisés en solution à KOH (30%) de volume 100 crn^3, pendant 15mn et à température ordinaire **[98]** en lissant une surface de morphologie poreuse.

II.1.6 Dopage des électrodes Ni-Raney par platine

Trois étapes successives pour l'opération de dopage ont été suivies; premièrement la déposition d'une couche de nickel sur un substrat en Cuivre pendant 20 mn sous un potentiel -1.20 V/ECS, par la suite, des dépôts de Zn-Ni sont déposés à partir d'un bain de rapport molaire 10 durant 35mn à potentiel -1.30 V/ECS, suivie par une lixiviation chimique de Zn en solution concentré à KOH (30%) pendant 15 mn. Finalement une déposition électrochimique de platine à partir des bains décrits dans le **tableau II.3** ci-dessus.

Tableau II.4 Différents électrodes de Nickel Raney préparés à partir différents bains.

Electrolyte	**R=[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]**	**Electrodes synthétisés sur Cu après lixiviation de Zn**	**Electrodes synthétisés sur Ni après lixiviation de Zn**
2	1	Cu/Ni-Raney1	Ni-Raney1
3	4	Cu/Ni-Raney4	Ni-Raney4
4	6	Cu/Ni-Raney6	Ni-Raney6
5	10	Cu/Ni-Raney	Ni-Raney
7	20	Cu/Ni-Raney20	Ni-Raney20

Tableau II.5 Différents électrodes de Nickel Raney préparés à partir d'un bain de rapport 10 sous différents potentiels.

Potentiel (V/ECS)	**Electrodes synthétisés sur Cu après lixiviation de Zn**	**Electrodes synthétisés sur Ni après lixiviation de Zn**
-1 .20	Cu/Ni-Raney (1.2)	Ni-Raney(1.2)
-1 . 30	Cu/Ni-Raney	Ni-Raney
-1 .50	Cu/Ni-Raney(1.5)	Ni-Raney(1.5)
-1 .60	Cu/Ni-Raney(1.6)	Ni-Raney(1.6)

II.1.7 Caractérisations physiques

Les caractérisations morphologiques et compositionnelles des alliages Zn-Ni, sont réalisés aux laboratoires de l'université de Sétif, grâce au microscopie électronique à balayage (MEB) (SEM-Scanning electron microscope), couplé à la microanalyse X (EDX- Energy dispersive X-Ray analysis), constitué en 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 agrandissement allant jusqu'à 50000 .Des examens topographiques sur des surfaces des électrodes de Ni- Raney à l'aide Microscopie à Force Atomique **(**FEM) de Type: MFP 3D Classic Asylum Research, Oxford Instruments Company, qui mise en marche en mode contacte à vitesse de balayage: 1Hz.

Pour déterminer les différentes phases dans ces dépôts, des analyses structurales sont achevées à l'aide de diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type D11155250 Xpert-Pro sur un goniomètre θ/2θ, où le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuKα

(λ=1.54056 Å) à 40 mA et 45 kV, les spectres de diffractions sont enregistrés sur l'échelle 2θ à partir 30 à 100 avec un pas de 5°.s^{-1} et une vitesse de balayage 13 s par step.

II.1.8 Tests de corrosion des alliages Ni-Zn en milieu salin.

Les alliages Zn-Ni synthétisés dans différente conditions sur des substrats d'acier ordinaire sont exposés à des tests de corrosion en NaCl (3.5 %), au début à l'aide de mesure de potentiel abondons (OCP) pendant 30mn, après par technique de polarisation potentio-dynamique (Tafel) dans l'intervalle -250 mV jusqu'à 250 mV par rapport OCP, avec une vitesse de balayage 5 mV.s^{-1} et par l'extrapolation de Tafel, on détermine le potentiel de corrosion (E_{cor}) et la densité de courant de corrosion (i_{cor}), en plus une technique de balayage anodique linéaire a été exploité dans même milieu ; à partir d' OCP jusqu'à la limite 1 V/ECS, avec une vitesse de balayage 3 mV .s^{-1}, dans le but de distinguer les différentes phases des dépôts et leurs résistances au corrosion. Finalement au moyen de la spectroscopie d'impédance(SIE), sous potentiel d'abondons (OCP) ±10 mV, on a montré leurs résistances contre corrosion et étudié leur comportement électrochimique.

II.1.9 Tests électro-catalytiques (RDH)

Pour estimer, comparer et étudier l'activité électro-catalytique (RDH**)** dans un milieu très alcalin KOH (25%); des électrodes lisses tels que Cu et Cu/Ni, des électrodes poreuses (Ni-Raney) et Ni-Raney dopés au Pt, deux techniques ont été employées : la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Avant de commencer ces essais, on a activé les échantillons par l'application d'un potentiel de -1.50 V/ECS pendant 5 mn, afin de réduire les traces d'oxydes formés dans les pores et avoir des courbes de Tafel reproductibles **[151]**. Ensuite, des courbes de polarisation en mode potentiostatique sont enregistrées entre le potentiel d'abondant jusqu'à -1.60 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} et à l'aide d'extrapolations de Tafel , on détermine les paramètres cinétiques tels que, la pente de Tafel *b*, la densité du courant d'échange i_0, le cœfficient de transfert de charge α, les surtensions (η_{100} **,** η_{150} ,η_{200}) à des densités de courant 100, 150 , 200 mA.cm^{-2} respectivement et la densité de courant à une surtension 250 mV (J_{250}) .

La Spectroscopie d'impédances électrochimiques est exploitée, dans une intervalle de balayage de fréquence entre 100 KHz et 5mHz, avec un amplitude du signal sinusoïdale de 10 mV, spécialement pour déterminer la surface réelle apparente des électrodes synthétisés, sous différentes surtensions; à surtensions nulles où il n'y a pas dégagement de l'hydrogène, une surtension plus cathodique à une densité de courant 100 mA.cm^{-2} où il y'a un important

dégagement et à une surtension 200 mV où un dégagement est relativement important. Enfin pour examiner l'effet de dopage des électrodes de Ni-Raney au platine sur la stabilité de ces électrodes, un essai d'électrolyse d'une durée moyenne de 24h en solution à KOH (25%) et sous courant cathodique 100 $mA.cm^{-2}$ est effectué.

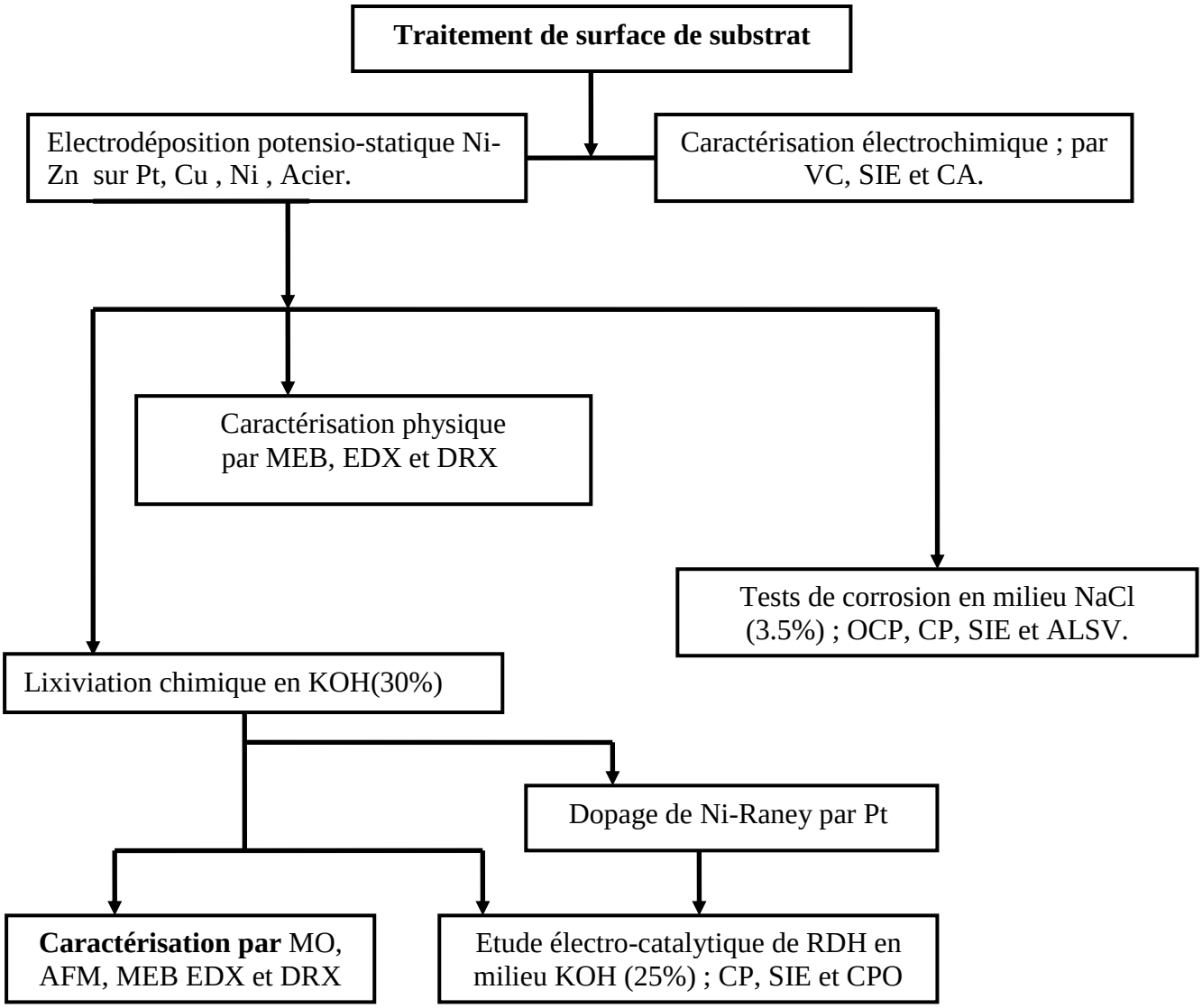


Fig. II.17 Schéma globale descriptif des différentes étapes expérimentales.

(**VC**Voltammétrie cyclique.**SIE** Spectroscopie d'impédance électrochimique. **ALSV** Voltammétrie à balayage anodique Linéaire du potentiel. **CA** Chrono-ampérométrie. **CP** Courbes de polarisation.**CPO** Chrono-potentiométrie. **MEB** Microscopie électronique à balayage.**EDX** Energy dispersive X-Ray**. DRX** Diffractomètre au rayon X**. MO** Microscope optique**. AFM** Microscopie à Force Atomique.)

II.2 Techniques électrochimiques et physiques

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

C'est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés testes présents en solution, sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle a le pouvoir de mesurer qualitativement et quantitativement d'un grand nombre de composés et aussi d'étudier les réactions chimiques enfermant ces composés **[152].** La voltampérométrie 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 **[153]**. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel, se présente par une courbe appelée le voltamogramme (**Fig II.18**).

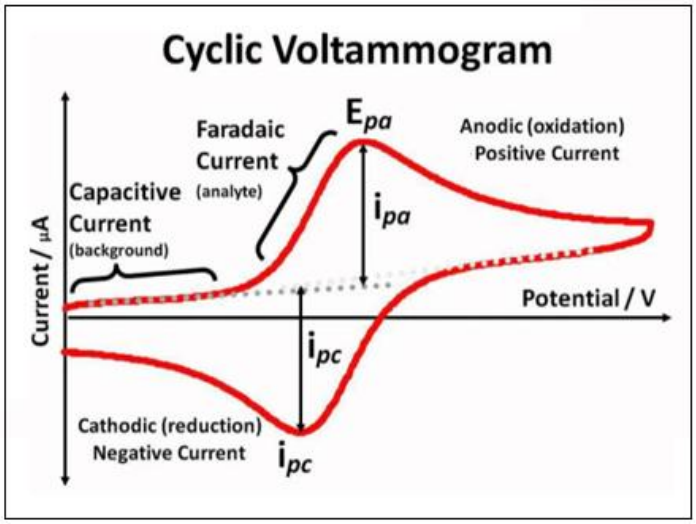


Fig. II.18 Allure générale de la voltampérométrie cyclique **[154]**.

I_{pa} , I_{pc} représentent les courants de pic anodique et cathodique et E_{pa}, E_{pc} les potentiels de pic anodique et cathodique.

Les changements du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage (Ip= f ($v^{1/2}$) et (Ep = f (log (v)) peut nous indiquer sur le type de l'étape limitante dans un sur le processus électrochimique qui se déroule**:**

• Si Ip= f ($v^{1/2}$) est une droite passante par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

• Si Ip = 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 implique qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

• Si Ep = f (log (v)) est une droite :

a) De pente nulle, signifie que 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 Ep = f (log (v)) est une courbe et Ip = f ($v^{1/2}$) est une droite, le processus électrochimique donc est semi-rapide.

Enfin il faut noter que dans le processus régit par diffusion , le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électro-actives **[154-155].**

Par ailleurs, on peut identifier les processus mis en jeu, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique. Les allures des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes sont présentés dans **figure II**.**19**.

Il est à noter que pour un système "rapide", l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est plus court que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on voit que lors du balayage « retour », aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage « aller » ne peut pas subir la réaction anodique, parce qu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

La voltampérométrie cyclique est donc une technique relativement simple. Elle apporte des informations sur les évolutions réactionnelles électrochimiques. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique pour analyser le comportement électrochimique dans la zone cathodique et la zone anodique pour déterminer certains paramètres expérimentaux qui seront exploités ultérieurement.

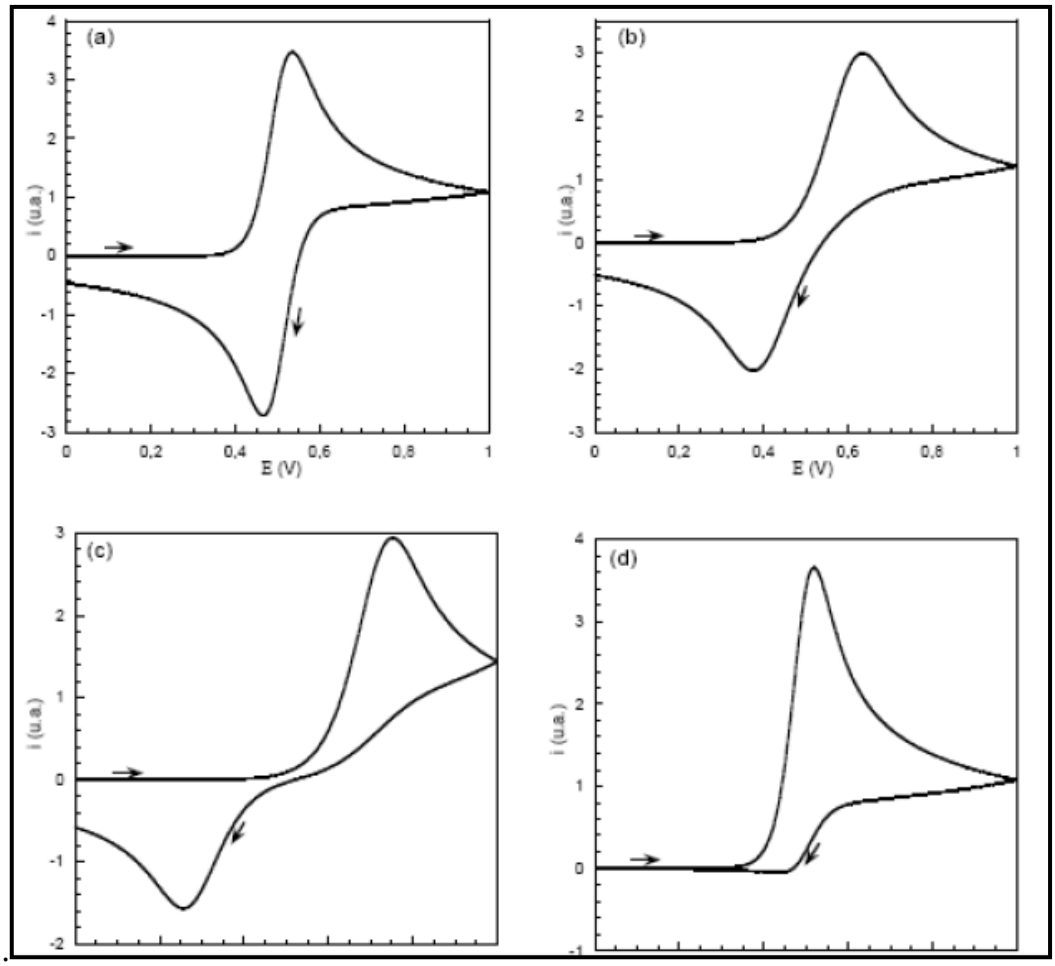


Fig. II.19 Différents types des voltampérogrammes cycliques selon la vitesse du système**.**
(a) Un système "rapide". **(b)** Un système "quasi-rapide". **(c)** Un système "lent",
(d) Une réaction chimique rapide accompagnée par une réaction électrochimique.

II.2.2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation d'une réaction électrochimique régie par la réaction de transfert présentée dans **figure II.20** la densité de courant globale est la somme des courants d'oxydation et de réduction pour chaque valeur de la surtension.

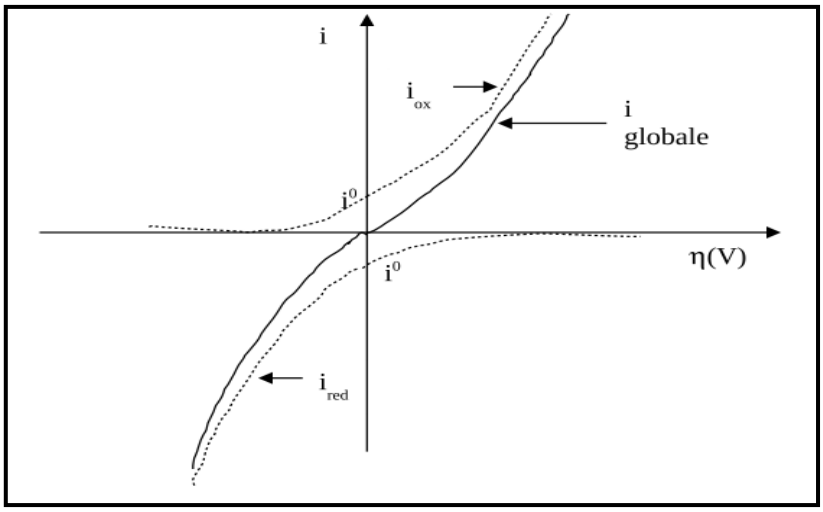


Fig. II.20 Courbe de polarisation.

À l'équilibre, pour une tension E= E_{th} , on a I=0 , donc I_{ox} = I_{red} = I_0 est la densité de courant d'échange . La densité de courant globale **I** qui traverse l'interface à la surtension **η** de l'électrode est donnée dans ce cas par la relation de Butler – Volmer.

$$I = I_0\left(\exp\left(\alpha nF\eta/RT\right) - \exp\left(-\beta nF\eta/RT\right)\right) \qquad \textbf{[II.23]}$$

n : le nombre d'électrons échangés. **F** : 96500 C.mole^{-1}.

α et **β** sont appelés coefficient de transfert de la réaction cathodique et anodique.

R : constante du gaz parfait. **T** : température.

-Pour les valeurs de η très faibles ($e^x \approx 1 + x$), I peut s'écrire : $I \approx \left(I_0\, nF/RT\right)\eta$ **[II.24]**

La densité de courant est donc proportionnelle à la surtension. Le terme de RT / nFI_0 a la valeur d'une résistance pour l'unité de surface notée R * et appelée résistance d'activation.

-Pour les valeurs de η sont plus importantes (relation de Tafel), on montre alors très facilement,

-Pour des valeurs de surtension élevées, positives ou négatives, l'un des termes de la relation de Butler – Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Si η >>>0 (η grande et positive η>-100 mV);

$$I_a \approx I_0\, e^{-nF\alpha\eta/RT} \qquad \textbf{[II.25]}$$

, ce qui correspond; $\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(I_0\right) - \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(I\right)$ **[II.26]**

$$\eta = \frac{0.059}{\alpha}\log\left(I_0\right) - \frac{0.059}{\alpha F}\log\left(I\right) \qquad \textbf{[II.27]}$$

Par conséquence la loi de Tafel s'écrit ; $\eta = a' + b'.\log\left(I\right)$

Dans notre cas (RDH) où Si η<<<0 (η grande et négative η<- 100 mV), seule la composante cathodique de la densité de courant existe : $I_c \approx I_0 \, e^{-nF\beta\eta/RT}$ **[II.28]**

ce qui est implique que: $$\eta = \frac{RT}{\beta F}\ln(I_0) - \frac{RT}{\beta F}\ln(I)$$ **[II.29]**

$$\eta = \frac{0.059}{\beta}\log(I_0) - \frac{0.059}{\beta F}\log(I)$$ **[II.30]**

Donc l'équation de Tafel aux paramètres a et b s'écrit: $\eta = a + b.\log(I)$.

avec $a = \frac{0.059}{\beta}\log(I_0)$ et $b = \frac{0.059}{\beta F}$

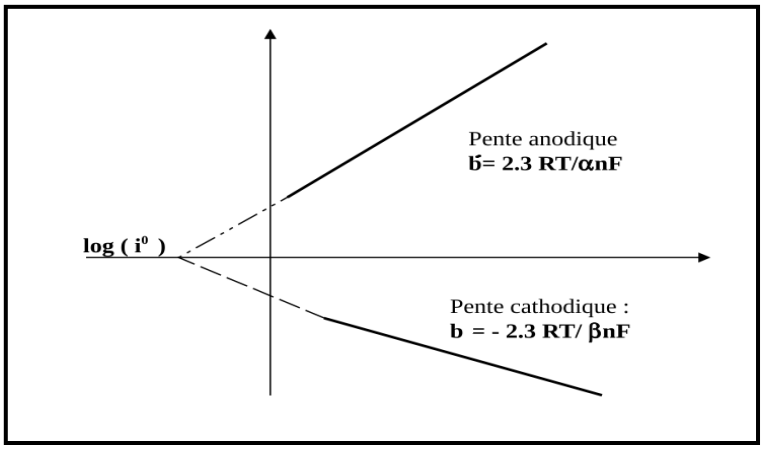


Fig. II.21 Les pentes de Tafel.

L'examen des courbes de Tafel, nous permet de déterminer pour l'investigation dans le domaine de corrosion, la vitesse de corrosion qui correspond à la densité de corrosion i_{cor} est l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion E_{cor},.

Les paramètres cinétiques tels que b, i_0 et β de l'activité électro-catalytique de la RDH, la pente de Tafel est déterminé à partir de la partie linéaire de la courbe, en extrapolant les droites jusqu'à η=0, l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur du logarithme de la densité de courant d'échange ($\log(I_0)$)**,** tandis que β est calculé d'après la pente **[156].**

Dans notre recherche, l'examen au moyen de l'extrapolation de Tafel est exploité premièrement pour mesurer la résistance des alliages synthétisés contre corrosion et après pour étudier leur activité électro-catalytique vis-à-vis de la RDH.

II.2.3 Chronoampérométrie

C'est une méthode électrochimique transitoire où l'on impose un potentiel à l'électrode de travail et ou l'on suit le courant en fonction du temps. Elle permet alors de mettre en évidence des 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 Cottrel comme suite:

$$I = n.F.C.\left(D/\pi t\right)^{1/2} \qquad \textbf{[II.31]}$$

Où **I**: Densité du courant ($A.cm^{-2}$), **n** : nombre d'électrons échangés, **F** : constante de Faraday (96500 C/mol), **D** : coefficient de diffusion ($cm^2 .s^{-1}$), **C**: concentration ($mol.cm^{-3}$), **t**: temps(s) . **[157-158]**.

II.2.4 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs: potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co}).

En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, Ecorr deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissous, entraînera une baisse du potentiel de corrosion. L'application cette méthode dans le domaine d'électrolyse de l'eau est très répandue soit industriellement pour produire de l'hydrogène sous une densité de courant (100 ou 250 $mA.cm^{-2}$), soit pour tester la stabilité des électrodes sur certains période, exemple dans étude **[96]** pour tester la stabilité des électrodes, un courant constant 100 $mA.cm^{-2}$ est appliqué, durant 120 h dans une solution à KOH(1M) où les électrodes à tester sont placés comme cathodes et Pt comme anode, le changement de surtension en fonction du temps est tracé et discuté.

II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique , qui est basé sur la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent ,un signal alternatif de faible amplitude, de caractériser les différentes réactions électrochimique à la surface de métal, seuls les processus rapides sont caractérisés à haute fréquence mais à bases fréquences les étapes lentes qui sont apparaître .

L'investigation du comportement de déposition Zn-Ni, les tests de corrosion en deux types de milieu NaCl (3.5%) ou KOH (25%) et les essais électro-catalytiques vis-à-vis le RDH sont réalisés à l'aide de cette fiable technique complémentaire.

a) Principe

L'impédancemétrie, c'est une méthode consiste à appliquer, à une cellule électrochimique une tension sinusoïdale E ($\Delta E = \Delta E \sin(\omega t)$), de pulsation ω=2πf et à mesurer le courant résultant I ($I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$) déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

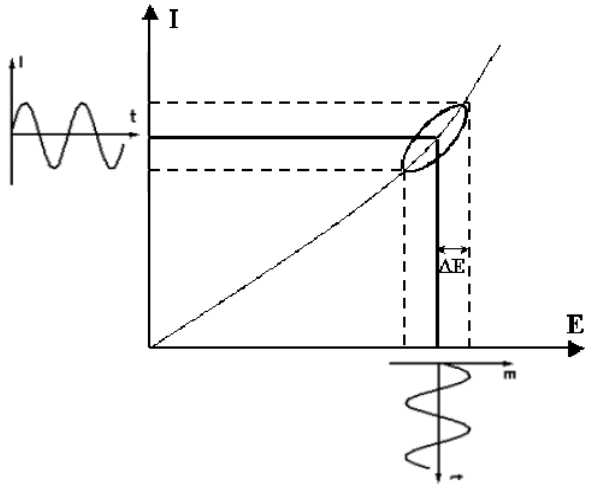


Fig. II.22 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire **[159]**.

La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal, l'impédance de l'interface métal /solution est alors défini en fonction de la fréquence du signal de perturbation est

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta I}\frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega-\varphi)}} = Z\cos\varphi + jZ\sin\varphi \qquad \textbf{[II.32]}$$

L'impédance électrochimique complexe Z peut s'écrire :

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

$$Z = Z_{re} - Z_{im} \qquad \textbf{[II.33]}$$

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

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi \qquad \textbf{[II.34]}$$

-Le second diagramme de Bode représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel φ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique

La relation entre les équations est :

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \qquad \textbf{[II.35]}$$

$$Z_{re} = |Z| \cos\varphi \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin\varphi \qquad \textbf{[II.36]}$$

Z_{re} , Z_{im} désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire , qui sont exprimées en Ω ou Ω .cm^{-2}. Le comportement physique de l'interface électrode-solution et le processus faradique peut être simulé à une circuit électrique équivalent le quel expérimentalement mesuré approximativement par micro-ordinateur, ce circuit électrique contient généralement une résistance R, capacitance C ($F.cm^{-2}$) et inductance L ($H.cm^{-2}$) qui sont soumis à des signaux sinusoïdaux, l'impédance complexe pour un tel circuit utilisé est une résistance R, $\frac{1}{j\omega C}$ et jωL, pour la capacité et l'inductance respectivement.

b) Interprétation des diagrammes de Nyquist

Ces courbes permettent à l'aide de logiciel (EC.Lab) de mettre un modèle d'un circuit équivalent électrique aux résultats d'impédance obtenus expérimentalement . Ceux-ci ont ainsi été réalisés sur le principe de la méthode « Z plots complexe non liner least square fitting ». Les composants utilisés, leurs montage en série ou en parallèle sont caractéristiques des phénomènes tels que la réaction de transfert de charge, la formation d'une double couche , la diffusion et l'adsorption. Les modèles sont choisis afin de s'approcher vers les résultats expérimentaux et permettre une compréhension du système au travers des éléments composant d'un circuit .en revanche, il est possible de faire l'approche opposé qui est de proposer un circuit en fonction des connaissances du système pour observer une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

c) Electrode idéal sans réaction faradique et sans transfert de masse limitant

Un circuit qui contient une R et C en série pour un électrode idéale tels que le mercure et pas de réactions faradique dont l'allure de l'impédance de ce système se présente seulement par une droite verticale (**Fig II.23).**L'impédance peut être présenté comme suite ;

$Z(j\omega) = R + \frac{1}{j\omega C}$, d'où : $Z_r = R$ et $Z_{im} = \frac{1}{j\omega C}$

Donc $IZI = \sqrt{Z_r^2 + Z_{im}^2} = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2}$ et $\tan\phi = \frac{Z_r}{Z_{im}} = \tan\left(\frac{1}{\omega RC}\right)$, l'impédance peut être représenté par $Z(j\omega) = IZI\exp(j\phi) = IZI\left[\cos(\phi) + j\sin(\phi)\right]$

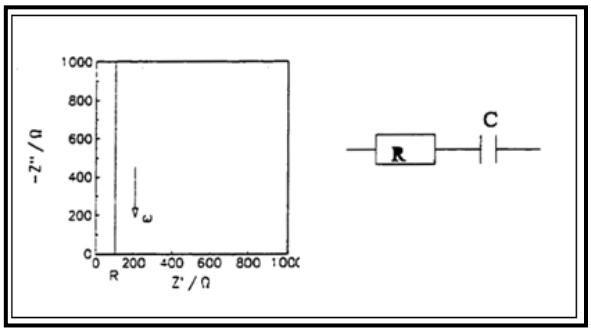


Fig. II.23 Impédance sur le plan de Nyquist et R et C en série.

d) Electrode idéal avec réaction faradique

L'impédance d'un système électrochimique équivalent à un circuit électrique composé d'une capacité C, 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 (**Fig.II.24**).

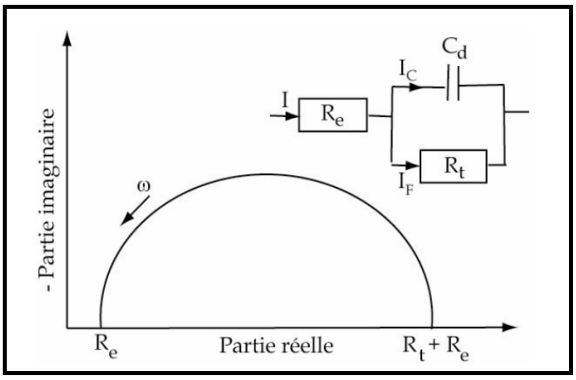


Fig. II.24 Représentation sur le plan de Nyquist, dans le cas d'un processus de transfert de charge limitant et son circuit électrique équivalent d'après **[160].**

Dans un milieu choisi, la concentration en ions chlorure ou ions OH^- et K^+ est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de Re le plus faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système tend seulement à la résistance de l'électrolyte , mais si l'impédance, dans le plan de Nyquist est représentée par une boucle capacitive , liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (**Fig II.25**). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie. Le circuit électrique équivalent totale correspond à une capacité de la double couche C_d, en parallèle avec l'impédance de Warburg W, montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t.

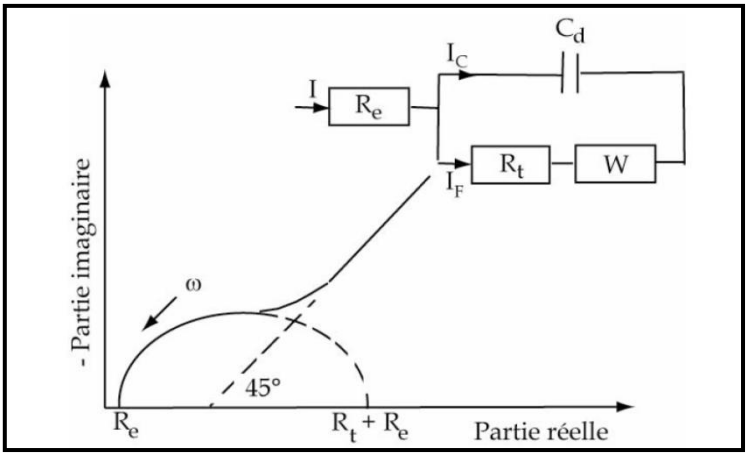


Fig. II.25 Représentation, dans le plan de Nyquist pour le cas où la diffusion est le processus limitant et son circuit électrique équivalent.

e) Electrodes solides d'une surface inhomogène

Même dans les conditions ou 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 est rencontré dans le cas d' inhomogénéités des surfaces **[161]**. 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, due 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: $Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$ Où Q est le paramètre de capacité en $F(cm^{-2}s^{n-1})$, $j=\sqrt{-1}$ et n est un paramètre lié à la rotation de plan de Nyquist , tels que dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), n = 0 avec le CPE représente une R , si n =- 1 ,CPE représente une inductance L, si n = 0.5 l'impédance représente Warburg (W) et si le coefficient n= 1, la modélisation physique se traduit par un condensateur plan et Q= C_{d1} **[162]**.

En général la valeur C_{d1} moyenne est donnée par la relation de **[161].**

$$Q = C_{dl}^{n}\left[R_s^{-1} + R_{ct}^{-1}\right]^{1-n} \qquad \textbf{[II.37]}$$

.

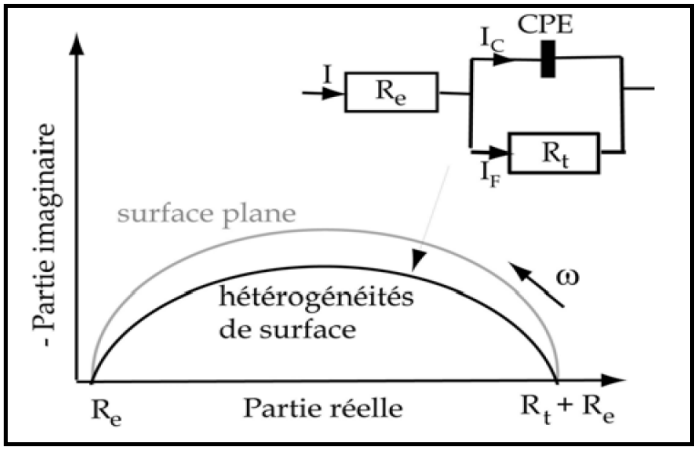


Fig. II.26 Représentation dans le plan de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent d'après **[163]**.

f) Electrode poreuse

Lorsque la surface de l'électrode est poreuse, la diffusion sur cette surface peut être le processus limitant. Le diagramme dans ce cas est représenté dans le plan de Nyquist par une

droite de diffusion d'un angle de 22,5°, avec l'axe des abscisses à hautes fréquences (**Fig II.27**) **[164]**. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. Même l'allure du diagramme d'impédance peut encore donner des informations sur la géométrie des pores de la couche **[166]**. Une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu sur l'électrode, qui se manifeste par une boucle inductive dans le plan de Nyquist (**Fig II.128**). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

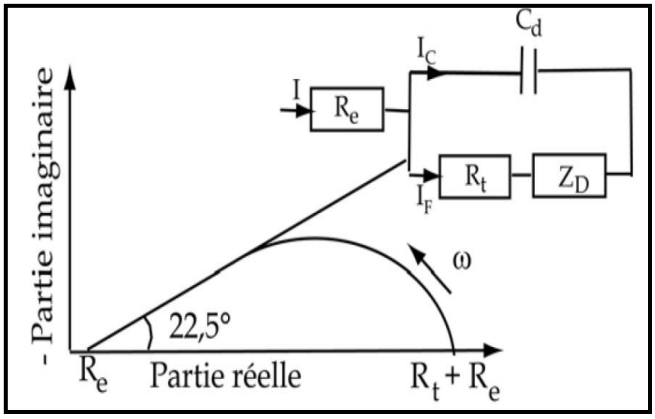


Fig. II.27 Représentation, dans le plan de Nyquist, d'une électrode Poreuse avec son circuit électrique équivalent. Z_D est l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques **[165].**

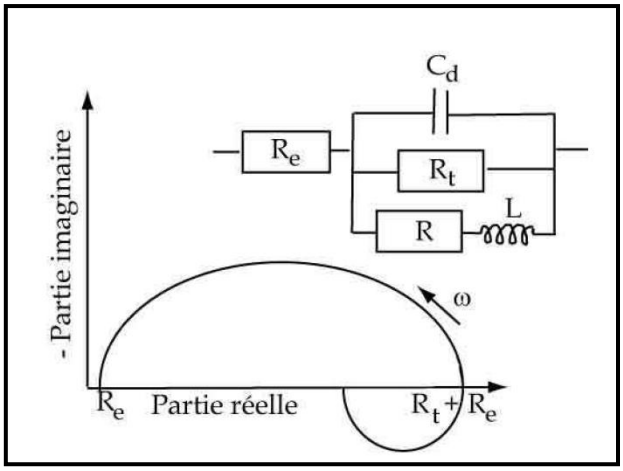


Fig. II.28 Représentation, sur le plan de Nyquist, d'une espèce adsorbée sur la surface d'une électrode et son circuit électrique équivalent **[167].**

II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage 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 microscope électronique à balayage (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. La préparation est en général simple .Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale. 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 Å). 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 **:**

- Rétro-diffusion des électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ;
- Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- Emission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- Emission de photons UV-visible ;
- Ecoulement 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-obectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétro-diffusés **[168].**

II.2.7 La microanalyse X

La microanalyse X (Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayon X) permet une analyse élémentaire d'un échantillon solide, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 µ m 3 . Elle est qualitative et quantitative. Elle se pratique sur trois types d'appareils:

-La microsonde de Castaing en WDS (Wavelength Dispersive (x-Ray) Spectrometry), dont c'est la fonction première.

-Le microscope électronique à balayage, en général, en EDS (Energy dispersive X-Ray analysis) , parfois en WDS.

-Le microscope électronique en transmission, en EDS exclusivement.

On peut constater un certain désordre dans les acronymes utilisés, avec une confusion entre la méthode physique et l'instrument. L'appellation EPMA (Electron probe micro analysis) semble être celle à préférer, pour la méthode en général, les acronymes EDS et WDS précisant le type de détection utilisée. Les acronymes EDXS ou WDXS (ou X-EDS et X-WDS) seraient assez adaptés , mais sont peu utilisés. On trouve en revanche souvent l'appellation XRF (X-Ray Fluorescence) appliquée à la microanalyse X. Ce sigle est à déporter, car la fluorescence X correspond à l'excitation de rayonnement X par un faisceau X primaire, et non par un faisceau d'électrons. 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 (Å ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longuer 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 émergeante (rayonnement caractéristique et Brems strahlung) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du µ m^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon **[168].**

II.2.8 Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X c'est une technique d'analyse physique structurelle permet d'identifier la cristallinité des matériaux (cristallin ou amorphe). Cette technique est fondée sur

l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et les atomes composant la matière à analyser. Une source de rayon X balaye l'échantillon sur une large gamme angulaire et des détecteurs analysent les rayons réfléchis, les angles de réflexion et les intensités des rayonnements sont caractéristiques des structures cristallines. Des fentes de divergence sont utilisées sur les rayons incidents pour les focaliser sur l'échantillon, alors que pour les rayons réfléchis des fentes anti-diffusion sont utilisées. La résolution du diffractogramme dépend beaucoup de ces fentes mais aussi du pas d'ouverture du détecteur. La mesure de diffraction des rayons X se fait dans un diffractomètre. Le diffractomètre employé dans notre travail est de type (Philips X'Pert.). Cet appareil est équipé d'une anode de cuivre alimentée à 45 kV et 40 mA. Les rayonnements générés par l'anode ont une longueur d'onde de 1.54056 Å (raie K α du cuivre). Les diffractogrammes sont enregistrés en mode réflexion θ/2θ (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. Dans le but d'obtenir une définition fine des diffractogrammes et de grande intensité de pic pouvant permettre d'observer les contributions des différents éléments composant le matériau.

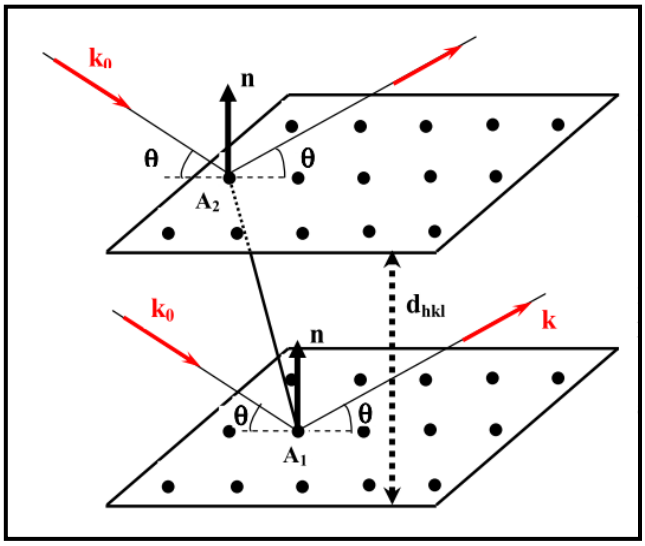


Fig. II.29 Principe d'une diffraction par rayon X.

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

$$2\,d\sin\theta = k\,\lambda \qquad \textbf{[II.38]}$$

Où : d hkl : la distance inter planaires des plans (hkl) d'un réseau cristallin (nm),

θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl)(°),

k : le nombre entier appelé ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde (nm).

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 :

$$I = \left|F(hkl)\right|^2 \exp\left[-2B\sin(\theta)\right].M.A.L.P \qquad \textbf{[II.39]}$$

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

Par identification à l'aide de fiches de référence, on peut déterminer la nature cristallographique de l'échantillon : amorphe ou cristallisé. Dans le cas ou l'échantillon est cristallisé, on peut en déduire le réseau de Bravais, la variation des paramètres du réseau ainsi que texture éventuelle, etc**.**

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 **[169]** :

$$T = K\frac{\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \textbf{[II.40]}$$

T: taille des grains (A°).

λ: longueur d'onde du rayonnement utilisé 1.5406 A°.

β: FWHM la largeur angulaire à mi-hauteur du pic, en radians.

θ : angle de difractions.

II.2.9 Microscopie à Force Atomique (AFM) [170].

Le microscope à force atomique (AFM) c'est une technique d'analyse permet tant de cartographier des surfaces avec une précision pouvant aller jusqu'à l'angström que d'étudier des interactions ou des déformations dynamiques sur des échelles inférieures au micromètre.

Le principe de la microscopie à force à atomique d'analyser une surface point par point par une sonde grâce à un balayage. On dispose d'un levier de section rectangulaire, généralement en silicium, éventuellement recouvert d'une couche conductrice, d'une longueur approximative de 450 µm pour environ 50 µm de large et 2 µm d'épaisseur, encastré par l'une de ses extrémités et disposant d'une pointe de quelques micromètres de long à l'autre extrémité. Un échantillon à analyser est approché de la pointe, provoquant une déflexion du levier par contact, force de capillarité (en atmosphère humide) ou force attractive à distance (par exemple interaction électrostatique si l'échantillon est chargé et que la pointe est rendue conductrice). La déflexion est ensuite mesurée. On peut, comme pour les microscopes à effet tunnel, déplacer l'échantillon sous la pointe en maintenant la déflexion constante, ce qui permet de cartographier la surface étudiée.

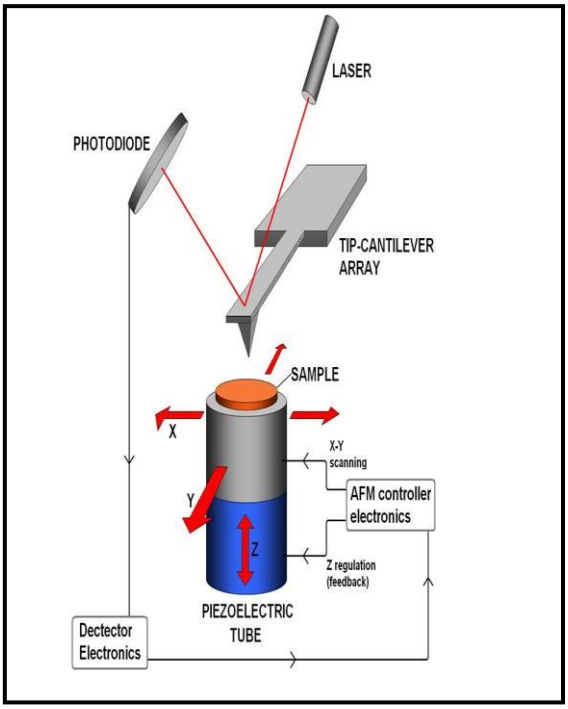


Fig. II.30 Schéma de fonctionnement du système interférométrie de mesure de la diffraction.

Chapitre III

Journal of Electroanalytical Chemistry 847 (2019) 113261

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem

Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte

Rabah Asseli, Mohamed Benaicha*, Sabrine Derbal, Mahdi Allam, Oualid Dilmi

Energetics and Solid-State Electrochemistry Laboratory (LEES), Processes Engineering Dept., Faculty of Technology, Ferhat Abbas-Setif1 University, Setif 19000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Electrodeposition
Zn-Ni alloy
Nucleation mechanism
Citrate bath
Cyclic voltammetry
Chrono-amperometry

ABSTRACT

In this work, the effects of deposition potential, $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratio, pH and bath temperature on the electrocrystallization mechanism of Zn−Ni alloy from an aqueous solution containing zinc chloride ($ZnCl_2$), nickel chloride ($NiCl_2$) and tri-sodium citrate as complexing agent were studied. The Zn–Ni alloys were deposited from solutions with different molar ratios (0.25; 1; 2; 4), pHs (1.5; 3; 4) and bath temperatures (20; 40; 60 °C). Scharifker and Hills model, used to analyze the potentiostatic current transients, revealed that in a plating bath containing low $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratios ($R \leq 1$), the nucleation mechanism was instantaneous with a typical three-dimensional (3D) growth process, regardless of the bath pH and temperature. In Ni-rich electrolytes ($R \geq 2$), the nucleation becomes more consistent with the theoretical progressive nucleation type. The nuclei number density increased with increasing the applied cathodic potential and bath pH and decreases for both of high $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratios in solution and elevated plating temperatures. The morphological, compositional and structural characterizations of the deposits were carried out using Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Analysis (WDXRF) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The obtained results revealed that nickel content of the coatings was increased by increasing cathodic potential and $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratio and ranged between 5.82 and 29.3 wt% (6.44–31.59 at.%). Zn−Ni alloys coated at room temperature from an equimolar ($[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] = 1$) bath were composed of a mixture of two major phases: the δ-phase (Ni_3Zn_{22}) with a monoclinic structure and the γ-phase ($NiZn_3$) with an orthorhombic structure, while for deposits obtained in Ni-rich bath, the γ-$NiZn_3$ phase was particularly prevailing. A mechanism of anomalous co-deposition of zinc with nickel is proposed and discussed.

1. Introduction

In the last few decades, electrodeposited Zn−Ni alloys have attracted significant attention in the automotive industries due to their high thermal stability and excellent mechanical properties. Zn−Ni alloy deposits on iron sheets containing 10 to 14 wt% Ni provide up to five times better corrosion resistance than pure zinc [1,2] and have been considered as a realistic alternative to highly toxic and carcinogenic cadmium coatings in the aerospace industry [3]. Moreover, Zn-based alloys could be highly active as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis [4,5]. Different techniques have been used to form ZnNi alloys such as sol-gel [6], template method [7], spray pyrolysis [8] chemical vapor deposition [9] and electroplating [10,11]. Electrodeposition is a simple and cost-effective process for deposition of high quality metals and alloys films over large-area substrates with controlled thickness [12–14]. According to Brenner's classification [15], Zn−Ni alloy electrodeposition is considered as anomalous co-deposition process where the less noble metal ions (Zn^{2+}) are preferentially reduced, leading to the formation of Zn-rich ZnNi alloys. Up to date, the co-deposition mechanism of zinc and nickel has not been well elucidated. Various models have been proposed to explain the preferential deposition of zinc instead of nickel, which is thermodynamically more favorable. The first attributes this phenomenon to a local alkalinization (near the electrode surface) as a result of H_2 evolution leading to the formation of zinc hydroxide which suppresses the discharge of Ni^{2+} ions [16]. Another mechanism has also been proposed invoking the underpotential deposition (UPD). The term “underpotential deposition” is usually used to describe a deposition process where a metal can be deposited at potentials positive to its equilibrium potential [17]. However, this model for depositing Zn−Ni alloys has not found much support since anomalous deposition is usually observed in the overpotential deposition region [18]. Although Zn−Ni electrodeposition has been widely studied, most of the investigations have focused on the relationship between surface

* Corresponding author.
E-mail address: mdbenaicha@univ-setif.dz (M. Benaicha).

https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113261
Received 7 January 2019; Received in revised form 20 June 2019; Accepted 22 June 2019
Available online 24 June 2019
1572-6657/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

morphology, phase structure etc., and the corrosion-resistance properties of the coatings. The electrodeposition of alloys is a complex process where various factors tune the nucleation rate and growth of the deposit. The research works about the influence of deposition parameters such as bath composition, pH and temperature on the electrocrystallization mechanism of Zn−Ni alloys are very scarce. Basavanna and co-workers [19] reported that the electrodeposition of Zn−Ni alloys on glassy carbon substrate in the presence of CP (condensation product formed between vanillin and hexamine) was governed by diffusion-controlled three dimensional nucleating process and the subsequent grain growth changed from progressive for low deposition overpotentials to instantaneous type in the case of high overpotentials. In another study, the same authors [20] claimed that the nucleation mechanism of ZnNi alloy electrodeposition could be modified from instantaneous to progressive process by adding VS (a condensation product of vanillin and serine) as a brightening agent. Yang et al. [21] studied the electrodeposition of Ni−Zn alloy in a choline chloride/urea-based solution containing nickel chloride and zinc chloride with a molar ratio of 1:4 (0.25) and showed that the nucleation mechanism agreed well with the instantaneous 3D-nucleation mode. Feng and his co-workers [22] investigated the electrochemical behavior and properties of Zn−Ni alloys obtained from a pyrophosphate bath containing 5,5-Dimethylhydantoin (DMH) and they concluded that the co-deposition of Zn and Ni was a three-dimensional progressive nucleation process with diffusion-controlled growth. On the other hand, to facilitate the formation of an alloy when the standard potentials of its constituents are far apart (here, −0.23 and −0.76 V vs NHE for Zn and Ni respectively), it is necessary to bring the deposition potentials closer one to another by changing the activity of discharging ions using a suitable complex-forming compound such as tartrate [23], glycinate [24], acetate [25,26] and citrate. Citrate is a low-cost and eco-friendly compound that can act as a complexing, buffering, brightening and levelling agent in nickel and its alloying electrolytes [27]. None of the reported works studied the influence of the plating parameters on the electrochemical nucleation and properties of Zn−Ni coatings. The aim of this work was to investigate the effects of $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratio, bath pH and temperature on the nucleation and growth mechanism, morphological, structural and compositional properties during electrodeposition of Zn−Ni alloy from a chloride citrate-based electrolyte.

2. Experimental

The electrochemical experiments were performed using a potentiostat-galvanostat (VoltaLab- model PGZ 301, Radiometer Analytical) under computerized control (VoltaMaster 4 software, Hach, Canada). The setup was a three-electrode electrochemical cell with a platinum wire to perform preliminary cyclic voltammetric experiments prior to chrono-amperometric investigations in order to determine the overpotential zone around the nucleation loops, platinum foil (1.6 cm^2) to run chrono-amperometric experiments or copper sheets as working electrode, a platinum foil having a larger active surface area (2.4 cm^2) as a counter electrode and saturated calomel electrode (SCE) as reference. Before each experiment, the substrate was cleaned in diluted nitric acid solution during 30 s, thoroughly rinsed in doubly-distilled water and then immediately put into the plating bath to ovoid the formation of any undesired surface oxide layers. All the electrolytic solutions were prepared by dissolving chemicals (Sigma-Aldrich, USA) of the purest commercially available grade in doubly distilled water. Table 1 summarizes the composition of the plating baths and deposition conditions. The pH of plating solutions was adjusted as needed by appropriate addition of either dilute hydrochloric acid or ammonia and controlled precisely using a calibrated pH-meter (WTW-inoLab pH 7310).

The deposit morphology was examined using a field-emission scanning electron microscope (JEOL JSM-7100F). The quantitative elemental analysis of the coatings was carried out using a tube-above wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer with mapping and multi-point analysis (WDXRF- ZSX Primus IV, Rigaku, USA) combined with high precision and intelligent functionality "ZSX Guidance" software. The X-ray diffraction (XRD) spectra of the deposits were recorded on a powder diffractometer (Philips X'Pert Pro Multipurpose X-ray diffractometer) using Cu-K_α radiation source ($\lambda_{K\alpha}$ = 1.5418 Å). Search match was conducted using X'Pert HighScore Plus V. 3.0e software (PANalytical B.V., The Netherlands) with the PDF-4+ 2014 database (The International Centre for Diffraction Data-ICDD, Newtown Square, PA, USA).

Table 1
Composition of the plating baths and deposition conditions.

Bath	$NiCl_2$ (M)	$ZnCl_2$ (M)	Na_3- citrate (M)	$[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$	pH	T (°C)
1	–	0.25	0.4	–	4	25
2	0.250	–	0.4	–	4	25
3	0.125	0.5	0.4	0,25	4	25
4	0.25	0.25	0.4	1	1.5–4	25–60
5	0.25	0.125	0.4	2	4	25
6	0.25	0,0625	0.4	4	4	25

3. Results and discussion

3.1. Cyclic voltammetry studies

The investigation was initially focused on the electrochemical behavior associated with the deposition of Zn−Ni alloys. Typical cyclic voltammograms recorded at room temperature onto Pt substrate for solutions containing Zn^{2+}, Ni^{2+} and a mixture of $Zn^{2+}+Ni^{2+}$ ions and citrate salt as complexing agent are shown in Fig. 1. As predicted thermodynamically, nickel starts to deposit at −0.5 V/SCE while zinc deposition is observed at a more negative potential (−1.1 V/SCE) with a current much lower than that for nickel. When Zn^{2+} and Ni^{2+} coexist in an equimolar bath, the resulting curve lies between those of zinc and nickel recorded separately. This result implies that during anomalous Zn−Ni codeposition, Zn(II) ions are reduced at more positive potentials and Ni(II) ones at more negative potentials, leading to the formation of Zn−Ni films of different compositions as reported [23,25]. During the reverse scan, a crossover between the cathodic and anodic parts of the ($Zn^{2+}+Ni^{2+}$) CVs was observed at around −1.3 V/SCE indicating a nucleation process [13].

In a citrate-based bath containing Ni(II) and Zn(II) ions, the

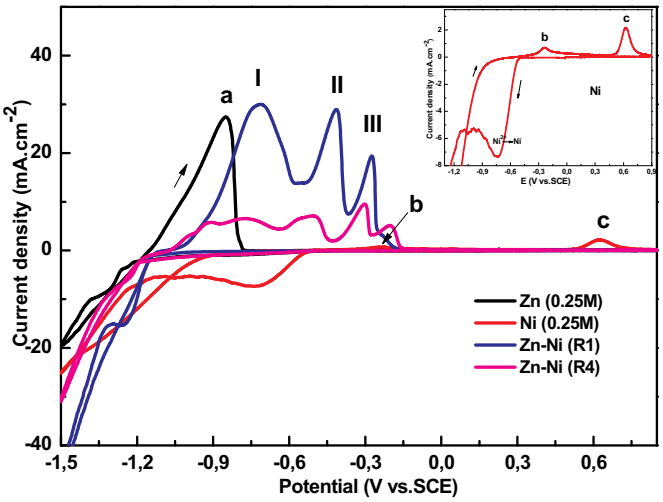


Fig. 1. Cyclic Voltammograms of Zn, Ni and Zn−Ni deposition onto Pt electrode with different molar ratios in the bath recorded at 10 $mV{\cdot}s^{-1}$ sweep rate, pH = 4 and T = 25 °C. The inset shows a magnified CV of Ni-citrate bath.

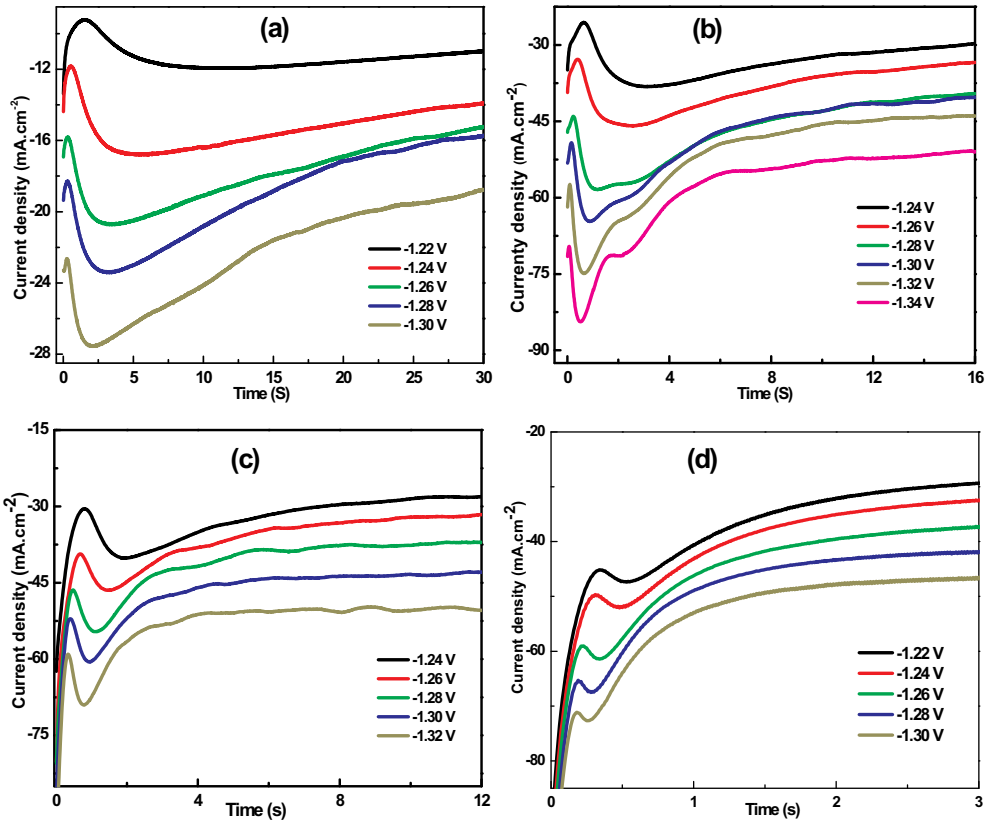


Fig. 2. Experimental current density-time transients for Zn—Ni alloys deposition at different applied potentials from solution containing Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio: 0.25 (a); 1 (b); 2 (c); 4 (d).

following equilibriums are expected [28–29]:

$$HCit^{2-} \rightleftarrows Cit^{3-} + H^{+} \quad (1)$$

$$H_2Cit^{-} \rightleftarrows HCit^{2-} + H^{+} \quad (2)$$

$$H_3Cit \rightleftarrows H_2Cit^{-} + H^{+} \quad (3)$$

$$Ni^{2+} + Cit^{3-} \rightleftarrows NiCit^{-} \quad (4)$$

$$Ni^{2+} + HCit^{2-} \rightleftarrows NiHCit \quad (5)$$

$$Zn^{2+} + Cit^{3-} \rightleftarrows ZnCit^{-} \quad (6)$$

$$Zn^{2+} + 2Cit^{3-} \rightleftarrows Zn(Cit)_2^{4-} \quad (7)$$

$$Zn^{2+} + HCit^{2-} \rightleftarrows ZnHCit \quad (8)$$

$$Zn^{2+} + H_2Cit^{-} \rightleftarrows ZnH_2Cit^{+} \quad (9)$$

The distributions of the zinc-citrate [29] and nickel-citrate species [30] as a function of solution pH indicate that the prevailing species depends on this parameter. For pH value lower that 2, the free citrate (H_3Cit) is the dominant species and the chelate concentrations are very low. The deposition of Zn, Ni and the hydrogen evolution can proceed as follows:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn \quad (10)$$

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni \quad (11)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad (12)$$

At a solution pH comprised between 2 and 3, the prevailing species are $\boldsymbol{Zn(Cit)_2^{4-}}$ and at less extent ***ZnHCit*** for zinc and ***NiHCit*** complex for nickel. For less acidic pH values that are commonly used in the electrodeposition of Zn—Ni alloys (pH ≥ 4), $\boldsymbol{Zn(Cit)_2^{4-}}$ and ***NiCit***$^{-}$ prevail and the deposition of zinc and nickel proceed almost exclusively from these complexes. Miranda and his co-workers [31] have proposed a reaction model for a sulfate -based electrolyte according to which the preferential deposition of Zn is attributed to the $\boldsymbol{Zn_{ads}^{+}}$ which can catalyze the reduction of $\boldsymbol{Zn^{2+}}$ ions, while Ni is formed via a surface intermediate $\boldsymbol{ZnNi_{ads}^{+}}$ which forms Ni atoms and releases $\boldsymbol{Zn_{ads}^{+}}$ adsorbate. Analogically, the reactions for the formation of Zn—Ni alloy from citrate-based plating bath could be written as follows:

$$Zn(Cit)_2^{4-} + e^{-} \rightarrow Zn_{ads}^{+}(catalyst) + 2Cit^{3-} \quad (13)$$

$$Zn_{ads}^{+} + Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn + Zn_{ads}^{+} \quad (14)$$

$$Zn + NiCit^{-} + e^{-} \rightarrow ZnNi_{ads}^{+} + Cit^{3-} \quad (15)$$

$$ZnNi_{ads}^{+} + Zn^{2+} + e^{-} \rightarrow 2Zn_{ads}^{+} + Ni \quad (16)$$

As a consequence of this scheme, the cathode surface is mainly covered with Zn_{ads}^{+} which catalyzes the reduction of Zn^{2+} and the reduction of Ni^{2+} ions depends on the formation of Zn atoms (reactions (13)–(16)). The general overall reaction to form a given phase alloy could we written as follows:

$$Zn_{ads}^{+} + aNiCit^{-} + bZn(Cit)_2^{4-} + 2(a+b)e^{-} \rightarrow Zn_{ads}^{+} + Ni_aZn_b + (a+2b)Cit^{3-} \quad (17)$$

The anodic sweeps for Zn^{2+}, Ni^{2+} and $Zn^{2+}+Ni^{2+}$ systems revealed substantial changes in the corresponding CVs. The observed anodic peaks for zinc (peak *a*, detected at −0.85 V), nickel (peaks *b* and *c*, detected at −0.25 V, +0.6 V respectively) and Zn—Ni (multi-anodic peaks I, II, and III) correspond respectively to the dissolution of Zn, Ni and Zn—Ni films deposited during the cathodic scan. The presence of multiple oxidation peaks indicates that the dissolution of Zn—Ni alloys occurs from different intermediate phase structures. The first (I) and second (II) anodic peaks detected at −0.74.V/SCE and −0.4 V/SCE could be ascribed to the dissolution of zinc from δ-phase (Ni_3Zn_{22}) and γ-phase ($NiZn_3$) respectively. The third peak (III), observed at around

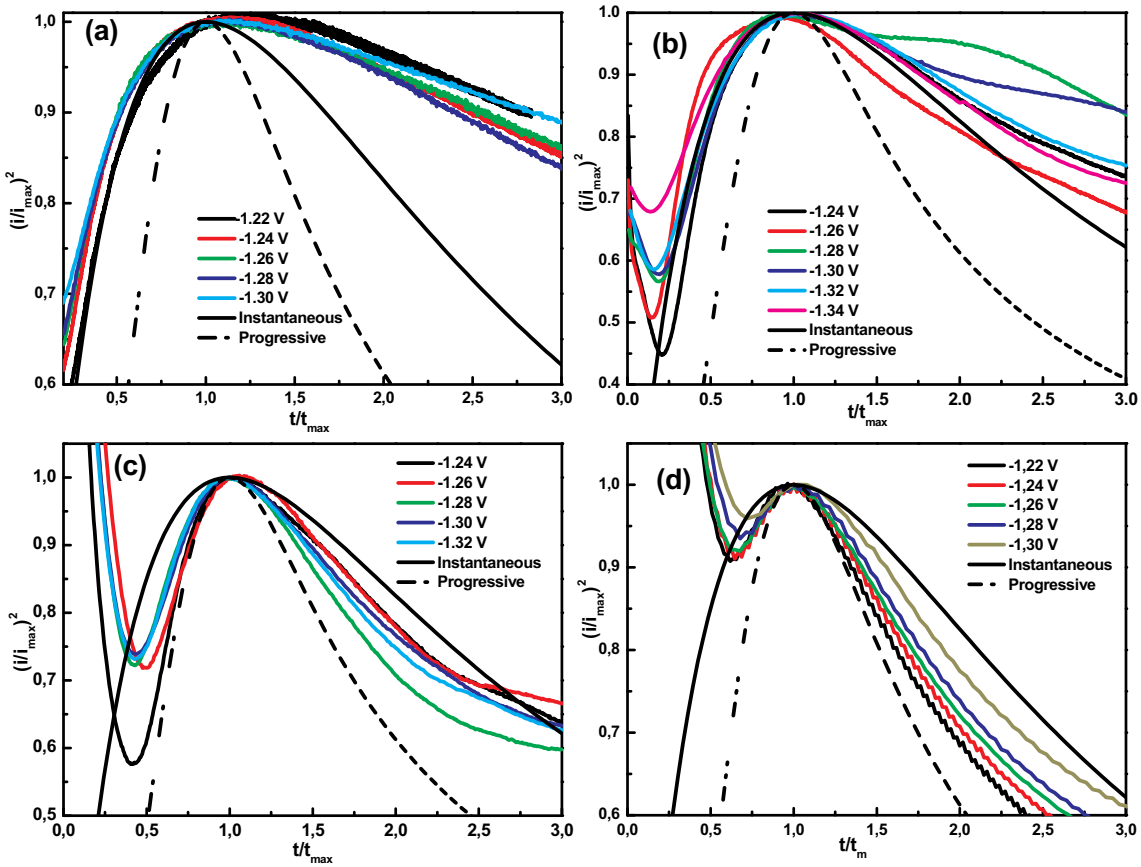


Fig. 3. Dimensionless plots $(i/i_m)^2$ vs. $(t/t_m)^2$, of Zn—Ni alloys deposition at pH = 4 generated by using data in Fig. 2 (a–d) for $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratios: 0.25 (a); 1 (b); 2 (c); 4 (d).

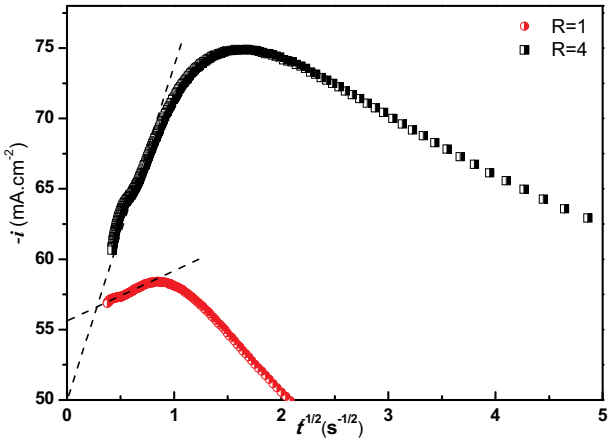


Fig. 4. Cottrell i vs. $t^{-1/2}$ plots of the current transients recorded at pH = 4 in bath containing $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratio: R = 1 (○) and R = 4 (❒).

−0.28 V/SCE, corresponds to the dissolution of nickel from both δ and γ-phases. With scanning further, the anodic current approaches zero, indicating that the deposited film has been fully removed from the substrate surface. These results are corroborated by the findings of Basavanna and Nayaka [20] and Tozar and Karahan [32] who analyzed the effect of deposition current density on the anti-corrosion performances of Zn—Ni alloys deposited from a sulfate bath and ascribed the observed three anodic peaks to the dissolution of zinc and nickel from the detected phases.

3.2. Chrono-amperometric studies

Chrono-amperometry is powerful tool to investigate the electrodeposition process mechanism. The nucleation and growth mechanism studies of Zn—Ni alloys were performed within the potential range from −1.2 to −1.4 V vs. SCE. According to the theoretical model developed by Sharifker and Hills [33,34], the analysis of current-time transient is an important technique for studying the electrocrystallization kinetics. Analyzing the early stages of the nucleation leads to two limiting cases: instantaneous or progressive three-dimensional nucleation, with hemispherical diffusion-controlled growth of the nuclei. The instantaneous nucleation corresponds to a fast growth of nuclei on many active sites, all activated during the electro-reduction step, whereas the progressive one describes a slower growth of nuclei on a small number of active sites, all activated at the same time. So, if the rate of nucleation is fast in comparison with the consequent rate of growth, subsequently nuclei are formed at all possible growth sites within very short times and the nucleation is considered instantaneous. On the other hand, if the rate of nucleation is slow, the nucleation will continue to take place at the electrode surface while other clusters are growing and the nucleation is considered progressive [35]. The number of nuclei formed on the surface as a function of time, N(t) (cm^{-2}), can be expressed as:

$$N(t) = N_{\infty}[1 - \exp(-At)] \quad (18)$$

where N_{∞} (cm^{-2}) is the total number density of available active sites, A (s^{-1}) the steady-state nucleation rate constant per site, known to be a function of overpotential, bath composition and substrate surface state. From Eq. (18), two limiting cases arise: A is very large ($A \gg 1/t$), so that N(t) ≈ N_{∞} and the nucleation is "instantaneous" or A is very small ($A \ll 1/t$), the number N of nuclei formed increases linearly with time

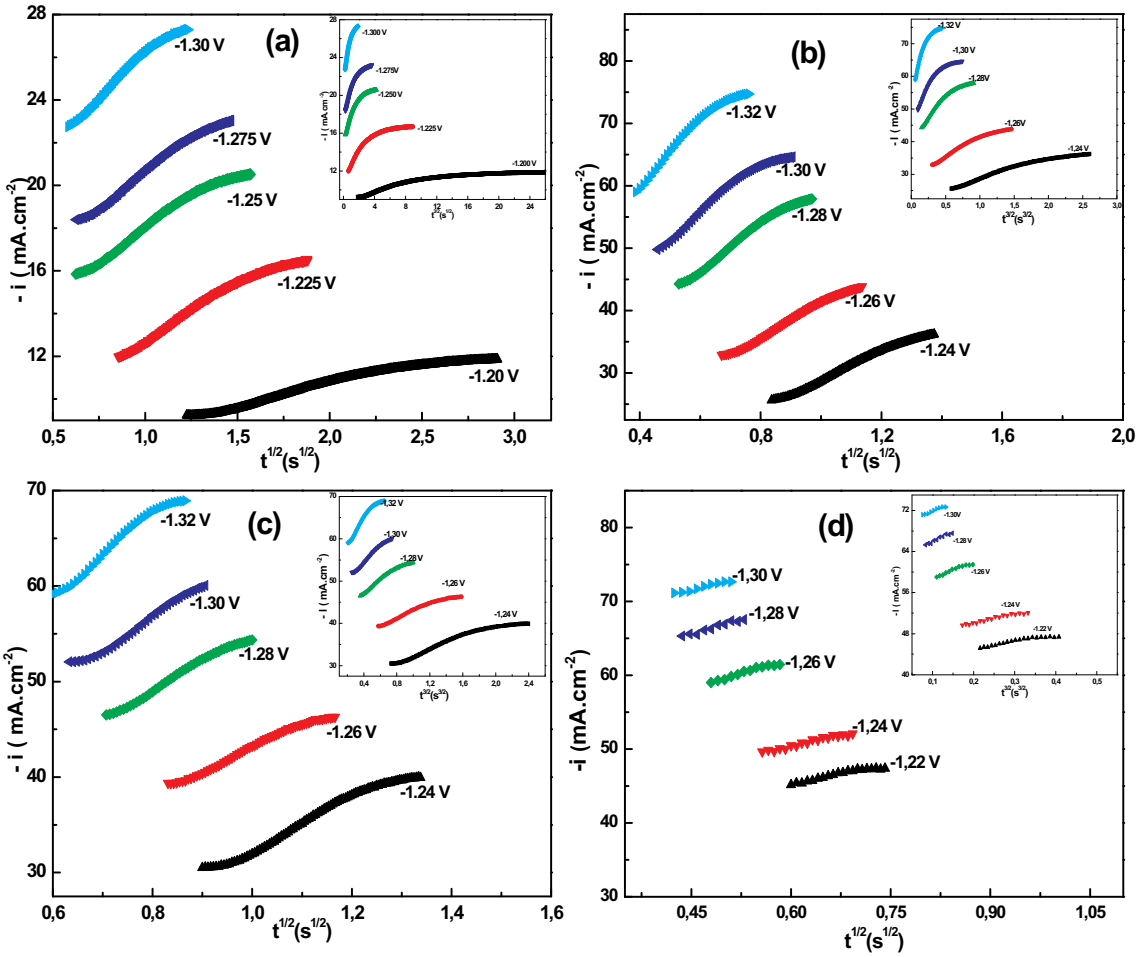


Fig. 5. Dependence of (i vs. $t^{1/2}$) plots for the initial transient portions shown in Fig. 2for Zn– Ni alloys deposition from baths containing $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratio of: 0.25 (a); 1 (b); 2 (c) and 4 (d). The inserts show the same data for (i vs. $t^{3/2}$) plots.

($N(t) \approx AN_{\infty}t$) and the nucleation is classified as "progressive" [36]. In the initial stages of a mass transfer controlled deposition, i.e. during the rinsing portion of the current transient, small-sized nuclei are formed and grow independently of each other. According to Scharifker and Hills [33], this part of the transient can be described by the following equations:

$$i(t) = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}N^{1/2}}{\rho^{1/2}}t^{1/2} \quad (19)$$

for instantaneous and

$$i(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}}t^{3/2} \quad (20)$$

for progressive nucleation, where i is the current density, zF, D, C, M and ρ are, respectively, the molar charge, the diffusion coefficient, the bulk concentration (mol·cm^{-3}), the molar weight and density of the depositing species in solution. Plotting the variations of the current density as a function of both of ($t^{1/2}$) (Eq. (19)) and ($t^{3/2}$) (Eq. (20)) enables one to determine the type of nucleation process. Instantaneous nucleation corresponds to a current density linearly proportional to ($t^{1/2}$), while linearity with ($t^{3/2}$) describes a progressive nucleation process.

The current density curve passes through a maximum (i_{max}) observed at the corresponding time (t_{max}) and then approaches the limiting current to a planar electrode. The mathematical expressions in a non-dimensional form $(i/i_{max})^2$ vs. t/t_{max}, are commonly used to distinguish between the instantaneous and progressive nucleation mechanisms by comparing the experimental data with theoretical plots resulting respectively from the following equations [33]:

$$\frac{i2}{i2_{max}} = \frac{1.9542}{t/t_{max}}\left\{1 - exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right]\right\}^2 \quad (21)$$

For instantaneous nucleation and

$$\frac{i2}{i2_{max}} = \frac{1.2254}{t/t_{max}}\left\{1 - exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (22)$$

For progressive nucleation process, where i_{max} and t_{max} are the current and time coordinates of the current-time transient curve peak, respectively. Moreover, based on the expressions resulting from the analysis of the current and time maxima for instantaneous and progressive nucleation [33], the number density of active sites N_{∞} can be calculated for instantaneous nucleation using the following formula:

$$N_{\infty} = 0.0652\left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2}\left(\frac{zFC}{i_m t_m}\right)^2 \quad (23)$$

and, for the progressive nucleation:

$$AN_{\infty} = 0.2899\left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2}\frac{(zFC)^2}{i_m^2 t_m^3} \quad (24)$$

3.2.1. *Effect of Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio*

In order to determine the nucleation and growth mechanism of depositing Ni−Zn alloy for various molar ratios, chrono-amperograms corresponding to selected electrodeposition potentials from the

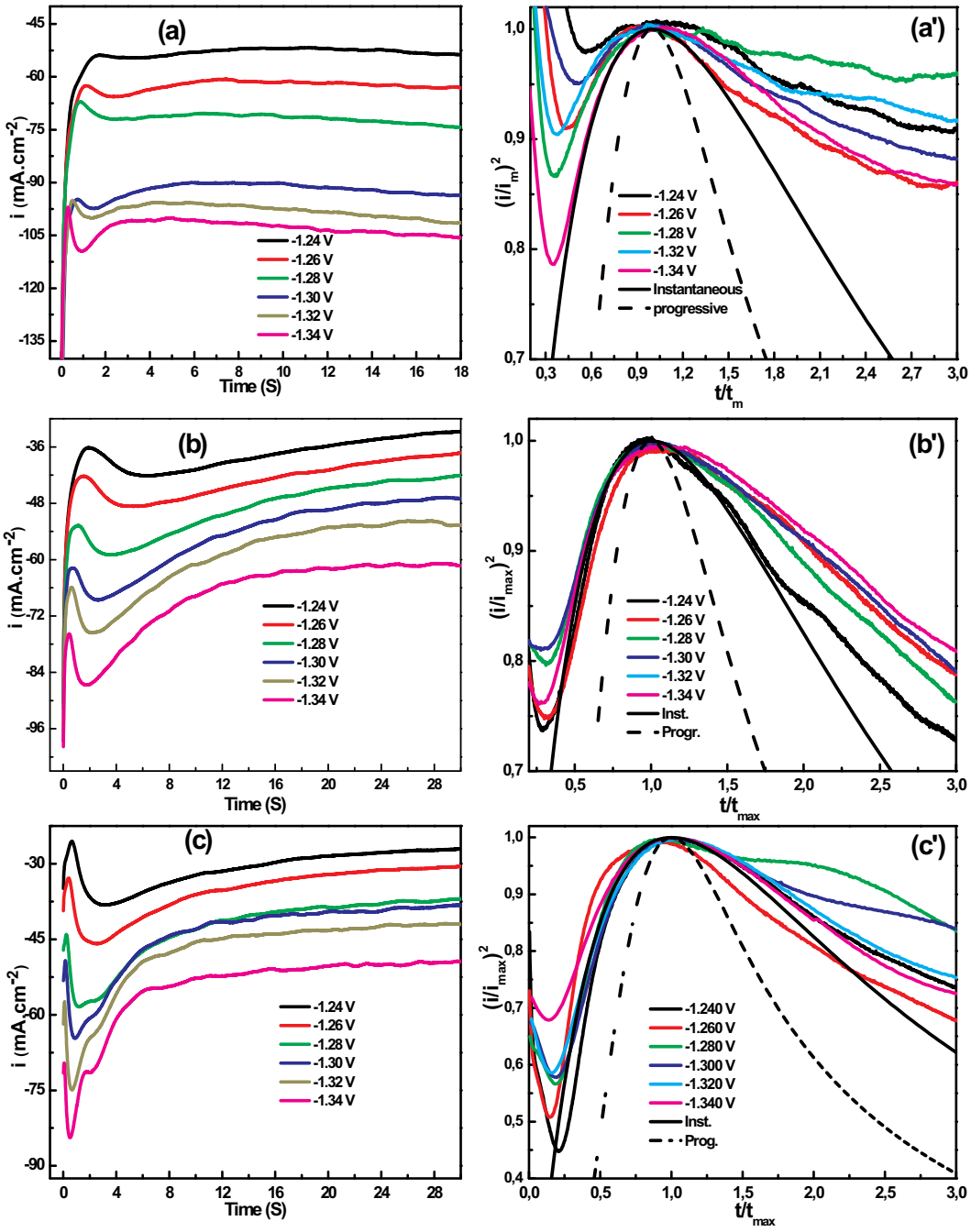


Fig. 6. Experimental current transients and corresponding dimensionless curves $(i/i_m)^2$ vs. $(t/t_m)^2$ compared to theoretical plots for instantaneous and progressive 3D nucleation of Zn– Ni alloys under different applied potentials and bath pHs: 1.5 (a, a'), 3(b, b') and 4 (c, c'). Ni(II)/Zn(II) molar ratio = 1:1 and T = 25 °C.

cathodic part of CVs (Fig. 1) were recorded. Five stepping cathodic potentials were applied for electrolytes containing different $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ molar ratios (0.25; 1; 2 and 4). As can be seen, all the curves have the same allure where an abruptly decrease of the current density at the beginning is observed. This trend is related to double layer charging and time necessary for the formation of the first Zn—Ni nuclei on active sites at the electrode surface. So far, the current density increases gradually until reaching a maximum value (i_m) at a maximum time (t_m) corresponding to the growth of the nuclei, then followed by a decaying part down to a constant value related to a diffusion-limited reduction process of the active species [37]. On the other hand, applying more negative potentials leads to higher current (i_m) and lower (t_m) values at the same time, indicating an enhanced rate of the electrocrystallization process. Such a behavior of the current-time transients is typical for a diffusion-limited nucleation combined to three-dimensional (3D) nuclei growth [38].

The nucleation mechanism can be examined by converting the obtained chrono-amperograms into dimensionless $(i/i_m)^2$ vs. (t/t_m) plots. As displayed in Fig. 3, the experimental data of Zn- Ni alloys match well with the theoretical instantaneous nucleation model for low molar ratios ($R \leq 1$). At longer times ($t/t_{max} \geq 1.5$), the current becomes under mass transport control of the active species as defined by the Cottrell equation [38]. However, a deviation of the experimental curve from the theoretical model is observed, most likely due to the contribution of the hydrogen evolution reaction (HER) during the early instants of the formation of Zn—Ni nuclei, although a similar phenomenon has been reported for electrodeposition of Zn [39] and Pt [40], and attributed to a secondary nucleation process. Nowadays, it is well established that

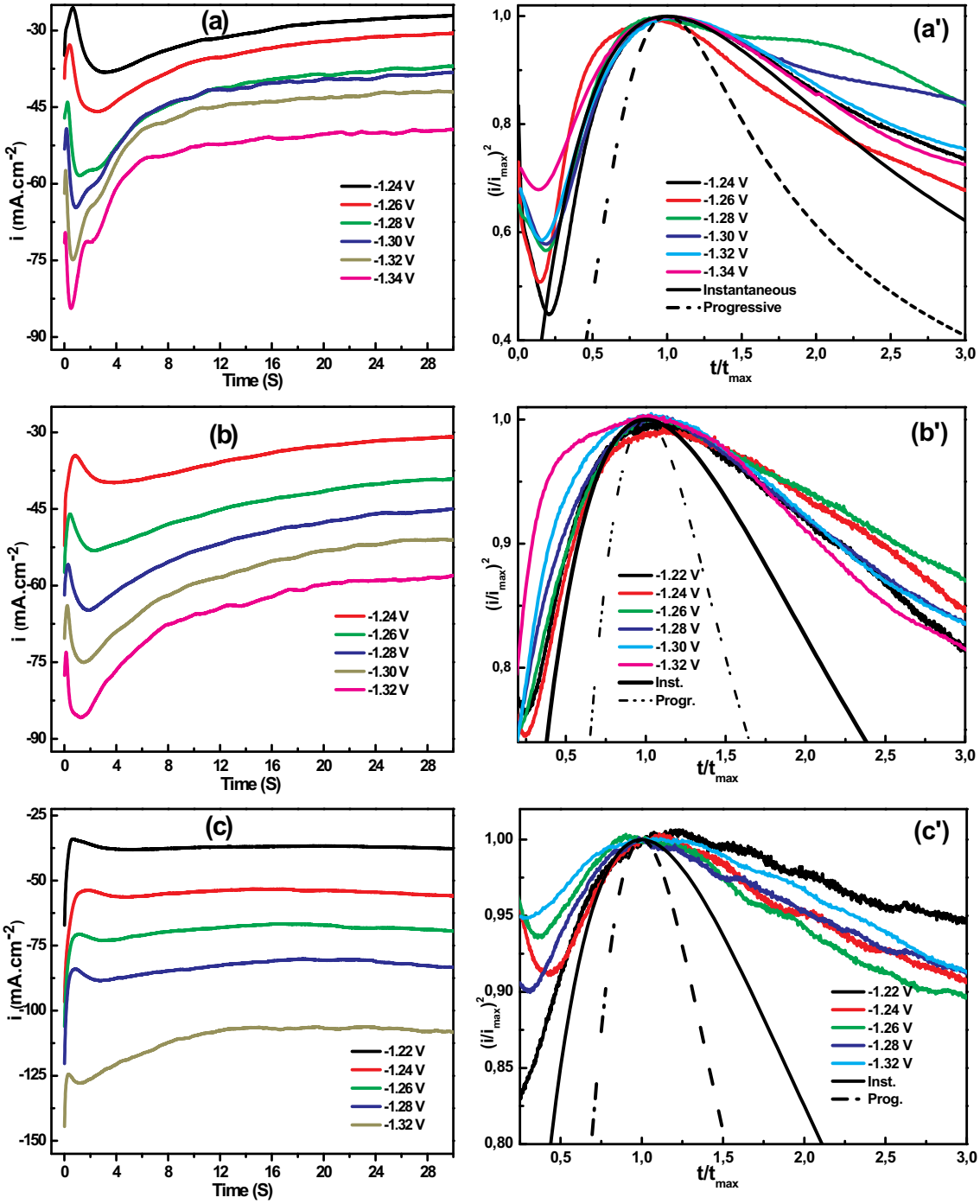


Fig. 7. Current transients and Dimensionless curves $(i/i_m)^2$ vs. $(t/t_m)^2$ for Zn– Ni alloy deposition onto Pt substrate at different applied potentials and bath temperature (°C): 25 (a, a'), 40 (b, b') and 60 (c, c'). Ni(II)/Zn(II) molar ratio = 1:1 and pH = 4.

adsorbed hydrogen plays an important role in zinc electrocrystallization from acid baths. Eyraud et al. [41] studied the electrodeposition of Zn−Ni alloy on glassy carbon under galvanostatic regime and have shown that after applying a cathodic current, the first stage in zinc electrocrystallization was hydrogen formation with important coverage of the substrate by adsorbed hydrogen, providing active sites suitable for metal deposition. Epelboin et al. [42] proposed a model for zinc electrocrystallization mechanism involving adsorbed hydrogen $\boldsymbol{H_{ads}}$ and $\boldsymbol{Zn_{ads}}^{+}$ as intermediate monovalent species:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \quad (25)$$

$$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 \quad (26)$$

$$Zn^{2+} + H_{ads} + e^- \rightarrow Zn^{+}_{ads} + H_{ads} \quad (27)$$

Thus, in citrate-based electrolyte, ${Zn_{ads}}^{+}$ species generated from $Zn(Cit)_2^{4-}$ complex (Eq. (13)) could react with H_{ads} as follows:

$$Zn^{+}_{ads} + H_{ads} \rightarrow Zn + H^+ \quad (28)$$

This may indicate that during the initial instants, after an overpotential is applied in a Zn-rich bath, the rate of HER is high, leading to a rapid formation of zinc hydroxide layer in the vicinity of the cathode. Subsequent nucleation occurs with a high current efficiency [43] and thereafter, the contribution of HER is substantially lowered. In Ni-rich bath ($R = 4$), the plots become in line with progressive nucleation type.

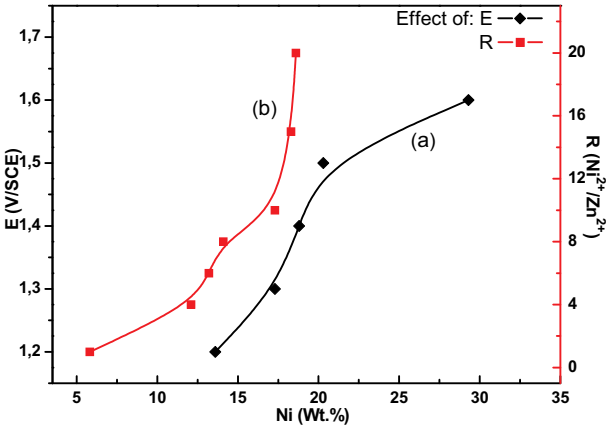


Fig. 8. Ni content in Zn—Ni coating dependence on applied potential, E (a) and Ni(II)/Zn(II) molar ratio, R (b).

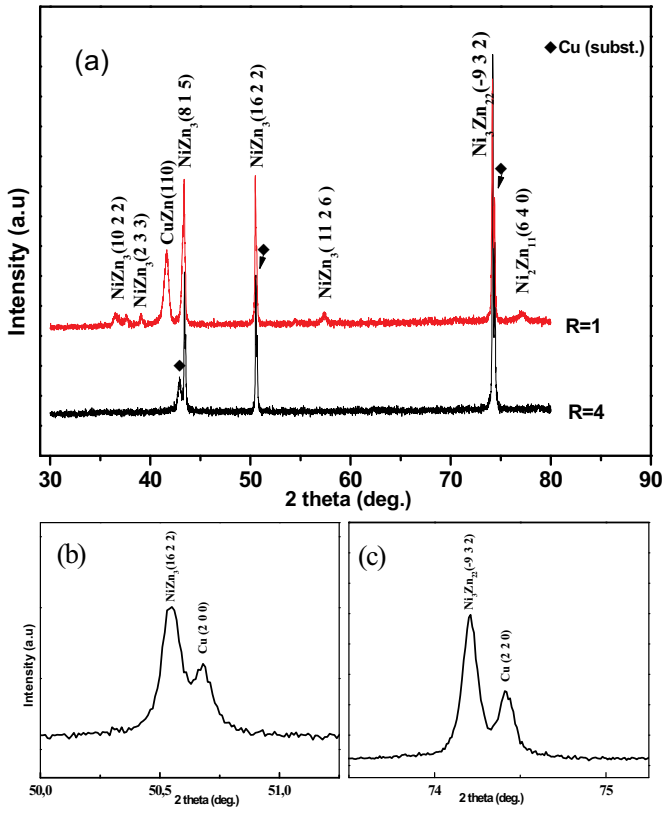


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Zn—Ni coatings deposited onto copper substrate sheets at two different Ni(II)/Zn(II) molar ratios (R) in the plating bath. Fig. 7 (b–c) show magnified parts of Fig. 7 (a).

In practical, Zn—Ni alloy deposition usually involves the simultaneous formation of the metal phase in parallel with the hydrogen evolution reaction (HER). The overall cathodic transient consists of the contribution of both of the currents due to nucleation and growth of Zn—Ni and that due to HER at the edges or on top surfaces of the growing Zn—Ni alloy deposit. In the presence of Ni^{2+} ions in Zn-rich bath ($Ni^{2+}/Zn^{2+} \leq 1$), as the Zn—Ni alloy deposition is anomalous, zinc is deposited at potentials more positive when compared to zinc alone (Fig. 1). With enhancing the molar ratio ($Ni^{2+}/Zn^{2+} = 4$) by diminishing the zinc concentration and keeping all the other parameters constant, a pacifying effect of $NiCit^{-}$ species is evidenced through the shift of the cathodic branch of the CV towards higher overpotentials (i.e., an increase in cathodic polarization) and consequently lowering

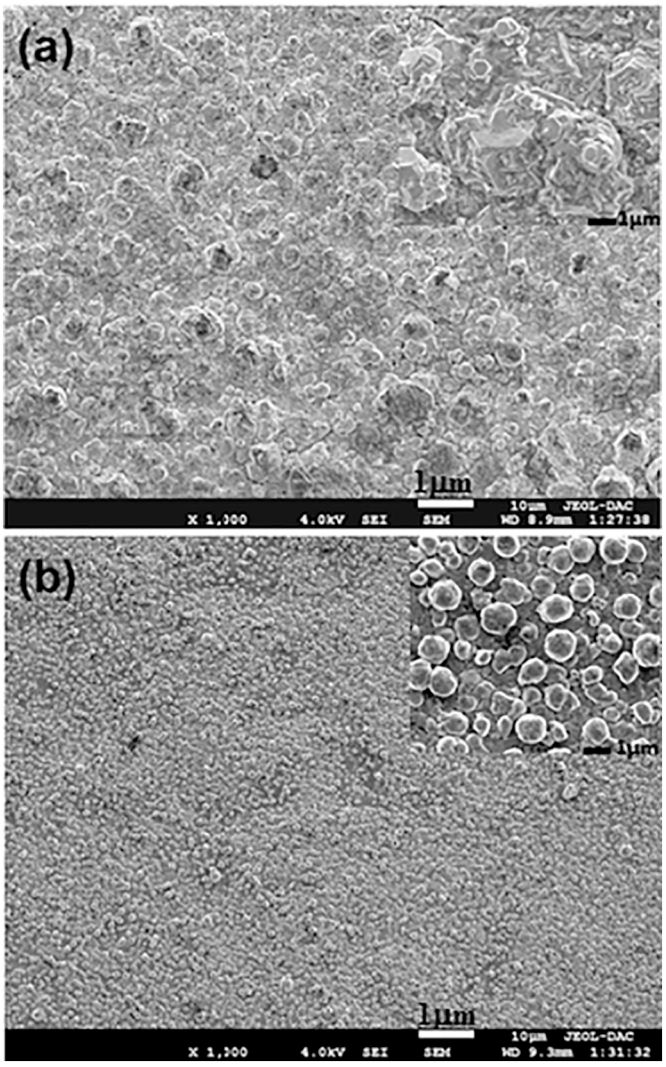


Fig. 10. Effect of Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio on surface morphology of Zn—Ni alloys: R = 1 (a) and R = 4 (b). The electrodeposition was conducted at room temperature, pH = 4.5 and cathodic potential −1.30 V vs. SCE.

both of the corresponding current and interference from the HER. This behavior is supported by the CV findings, where the anodic response corresponding to this molar ratio value is substantially reduced (Fig. 1), when compared to lower molar ratios. This result is corroborated by the works reported by Li and co-workers [43] who stated that nickel-citrate complexes are adsorbed on the electrode surface, contributing to the deposition and crystallization of the coatings. Moreover, citrate ions (concentration kept constant for all molar ratios) are thought to adsorb on the cathode surface, blocking the active sites available for the Ni^{2+} reduction process and inhibiting the HER in the same time [44]. This suggests that when the concentration of adsorbed zinc (Zn_{ads}^{+}) which catalyzes the formation of hydrogen is reduced ($R = 4$, Table 1), the pacifying effect of Cit^{3-} and $NiCit^{-}$ on the electrode is more pronounced. Further investigation carried out for the first stages of Zn—Ni alloy electrodeposition confirmed the role of hydrogen ion reduction on the nucleation process [45]. Fig. 4 displays i versus $t^{-1/2}$ plots for selected two of the experimental transients presented in Fig. 2, recorded at −1.28 V vs. SCE in an equimolar bath ($R = 1$) where the contribution of HER is evident and in Ni-rich bath ($R = 4$) where HER interference is significantly reduced. As can be seen, at times longer that t_m, the curve corresponding to R = 4 satisfies the Cottrell condition while that of R = 1 deviates from the model indicating a higher HER interference [46].

Table 2
Dependence of the density number (DN) of active sites, N_∞ (inst.) and AN_∞ (prog.), on overpotential, molar ratio R, bath pH and temperature.

E (V/SCE)	R (pH = 4, T = 25 °C)				pH (R = 1, T = 2 5°C)			T (pH = 4, R = 1)		
	0.25	1	2	4	1.5	3	4	25	40	60
DN.10^3 (cm^{-2})	N_∞	N_∞	AN_∞	AN_∞	N_∞	N_∞	N_∞	N_∞	N_∞	N_∞
1.20	–	–	–	0.18	–	–	–	–	–	–
1.22	148.19	–	–	13.55	–	–	–	–	22.09	19.39
1.24	278.38	46.47	2.51	16.88	18.61	9.73	46.47	46.47	23.81	16.09
1.26	391.40	49.90	29.13	34.10	20.35	12.32	49.90	49.90	44.45	16.25
1.28	404.17	132.64	39.14	50.52	21.85	16.03	132.64	132.64	48.05	15.26
1.30	671.46	224.57	57.17	61.35	27.84	20.27	224.57	224.57	52.29	34.32
1.32	–	283.26	71.78	–	41.59	25.32	283.26	283.26	69.60	40.34
1.34	–	340.48	–	–	67.16	34.88	340.48	340.48	–	–

The analysis the first parts of the chrono-amperograms, based on Scharifker-Hills model (Eqs. (19) and (20)), outlines a linear variation (a straight line) of the current density (i) vs. ($t^{1/2}$) for instantaneous nucleation and a linear variation of (i) vs. ($t^{3/2}$) for progressive nucleation [47]. Fig. 5 displays the curves (i) vs. ($t^{1/2}$) and (i) vs. ($t^{3/2}$) plotted from the first stages (rising part of the transient) of the chrono-amperograms shown in Fig. 2. A good linearity from the curves (i) vs. ($t^{1/2}$) and a nonlinearity from the curves (i) vs. ($t^{3/2}$) are obtained for molar ratios R = 0.25 and R = 1 (Fig. 5 (a–b)), indicating that the Zn−Ni electrodeposition follows the instantaneous nucleation type. In the case of R = 2 and R = 4 (Fig. 5 (c–d)), the Ni content in the deposits increases and the HER is favored causing a deviation from the theoretical model. A pseudo-linearity is observed for both of the (i) vs. ($t^{1/2}$) and (i) vs. ($t^{3/2}$) curves and the nucleation type of Ni−Zn alloy during the electrodeposition process could not be determined.

3.2.2. Effect of solution pH and temperature

The plating bath was operated between temperature range 25–60 °C at optimum pH 4.0, while the influence of pH on the nucleation and growth of Zn−Ni films was investigated at room temperature. A set of chrono-amperograms ((i) vs. (t)) and in reduced form ((i/i_m)^2 vs. (t/t_m)^2) for various pH values (1.5, 3 and 4) is displayed in Fig. 6, where it is clearly seen that the current (i_m) decreases when the pH value increases and this could be ascribed to a lowered contribution of HER to the total current with increasing bath pH. On the other hand, the chrono-amperograms and corresponding dimensionless plots recorded in equimolar solution at 25 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c) bath temperatures respectively are displayed in Fig. 7. Regardless of the plating solution temperature, the nucleation type is instantaneous. The increase of bath temperature value leads to an increase of the current, due to enhanced mobility of active species with elevation of plating temperature.

3.2.3. Dependence of the density of active sites on electrolysis parameters

Based on the experimental data, the total number density values of available active sites, (N_∞) for instantaneous and (AN_∞) for progressive nucleation were evaluated from Eqs. (8) and (9) respectively. The influence of different electrolysis parameters (applied cathodic potential (E_{appl}), [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] molar ratio, bath temperature and pH) on N_∞ and AN_∞ is elucidated in Table 2. The nuclei number density increases with applying more cathodic overpotential. Such behavior is typical of an electrochemical 3D nucleation and growth process of a new phase under the diffusion control. On the other hand, when the [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] molar ratio increased, the resulting nuclei number density strongly diminished supporting the assumption made above suggesting that the nucleation of Zn−Ni alloy deposition from Ni-rich bath is a progressive nucleation process. With elevating bath temperature, the nucleation density number is diminished (Table 2) as a result of increase of hydrogen release with elevation of temperature which reduces the available active sites at the electrode surface. The impact of hydrogen evolution at the electrode surface on the number density of active sites is confirmed when the bath pH varied from 1.5 to 4, where the resulting current strongly diminished and the corresponding number density N_∞ enhanced.

The dimensionless plots (i/i_m)^2 vs. (t/t_m) for the corresponding bath pHs values show that all experimental curves are in line with the theoretical curve describing an instantaneous nucleation mode. A divergence from the model after the current peak of the reduced form is observed, notably when the electrolytic solution becomes more acidic, confirming that hydrogen gas release has an important effect on the nucleation mechanism [48,49].

3.3. Phase structure and surface morphology of the coatings

The chemical composition and phase structure of the coatings were studied using WDS and XRD techniques. The electrodeposition of the alloys was carried out under optimum conditions based on the electrochemical findings and, for every time, in a fresh solution. The WDS microanalysis (Fig. 8) revealed that at a deposition potential around −1.3 V/SCE, increasing the Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio from 1 to 4, the Ni content in deposits is increased from 5.82 to 12.10 wt% (6.44 to 13.30 at.%). In addition, at a given Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio (R = 10), with increasing the deposition potential from −1.2 to −1.6 V vs. SCE, the Ni content increased from 13.60 wt% Ni (14.92 at.%) to 29.30 wt% Ni (31.59 at.%). Even though the ZnNi alloy co-deposition is of anomalous type, the amount of Ni in the deposit increases with applying more cathodic potentials. This is resulting from the fact that under the experimental conditions used here (R = 10, pH = 4), when applying high cathodic overpotentials, hydrogen evolution becomes more pronounced and causes desorption of Zn_{ads}^{+} and possible $Zn(OH)_2$ species in the vicinity of the cathode, thought to favor Zn deposition at the expense of Ni deposition [50,51]. On the other hand, adding more Ni^{2+} ions to the bath has not a substantial effect on the Ni content in the deposit which reaches its maximum at around R = 10. The reduction of the active zinc species is considered under mass-transport control due the low concentration of $Zn(Cit)_2^{4-}$, i.e. the corresponding electro-active complex. The formation of different phases in the Zn−Ni alloys is strongly dependent on the plating bath composition. The identification of the phase structures was made based on the chemical composition of the deposits. The X-ray diffraction patterns (Fig. 9) showed that most of Zn−Ni coatings were mainly composed of γ-phase ($NiZn_3$) which is reported to predominate in the best corrosion-resistant ZnNi coatings [52]. As can be seen, films coated at −1.3 V/SCE from an equimolar bath (R = 1) contained a mixture of δ (Ni_3Zn_{22}) and γ ($NiZn_3$)-phases in addition to CuZn (PDF#00-026-0571) secondary phase, while for Ni-rich bath (R = 4), γ-$NiZn_3$ phase is particularly dominant. Overlapped signals are also visible in Fig. 8 (a). The magnified parts of this figure shown in Fig. 9 (b–c), reveal the first double signal detected at 50, 52 and 50.68° related to $NiZn_3$ (PDF#00-047-1019) and Cu (PDF#00-004-0836), while the second one recorded at

74.22 and 74.43° is ascribed to Ni_3Zn_{22} (PDF#03-065-1252) and Cu respectively (PDF#00-004-0836). The reflections of pure nickel were not detected in the diffraction patterns, indicating that the obtained Zn−Ni intermetallic structure is a Ni-solution in Zn crystal lattice.

The composition and structural changes observed from XRD patterns and WDS analysis are supported by FESEM images depicted in Fig. 10. Deposits were prepared at −1.3 V vs. SCE for 20 min from equimolar bath (R = 1) and Ni-rich bath (R = 4). As can be seen, the surface morphology of the films deposited from low Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio (R = 1) containing bath is a coarse flaky pseudo-pyramidal structure. After the deposit covers nearly the entire substrate surface, any further nucleation occurs on top of the first layer of nuclei, leading to a second-layer nucleation and the formation of Zn−Ni alloy mound-like crystals consisting of a nearly spherical granular crystalline growth with different hexagonal crystal faces and indicating a competitive growth in three-dimensional directions [53]. This is in line with the instantaneous 3D nucleation mechanism reported for conventional electrochemical systems, where, after the available nucleation sites are occupied simultaneously at the early instants of deposition process, only the size of the crystals formed grows, their number density being limited since no new nucleation sites are created [54]. The SEM obtained From Ni-rich solution (R = 4), shows a globular deposit covering the entire substrate and growing according the well known Volmer-Weber mode (3-D islands growth mode), which fulfills the characteristics of progressive nucleation processes.

4. Conclusion

In this study, the effects of molar ratio, pH and bath temperature on the electrochemical nucleation and growth mechanism of Zn−Ni alloy from chloride citrate-based electrolyte were investigated. Cyclic voltammetry, supported by compositional and structural analysis showed that Zn−Ni alloy co-deposition occurred through a mechanism involving the formation of adsorbed Zn_{ads}^{+} species thought to catalyze the reduction of Zn(II) ions. For low overpotentials or Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratios (R = 0.25 or 1), the Zn content in the deposits was higher than that of Ni. Applying more cathodic potentials or higher Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio in the plating bath resulted in Ni-richer ZnNi coatings. The surface morphology investigation of the films varied from a mound-like crystals consisting of a nearly spherical granular crystalline growth with different hexagonal crystal faces for equimolar or zinc-rich bath ($R \leq 1$) to a fine- globular deposit covering the entire substrate and growing according the well known Volmer-Weber mode for Ni-rich ($R \geq 2$) solutions. The coatings were mainly composed of a mixture of Zn-rich δ-Ni_3Zn_{22} and γ-$NiZn_3$ phase structures. The γ-$NiZn_3$ phase predominates with increasing the Ni^{2+}/Zn^{2+} molar ratio in the plating bath. Chrono-amperometric study, carried out at different potentials using Scharifker and Hills model, showed that Zn−Ni alloy electrodeposition onto platinum substrate at pH = 4 and ambient temperature from Zn-rich or equimolar baths nucleates according to instantaneous nucleation mechanism with 3D growth of hemispherical nuclei, while for Ni-rich electrolyte (R ≥ 2) the process becomes typical of progressive nucleation.

Declarations of Competing Interest

None.

References

[1] B. Bahadormanesh, M. Ghorbani, Ni-P/Zn-Ni compositionally modulated multilayer coatings – Part 2: Corrosion and protection mechanisms, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 313–321.

[2] S. Rashmi, L. Elias, A.C. Hedge, Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel, Eng. Sci. Technol. Int. J. 20 (2017) 1227–1232.

[3] L. Lee, P. Behera, K.R. Sriraman, R.R. Chromik, Effects of humidity on the sliding wear properties of Zn–Ni alloy coatings, RSC Adv. 7 (2017) 22662–22671.

[4] G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushapavanam, Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis, Int. J. Hydrog. Energy 27 (2002) 627–633.

[5] W. Badawy, N. El-Sayed, G.M. Abd El-Hafez, Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen production-preparation, characterization and electro-catalytic activity, J. Alloy. Compd. 699 (2017) 1146–1156.

[6] M. Niyaifar, H. Mohammadpour, A.F.R. Rodriguez, Mössbauer spectroscopic studies of NiZn ferrite prepared by the sol–gel method, J. Magn. 20 (2015) 246–251.

[7] A. Foyet, A. Hauser, W. Schafer, Template electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloy nanomaterial, J. Electroanal. Chem. 604 (2007) 137–143.

[8] S.S. Kumbhar, M.A. Mahadik, V.S. Mohite, Y.M. Hunge, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Effect of Ni content on the structural, morphological and magnetic properties of spray deposited Ni–Zn ferrite thin films, Mater. Res. Bull. 67 (2015) 47–54.

[9] D.K. Pawar, S.M. Pawar, P.S. Patil, S.S. Kolekar, Synthesis of nanocrystalline nickel–zinc ferrite (Ni0.8Zn0.2Fe2O4) thin films by chemical bath deposition method, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3587–3591.

[10] K.R. Sriraman, S. Brahimi, J.A. Szpunar, J.H. Osborne, S. Yue, Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings, Electrochim. Acta 105 (2013) 314–323.

[11] S. Ghaziof, W. Gao, Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath, Appl. Surf. Sci. 311 (2014) 635–642.

[12] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode, J. Electroanal. Chem. 639 (2010) 187–192.

[13] O. Dilmi, M. Benaicha, Electrodeposition and characterization of red selenium thin film-effect of the substrate on the nucleation mechanism, Russ. J. Electrochem. 53 (2017) 140–146.

[14] M. Benaicha, N. Benouattas, C. Benazzouz, L. Ouahab, Effect of bath temperature and annealing on the formation of CuInSe2, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 262–266.

[15] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice, Academic Press, New York, 1963.

[16] S. Ando, Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys produced from sulfate solutions at high current densities, Mater. Trans. 57 (2016) 1908–1914.

[17] F. Scholz, E.P.M. Leiva, Moïse Haïssinsky: the discoverer of underpotential deposition, ChemElectroChem 5 (2018) 849–854.

[18] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, Mechanism of anomalous type electrodeposition of Fe-Ni alloys from sulfate solutions, Mater. Trans. 45 (2004) 3130–3135.

[19] S. Basavanna, Y. Arthoba Nayaka, Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 1975–1982.

[20] S. Basavanna, Y. Arthoba Nayaka, Study of the effect of new brightener on Zn–Ni alloy electrodeposition from acid sulphate bath, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 535–541.

[21] H.Y. Yang, X.W. Guo, X.B. Chen, S.H. Wang, G.H. Wu, W.J. Ding, N. Birbilis, On the electrodeposition of nickel-zinc alloys from a eutectic-based ionic liquid, Electrochim. Acta 63 (2012) 131–138.

[22] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, M. An, Electrochemical behaviors and properties of Zn-Ni alloys obtained from alkaline non-cyanide bath using 5,5′-dimethylhydantoin as complexing agent, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) 412–422.

[23] M.G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H.A.Y. Ghiasvand, Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2897–2904.

[24] S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, M.H. Shariat, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8311–8316.

[25] H. Conrad, J. Corbett, T.D. Golden, Electrochemical deposition of γ-phase zinc-nickel alloys from alkaline solution, ECS Trans. 33 (2011) 85–95.

[26] E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi, Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths, Surf. Coat. Technol. 151 (2002) 444–448.

[27] M. Benaicha, M. Allam, A. Dakhouche, M. Hamla, Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 7605–7620.

[28] C. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Kinetic mechanism of electrodeposition of nickel from citrate solution, J. Funct. Mater. 45 (2014) 15041–15045.

[29] T. Ishizaki, T. Ohtomo, Y. Sakamoto, A. Fuwa, Effect of pH on the electrodeposition of ZnTe film from a citric acid solution, Mater. Trans. 45 (2004) 277–280.

[30] S. Rode, C. Henninot, M. Matlosz, Complexation chemistry in nickel and copper-nickel alloy plating from citrate baths, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 248–254.

[31] F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart, Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. II. Reaction modeling, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3449–3457.

[32] A. Tozar, İ.H. Karahan, Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings, Appl. Surf. Sci. 318 (2014) 15–23.

[33] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Electrochim. Acta 28 (1983) 879–889.

[34] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation: part I. general considerations, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225–239.

[35] A. Sahari, A. Azizi, G. Schmerber, M. Abes, P. Bucher, A. Dinia, Electrochemical nucleation and growth of Co and CoFe alloys on Pt/Si substrates, Catal. Today 113 (2006) 257–262.

[36] B.R. Scharifker, J. Mostany, Electrochemical nucleation and growth, Encyclopedia of Electrochemistry: Interfacial Kinetics and Mass Transport, 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH.

[37] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, Structure and

magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si(100), Appl. Surf. Sci. 166 (2000) 154–159.
[38] T.J. Kemp (Ed.), Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1985.
[39] M. Xu, D.G. Ivey, W. Qu, Z. Xie, Study of the mechanism for electrodeposition of dendrite-free zinc in an-alkaline-electrolyte-modified-with-1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide, J. Power Sources 274 (2015) 1249–1253.
[40] O.V. Sherstyuk, S.N. Pron'kin, A.L. Chuvilin, A.N. Salanov, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, Platinum electrodeposits on glassy carbon: the formation mechanism, morphology and adsorption properties, Russ. J. Electrochem. 36 (2000) 741–751.
[41] M. Eyraud, Z. Hanae, J. Crousier, Galvanostatic study of the electrocrystallization of binary nickel-base alloys. I: Zn-Ni alloy on glassy carbon, Surf. Coat. Technol. 67 (1994) 35–42.
[42] I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, On a model for the electrocrystallization of zinc involving an autocatalytic step, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1206–1214.
[43] C. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Nickel electrodeposition from novel citrate bath, Trans. Nonferrous Metals Soc. China 17 (2007) 1300–1306.
[44] C. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath, Rare Metal Mater. Eng. 44 (2015) 1561–1567.
[45] K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 635–642.
[46] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: reduction of protons during cobalt electrodeposition, Electrochim. Acta 50 (2005) 4736–4745.
[47] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation: part III. The electrodeposition of mercury on vitreous carbon, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225–271.
[48] D. Grujicic, B. Pesie, Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions, Electrochim. Acta 49 (2004) 4719–4732.
[49] S. Floate, M. Hyde, R.G. Compton, Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 523 (2002) 49–63.
[50] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution, J. Appl. Electrochem. 17 (1987) 574–582.
[51] T.V. Vasilache, S. Gutt, I. Sandu, V. Vasilache, G. Gutt, M. Risca, A.V. Sandu, Electrochemical mechanism of nickel and zinc-nickel alloy electrodeposition, Recent Pat. Corr. Sci. 2 (2010) 1–5.
[52] L. Magagnin, L. Nobili, P.L. Cavallotti, Metastable zinc–nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte, J. Alloys Compd. 615 (2014) 663–666.
[53] C. Lu, Y. Jin, X. Tao, B. Yang, G. Ye, Nucleation and growth of zinc crystals on a liquid surface, CrystEngComm. 20 (2018) 122–127.
[54] E.B. Budevski, G.T. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition, VCH, Weinheim, 2008.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] BP, Statistical Review of World Energy, June 2011.
[2] B. Bensaid, Institut Français du Pétrole, Mémento de l'hydrogène : fiche 1.3 – avril 2007**.**
[3] W. Hug, J. Divisek, J. Mergel,W. Seeger,H. Steeb, Int. J. Hydrogen En., 17(1992) 699.
[4] R. Boudries-Khellaf, Etude d'un Système de Production d'Hydrogène Solaire en Algérie Rev. Energ. Ren : Zones Arides (2002)17-29.
[5] S. Frasatti, H.Wendt (éditeur), Electrochemical Hydrogen Technologies, Amsterdam, 1re édition, Elsevier Science Publishers B.V(1990)1-14.
[6] C. Gonzalez-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. Garcıa-Anton,V. Perez-Herranz., Int. J. Hydrogen En., 38 (2013) 10157-169
[7] MA. Ronaldo Roque-Malherbe, The Physical Chemistry of Materials, CRC Press, 2010.
[8] R. Solmaz, G. Kardas, J. Energy Conv. Manag., 48 (2007) 583–591.
[9] MJ. De Giz, JCP. Silva, M. Ferreira, SAS. Machado, EA. Ticianelli, LA. Avaca, ER. Gonzalez,. Int. J. Hydrogen En., 17(1992)725-29.
[10] H. Cardona, E. Ortega,V. Pérez-Herranz, Electrochim. Acta, 56 (2011) 308-15.
[11] YR.Ying, K. Patrick, Z. Ng, J. Electrochem .Soc.135 (1988)2964-71**.**
[12] SA Silkin, SS Belevskii, VI Petrenko, IV Yakovets, NI Tsyntsaru, AI Dikusar, S. Eng. Appl. Electrochem., 46 (2010) 206–214.
[13] M. Pushpavanam, K. Balakrishnan. J. App. Electrochem., 26 (1996)1065–69.
[14] JA. Bates, Plat. Surf. Finish, 81 (1994) 36**.**
[15] C. Muller, M. Sarret, M. Benballa, Electrochim. Acta, 46 (2001) 2811**.**
[16] DE. Hall, Plating Surf. Finish., 70 (1983)59 .
[17] A. Sahin, G. Kardas. J. Solid State Electrochem., 17(2013)2871-77.
[18] G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushpavanam, Int. J. Hydrogen En., 27 (2002) 627–33.
[19] C. Hu, CH. Tsay, A. Bai, Electrochimica Acta 48 (2003) 907-18.
[20] V. Halatte Oises. Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés. Rapport d'étude (2008).
[21] CA. Grimes, OK. Varghese, S. Ranjan, "Light, Water and Hydrogen", Springer (2008).
[22] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Sust. Energ. Rev. 12 (2008) 553-63.
[23] G. Bourbonneux, Production d'hydrogène ; Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515.
[24] O. Megret, L. Hubert, M. Calbry ,E. Trably, H. Carrere, D. Garcia-Bernet, N. Bernet. Rapport final production d'hydrogène à partir de déchets état de l'art et potentiel d'émergence Septembre 2015.
[25] P. Marion, S.Vinot, Production d'hydrogène à partirdes combustibles fossiles,Mémento de l'Hydrogène, Fiche 311,AFH2, 2009.
[26] D. Mathieu, JF. Mastrangelo, F. Valmage: Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques?», Ecole des Ponts, Paris Tech, Mars 2004.
[27] J. Legrand, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3.3.2, AFH2.
[28] H. Derbal, M. Belhamel et A. M'Raoui, L'hydrogène, vecteur énergétique solaire, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07- Tlemcen (2007) 235-47.
[29] Julien Labbe, Thèse de Doctorat **:** L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage pour systèmes photovoltaïque isolés école de mines de paris, Ecole de Mines de Paris (2006).
[30] T. Nakamura, Sol. Energy, Vol. 19 (1977) 467
[31] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 786.
[32] TJ. Gardner, EP. Boesflug, CJ. Brinker, AG. Sault, AC. Tsai, JP. Collins, 'Hydrogen Production for Fuel Cells by Selective Dehydrogenation of Alkanes in Catalytic Membrane Reactors, Sandia, Report SAND99-0681, 1999.

[33] DMF. Santos *et al*., Quím. Nova, 36 (2013) 1176.
[34] A.Damien, Techniques de l'Ingénieur,traité Génie des procédés, J.6366.1992.
[35] O. Ulleberg, Intl. J of Hydrogen, vol. 28 (2003) 21.
[36] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications., Int. J. Prog., Energy and Combustion Science, 36 (2010) 307-26.
[37] S.Dunn, Hydrogen futures: Towards a sustainable energy system. Int. J. Hydrogen En., 27(2002) 235–64.
[38] E. Mayousse, Production d'hydrogène, Développement et étude de composants optimisés pour l'électrolyse PEM, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2010.
[39] M. Kaninski, S. Miulovic, G. Tasic, A. Maksic, V. Nikolic, Int. J. Hydrogen En., 36(2011)5227-35.
[40] T. Smolinka, Water Electrolysis, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, Germany 2009, Elsevier B.V.
[41] Mémento de l'Hydrogène Fiche 3.2.1 Révision : Mai 2013.
[42] Marcelo Carmo, David L. Fritz, Ju¨rgen Mergel, Detlef Stolten, Review, A comprehensive review on PEM water electrolysis Int. J. Hydrogen En., 38 (2013)4 901-34.
[43] J. Szymczak, Thèse de doctorat: Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellurure de bismuth en vue de son dopage Université de Lorraine (2013).
[44] G. Loget, JC. Padilha, EA Martini, MO de Souza, RF de Souza, Int. J. Hydrogen En., 34(2009)84–90,
[45] J.A.V.Butler, Trans. Faraday Soc., 19 (1929) 729 –34.
[46] T. Erdey-Gruz et M. Volmer, Z. Physik chem. 150A (1930) 203.
[47] J.Tafel, Z. Physik. Chem. 50A (1905) 641.
[48] A. Lasia, A.Ram, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 294 (1990) 123-41.
[49] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, J. Electrochem. Soc. 137(1990) 1723-30.
[50] P. Los, A. Rami, A. Lasia, J. Appl. Electrochem 23 (1993)135.
[51] LL. Chen, A. Lasia, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3321-8.
[52] F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angelini, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 6696-703.
[53] J. B. Fernandas, Electrocatalysis, Department of Chemistry, University of Goa, India (2001).
[54] K. Lian, DW. Kirk, SJ. Thorpe, Electrochim Acta 36 (1991) 537**.**
[55] G. Wu, N. Li, CS. Dai, DR. Zhou, J. Mater. Chem. Phys., 83 (2004) 307.
[56] S. Trasatti, Intl . J. Electroanal. Chem. 39 (1972) 163.
[57] M. M. Jaksic, Int J. Hydrogen Energy 26(2001)559 -78.
[58] L. Brewer, J of Nucl. Mater., 167 (1989) 3-6.
[59] MH .Miles, MA. Thomason. Int. J of Electrochemical society 123 (1976)1459-61.
[60] H. Hu, Y. Fan, H. Liu, Intl. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 3227-33.
[61] R. Simpraga, G. Tremiliosi-Filho, SY Qian, BE Conway, J. Electroan. Chem. 424 (1997)141-51,
[62] HB. Suffredini, JL Cerne, FC Crnkovic, SAS Machado, LA Avaca, Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000) 415 -23.
[63] AC. Tavares, S. Trasati, Electrochimica Acta 45(2000)4195–202.
[64] M. Wang, Z. Wang, Z. Guo, Z. Li, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 3305-12.
[65] R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas. Electrochem. Comm., 10 (2008)1909–11.
[66] L. Brossard, Intl. J. Hydrogen Energy 13, (1988) 315
[67] M. Raney, US patent 1927 .1;191:628.
[68] C. Gonzalez-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. Garcıa-Anton,V. Perez-Herranz, Intl. J. Hydrogen Energy 38(2013)10157-6 9.

[69] M. Wang et al, Intl. J of Hydrogen Energy 40 (2015) 2173-81.
[70] Y. Boonyongmaneerat et al., J. Alloys and Compounds 487 (2009) 479–482.
[71] J. Divisek, H. Schmitz, B. Steffen, Electrochim. Acta 39 (1994)1723-31.
[72] A. Rami, A. Lasia, J. Appl Electrochem. 22 (1992) 376-82.
[73] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vazquez-Gomez, V. Perez-Herranz. Intl. J of Hydrogen Energy 36(2011) 11578-87.
[74] P. Aubrun, Tiré de Techniques de I'ingénieur, traite métallurgie. (1995)
[75] Chen LL, Lasia A . J of Electrochem. Soc. 139 (1992)3214-19.
[76] L. Birry and A. Lasia ,.Intl,J of Apllied electrochemistry.34(2004)735-49.
[77] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Menard . Electrochim. Acta 35 (1991)1251-56.
[78] K. Subramanian, V. Arumugam , P. Subbiah ,S. Krishnamurithy, Buletin of Electrochemistry 7(1991) 271-73.
[79] I. RAJ , I. Vasuk, J. Appl. Electrochemistry, 20(1990)32-38.
[80] CC. Hu, CH. Tsay, Allen Bai, Electrochimica Acta 48 (2003) 907-18.
[81] R. Solmaz, A.Doner, G. Kardas., Int .J of Hydrogen Energy 35(2010)10045-49.
[82] L. Birry**:** Etude de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin sur des électrodes de Nickel de Raney dopées au molybdène. Faculté des sciences université de Sherbrooke,Québec,Canada,février 2002 .
[83] I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, C. Valero-Vidal, E. Ortega, V. Pérez-Herranz., J of Power Sources 240 (2013) 698-704.
[84] Yadav JB, Park JW, Cho YJ, Joo OS.. Int J of Hydrogen Energy 35 (2010)10067-72.
[85] P .Paunovic, I .Radev, AT Dimitrov, O Popovski, E. Lefterova, E .Slavcheva. Int .J of Hydrogen Energy 34 (2009) 2866-73.
[86] B Habibi, MH Pournaghi-Azar, H Razmi, H Abdolmohammad-Zadeh. Int J of Hydrogen Energy 33 (2008) 2668-78.
[87] M.A. Domı´nguez-Crespoa, E. Ramı´rez-Menesesb, A.M. Torres-Huertaa, V. Garibay-Feblesc, K. Philippotd., Int J of Hydrogen Energy 37(2012)4798-811.
[88] FS. Hoor, CL. Aravinda, MF. Ahmed, SM. Mayanna. J. Power Source 103(2001) 147-49.
[89] DMF. Santos, CAC. Sequeira, D. Maccio, A. Saccone, JL. Figueiredo . Int J of Hydrogen Energy 38 (2013) 3137-145.
[90] S. Chaea, J. Yadava, K. Kimb, O. Jooa, Int J of Hydrogen Energy 36(2011)3347-53.
[91] D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, Mater Chem Phys72(2001)360–5.
[92] JB. Raoof, R. Ojani, A. Kiani, S. Rashid-Nadimi, Int J. Hydrogen Energy 36 (2011) 12079 -87.
[93] F. Gloaguen, JM. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochim Acta 44 (1999) 1805–16.
[94] L. Vazquez-Gomez, S. Cattarin, P. Guerriero, M. Musiani, Electrochim Acta 53 (2008) 8310-8.
[95] A. Doner, F.Tezcan, G. Kardas. Int. J of Hydrogen Energy 3838 (2013)3 881- 88.
[96] R. Solmaza, G. Kardas, Int J of Hydrogen Energy 36(2011)2079-87.
[97] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. Garcıa Anton, V. Perez-Herranz .Intl .J of Hydrogen energy 36(2011)9428-38.
[98] NV. Krstajic, VD. Jovic, Lj. Gajic-Krstajic, BM. Jovic, AL. Antozzid, GN. Martelli, Intl .J of Hydrogen energy 33(2008)3676-87.
[99] J. Bockris, B.E. Conway, Electrochimica Acta, 3 (1961) 340.
[100] C.Rochaix .Electrochimie Thermodynamique-Cinétique.Edition Nthan.1996.ISBN.
[101] J. Amblard, « Electrocristallisation - Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906 (1976),

[102] T. Erdey-Gruz et M. Volmer, Z. Physik chem. 150A (1930) 203 .
[103] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A198 (1949) 205- 6.
[104] E. Bauer, Z. Krist., 110 (1958) 372.
[105] M. Volmer, A. Weber, Z. Physik. Chem. 119 (1926) 277.
[106] IN. Stranski, L. Kratsanov, Ber.Akad.Wiss.Wien.146 (1938) 797.:
[107] PaunovicM. Paunovic, M. Schlesinger, Fondamental of Electrochemical Deposition, Wiley, New York, 1998.
[108] Southampton Electrochemistry Group (1990);" Instrumental Methods in Electrochemistry" (New York: ellis Horwood).
[**109**] JA. Harrison, HR. Thirsk, V5, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York (1978).
[**110**] JC. Heyrold, JJ. Metois, Surf. Sci. 180 (1987) 647.
[**111**]JL. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Mény, P. Panissod, JP. Bucher, Phys. Rev. B56 (1997) 7120.
[**112**] GJ. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem.138 (1982) 225.
[**113**] B,R. Scharifker, G.J. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879.
[**114**] GJ. Hills, D. H. Scharifker, Electrochim. Acta. 19(1974) 657.
[115] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice', Vol. II, Academic Press, New York (1963) 194-238.
[**116**] CB. Jacobs, J. Am. Chem. Soc., 27(1905) 972.
[**117**] M.Nishikawa and .Mastuno: Bull. Japan Inst.Metals, 21, 512 (1982) ;
[**118**] Sidney Oswaldo Pagotto Jr., Ce´lia Marina de Alvarenga Freire, Margarita Ballester. J of Surface and Coatings Technolology 122(1999)10-13 .

[**119**] H.Ashassi-Sorkhabi,A.Hagrah,N.Parvini-Ahmadi,J.Manzoori .J of Surface and coating Technology 140(2001) 273-283.
[120] FJF Miranda, E. Barcia, SL. Diaz, R. Mattos, R. Wiart, Eectrochmica Acta718(1996) 1041-49.
[**121**] R. Bapu, Elect. Met. Finish., 85 (2) (1987) 49.
[122] V.Ravindran, VS. Miralidhoran, J. Sci. Research, 62(2003) 718-22.
[123] A. Petrauskas, L. Grincevic˘iene, A. C esu¯niene, E. Matulionis. J of Surface & Coatings Technology 192(2005)299–304.
[124] C. Muller, M. Sarret, M. Benballa. J of Electroanalytical Chemistry 519(2002) 85–92.
[125] H. Dahms, J. Electroanal. Chem., 8 (1964) 5.
[126] E.Chassing et R. Wiart, Electrochimica Acta37(1992) 545-53.
[127] S. Swathirajan,.Intl.J of Electroanal. Chem., 221(1987)211-228.
[128] T. Ohtsuka et A. Komori, Electrochim. Acta 43 (1998) 3269.
[129] F. Elkhatabi M.Benballa,M.Sarret.Intl.J of Electrochimica Acta 44 (1999) 1645–53.
[130] X.Qiao, H. Li, W. Zhao, D. Li, ElectrochimicaActa89 (2013)771–77.
[131] TV. Byk TV.Gaevskaya, LS.Tsybulskaya., Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 5817–23.
[132] Z. Zhou, TJ O'Keefe, Surface and Coatings Technology 96 (1997) 191-97.
[133] Z. Wu, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, Surface and Coatings 85(1996) 170-174.
[134] GP. Vassilev Tomas Gomez-AceboJean-laude Tedenac ,Thermodynamic optimization of the Ni-Zn system ,Int J of Phase Equilibria 21 (2000)287–301 .
[135] M. M. Abou-Kirsha, A. M. Zaky et A. A. Toghan, Corro Sci. Eng. ISSN. 7(2005) 1466.
[136] A. Petrauskas, L. Grincevicienne, A. Cesuniné, R. Juskenas, ElectrochimActa 51 (2006) 6135.
[137] D. E. Hall, Plat. Surf. Finish., 70 (1983) 59.
[138] K. Nagarajarao, MIA. Siddiqui, CV. Suryanrayan, Electrochimica Acta 10(1965)557-562.
[139] Mortaga M. Abou-Krisha, App. Surf. 252 (2005) 1035.

[140] J. Stevanovic, S. Gojkovic, A. Despic, M. Obradovic, V. Nakic, Electrochim. Acta 43(1998)705.
[141] ME. Baumgartner, Ch. J. Raub, Platinum Metals Rev., 32 (1988)188-197.
[142] KZ. Rozman, A. Krause, K. Leistner, S. Fahler, L. Schultz, H. Schlorbb, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 314(2007)116–121.
[143] Y. Liu, CM. Hangarter, D. Garcia, TP. Moffat, Surface Science 631(2015)141-154.
[144] D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, J. Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 360–365**.**
[145] HM. Yasin, G. Denuault, Derek Pletcher, J. Electroanalytical Chemistry 633(2009)327–332.
[146] K. Leistner, A. Krause, S. F¨ahler, H. Schlorb, L. Schultz . Intl .J of Electrochimica Acta 52 (2006) 170–76.
[147] DR. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC net Base, Chapman and Hall, 1999.
[148] S.Papadimitriou, S.Armyanov, E.Valova, A.Hubin,O. Steenhaut ,E.Pavlidou , G.Kokkinidis,S.Sotiropoulos , J of Physical Chemistry C 114 (2010)5217.
[149]M.Fayette,Y.Liu,D.Bertrand,J.Nutariya,N.Vasiljevic,.Dimitrov,Langmuir27(2011)5650.
[150] A.Wouter Maijenburg, Antony George, D.Samal 1 MaartenNijland ,Rogier Besselink, BouweKuiper,Josée E.Kleibeuker,JohanE.tenElshof. Intl . J of Electrochimica Acta81(2012) 123–128.
[151] F. Rosalbino, D. Macci, A. Saccone , G. Scavino . Intl .J. Hydrogen energy, 39(2014)12448-56.
[152] A. Tallec, Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes, Edit. Masson, 1985.
[153] K .Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism, VCH Editions, 1993.
[154] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications, Edit. Masson, (1983)
[155] B. Tremillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Edit. Masson, Tome 2, 1993.
[156] C. Zoski, Handbook of Electrochemistry, 2007.
[157] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem 59 (1955) 494.
[158] B. Tremillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Edit. Masson, Tome 2, 1993.
[159] C. Gabrielli,Techniques d'ingénieur,traitéAnalyseetcaractérisation.PE2210-1.
[160] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
[161] GJ. Brug, ALG. Vandeneeden, M. Sluytersrehbach, JH. Sluyters, J. Electroanalytical Chemistry 176 (1984) 275-95.
[162] F. Mansfeld, Corrosion 37(1981) 301–307.
[163] P. Zoltowski, J. Electroanalytical Chemistry, 443 (1998) 149-54.
[164] LM. Gassa, JR. Vilche, M. Ebert, K. Juttner, W. Lorenz, J. Applied Electrochem., 20 (1990) 677-85 .
[165] OE Barcia, E. Delia, I. Frateur, OR. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, Electrochimica Acta 47 (2002) 2109-16.
[166] R**.** Levi, Electrochimica Acta, 9 (1964) 1231-45.
[167] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, MG. Mahjani, Electrochimica Acta, 53(2008) 4528-36.
[168] J. Faerber, Memento, I PCMS (2004).
[169] JP. Eberhart, Analyse structurale et chimiques des matériaux, Bordas, Paris, 1998.

[170] B. Antoine, LC. David, Microscopie à Force Atomique, Compte-rendu de Physique Expérimentale, Novembre 2009.
[171] MG. Hosseini, HA Sorkhabi, H. Ghiasvand, Surf. Coat.Tech. 202 (2008) 2897-2904.
[172] A. Tozar, IH.Karahan . Applied Surface Science 318 (2014)15–23.
[173] E. Gómez, J. Ramirez and E. Vallés, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 71.
[174] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, Surface & coatings technology 70(2015) 47-56.
[175] EJ. Roehl, RH. Dillon, U.S. 558 (3) (1971) 442.
[176] A. Shibuya, T. Kurimoto, J. Met. Finish. Soc., Jpn. 33 (1983) 544.

[177] G. Roventi, R. Fratesi, R.A. Della Guardia, G. Barucca, J. Appl.Electrochem. 30 (2000) 173.
[178] P. Ganesan, SP. Kumaraguru, BN. Popov, Surf. Coat. Technology 201 (2007) 7896–7904.
[179] S Fashu, CD Gu, XL Wang, JP Tu, Surf.Coat. Tech., 242 (2014) 34-41.
[180] C. Salacruch, JP. Bonino, F. Ansart, C. Muller , M. Sarret, P. Bares. J. Mater., 2006**.**
[181] Soroor Ghaziof,WeiGaofile, Applied Surface Science 3115(2014) 635-642.
[182] SS. Swathijaran, J. Electrochem. Soc 133 (1986) 671.
[183] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, J. Appl. Electrochem., 17 (1987) 574.
[184] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, R. Juskenas, Electrochimica Acta 50(2005)1189.
[185] E.Belowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi, Surf.Coat. Techn., 151 (2002) 444.
[186] Z. Abdelhamid. J. Anti- corrosion Materials 45(1998)31-34.
[187] AM. Alfantazi ,J. Page, U.Erb, Pulse plating of Zn–Ni alloy coatings, J of Appl. Electrochem.261 (1996)225–234.
[188] C. Pilon, « La maîtrise en chimie: Electrodéposition et electropolymérisation de monocouches organiques conductrices, Université du Québec à Montreal 2006.
[189] L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface (1989) 594-595.
[190] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Miiller. J of Electroanalytical Chemistry 404(1996)45-53.
[191] M. Cerisier, K. Attenborough, JP. Celis, C. Van Haesendonck, Appl. Surf. Sci., 166 (2000) 154.
[192] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanal. Chem., 397 (1997) 111.
[193] D. Grujicic, B. Pesie, Electrochim. Acta, 29 (2004), p. 4719.
[194] FR. Bento, LH. Mascaro, Surface & Coatings Technology 201 (2006)1752-1756.
[195] DR. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chapman and Hall 1999.
[196] M.Cortés, A.Serrà, E.Gómez, E.Vallés, Electrochimica Acta56 (2011)8232–38.
[197] M. Abou-Krisha, Materials Chemistry and Physics 125 (2011)621–627.
[198] R. Ramanauskas, L.Gudaviciute, A. Kalinicenko, R. Juskenas. J of Solid State Electron., 9(2005)900–8.
[199] EJ. Roehl, RH. Dillon, U.S. 558 (3) (1971)
[200] AW. Maijenburg, A. George, D. Samal, M Nijland, R. Besselink, B. Kuiper, JE. Kleibeuker , JE. Elshof, Electrochimica Acta81 (2012) 123- 128
[201] J. Balej, J. Applied Electrochemistry 22 (1992) 711-716.
[202] M. Gavrila, JP. Millet, H. Mazille, Surf. Coat.Technol 123 (2000)164–172.
[203] AM. Alfantazi, U. Erb, J. Coatings Corrosion 52 (1996) 880–8.
[204] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, Surface & Coatings Technology 203(2009) 2863–2870.
[205] P. Ozga , E. Bielanska. J. Materials Chemistry and Physics 81 (2003) 562–565.
[206] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corr. Sci. 46(2004) 2203–2220.

[207] A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Hoboh, N. Usuki, Development of Zn–Ni alloy plated steel sheets, Trans. Iron Steel Inst., 23 (1983) 923–929.
[208] A. Rami, A.Lasia, J.Appl Electrochem 22 (1992) 376-82.
[209] J. Kubisztal a , A. Budniok, A. Lasia. Intl.J of Hydrogen Energy 32 (2007)1211–1218.
[210] ACD Angelo, A Lasia, J. Electrochem. Soc1 42 (1995)3313-44.
[211] C. Hitz, A. Lasia, J. Electroanal. Chem500 (2001) 213–22.
[212] A. Lasia, Current Topics in Electrochemistry 2 (1993) 239
[213] Th. Borucinski, S. Rausch, H. Wendt, J. Appl Electrochem 22 (1992) 762–73.
[214] E. Navvaro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Mol. Catal. A-Chem., 226 (2005) 179-97.
[215] DA Harrington, BE Conway. AC Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediateseI. Kinetic theory, Electrochim Acta 32 (1987) 1703-12.
[216] D. Miousse, A. Lasia, VJ. Borck, Appl Electrochem 25 (1995) 592.
[217] Mingyong Wanga,c, Zhi Wanga, Zhancheng Guoa,b, Zhaojun Lia . Intl .J of Hydrogen energy 36 (2011)3305-12.
[218]Armstrong RD, Henderson M. Intl .J of Electroanal Chem 39 (1972) 81.
[219] A. Lasia In: Conway BE, White RE, (Editors. Modern aspect of electrochemistry, Vol. 35. New York: Kluwer/Plenum; 2002.p.1**.**
[**220**] R. Simpraga, G. Tremiliosi-Filho, SY. Qian, BE. Conway, J. Electroanal. Chem 424 (1997)141.
[221] JM. Jaksic, MV. Vojnovic, NV. Krstajic., Electrochim. Acta, 45 (2000) 4151.
[222] F. Rosalbino, G. Borzone, E. Angelini, R. Raggio., Electrochim. Acta 48 (2003) 3939.
[223] T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 111.
[224] Z. Kerner, T. Pajkossy, Electrochim. Acta 46 (2000) 207
[225] M. Ozcan, GF Karada_, I.Dehri, Intl .J. Colloids Surf A 316 (2008) 55-61.
[226] EE. Oguzie, Y. Li, FH. Wang, Intl .J. Colloid Interf. Sci., 310 (2007).
[227] M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, MG. Mahjani. Int. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1686-93.
[228] S. Rausch, H.Wendt, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 2852-62.
[229] B. Pierozynski, L. Smoczynski J. Electrochem. Soc., 156 (2009) 1045-50.
[230] M. Wu, PK. Shen, Z. Wei, S. Song, J. Power Sources 166 (2007) 310-316.
[231] RK. Shervedani, AH. Alinoori, AR. Madram. J. New Mater. Electrochem Syst., 11 (2008) 259-65.
[232] F. Gloaguen , JM. Leger , C. Lamy , A. Marmann , U. Stimming, R. Vogel, Electrochimica Acta 44 (1999) 1805–16.
[233] H. Weikang, Int. J. Hydrogen En., 25 (2000) 111–118.
[234] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Perez-Herranz, Electrochim Acta 56 (2011) 1308-15.
[235] FC. Crnkovic, SAS Machado, LA Avaca., Int. J. Hydrogen En., 29 (2004) 249-54.
[236] LL., Shreir Corrosion, 2nd ed. London, Boston: Newness Butter-worths; 1976,
[**237**] A. Altube, AR. Pierna, FF Marzo, J. Non-Cryst. Solids 287 (2001) 297-301.
[238] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, Y. Kiros., Intl .J. hydrogen energy xxx(2013)1-12**.**
[239] A. Doner, R. Solmaz, Kardas, G.. Int J Hydrogen Energy; 2011.
[240] F. Gloaguen, JM. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimmin, R. Vogel, Electrochim. Acta 44 (1999) 1805–16.

ملخّص

إن الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الترسيب المتزامن لمعدني للنيكل و الزنك (NiZn) و معالجة السبائك الناتجة في محلول ملائم قبل تطعيمها بطبقة رقيقة من البلاتين لغرض استعمالها كمواد أقطاب مستقرة ورخيصة الثمن وذات خصائص مٍحفزة في إنتاج الهيدروجين بواسطة التحليل الكهربائي للماء في وسط قلوي مركز .في هذا الإطار تم استخدام محلول مشكل من كلورايد النيكل مكمل بإضافة سترات الصوديوم كمضاف محسن لخصائص السبائك المشكلة.

لقد أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أن الترسيب المشترك للنظام NiZn من النوع الغير اعتيادي .كما بينت أن الشروط المخبرية المستعملة مثل الكمون المطبق ودرجة الحرارة وكذلك تركيبة المحلول ودرجة حموضته تؤثر بقوة على نظام التشكل وخصائص الرقائق الناتجة. ومن ناحية أخرى، فإن دراسة كل من مقاومة التآكل و الاستقرار في وسط يحتوي 3.5٪ من كلوريد الصوديوم والقوة التحفيزية لهذه السبائك في تفاعلات انطلاق غاز الهيدروجين في محلول يحوي 30٪، من هيدروكسيد البوتاسيوم تعتمد أساسا على نسب المعادن في السبائك. والخلاصة أنه تم تحديد الشروط العملية لتحضير مواد اقطاب.عالية الفعالية و رخيصة الثمن لغرض إنتاج غاز الهدروجين بالتحليل الكهربائي للماء.

الكلمات الدالة : غاز الهيدروجين، التحليل الكهربائي للماء ، مواد الأقطاب ، NiZn ، نيكل راني ، البلاتين.

.

Abstract

The aim of this work is the synthesis of highly active and low-cost electrode materials to be used as cathodes in alkaline water electrolysis. The study was focused on the deposition of nickel-zinc (NiZn) alloys from a Watts-type nickel plating bath and the treatment of the resulting films in an appropriate solution before being inoculated with a thin layer of platinum. It is found that the Ni-Zn alloy synthesized from a bath with Zn/Ni molar ratio=10, was composed mainly of a highly corrosion resistant γ- Ni-Zn phase. The chemical leaching of Zn from these alloys leaded to the formation of Ni-Raney type electrodes with high specific surface area. Subsequent Pt-electrochemical doping of Ni-Raney films enhanced both of the anti-corrosion and electro-catalytic properties towards HER in alkaline water electrolysis. On the other hand, the study of the first instants of electro-formation of the deposits showed that the nucleation of Ni-Zn deposits followed an instantaneous (or progressive) nucleation model, depending on the experimental conditions, particularly the Zn/Ni molar ratio in the bath and the applied cathodic overvoltage.

Ketwords: Hydrogen; Water electrolysis; Electrode Materials; NiZn; Ni-Raney; Pt; Electrodeposition.

Résumé

L’objectif de cette thèse est la synthèse de matériaux d’électrode hautement électro-actifs et à faible coût destinés à être utilisés comme cathodes dans l’électrolyse de l’eau alcaline. L'étude s'est concentrée sur la formation d'alliages nickel-zinc (NiZn) à partir d'un bain de nickelage de type Watts et le traitement des dépôts résultants dans une solution appropriée avant l'ajout d'une fine couche de platine. On a constaté que l’alliage Ni-Zn synthétisé à partir d’un bain ayant un rapport molaire Zn/Ni = 10, était composé principalement de la phase γ-Zn-Ni, très résistante à la corrosion. La lixiviation chimique du Zn de ces alliages a conduit à la formation d'électrodes de type Ni-Raney à grande surface spécifique. Un dopage électrochimique ultérieur avec du Pt de dépôts de Ni-Raney a amélioré à la fois les propriétés anticorrosion et électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d’hydrogène (RDE) en milieu alcalin. Par ailleurs, l'étude des premiers instants d'électro-formation des dépôts a révélé que le mécanisme de nucléation des dépôts de Ni-Zn était de type soit instantané ou progressif, selon les conditions expérimentales utilisées, notamment le rapport molaire Zn/Ni dans le bain et la surtension cathodique appliquée.

Mots clefs: Hydrogène; électrolyse d’eau; Matériaux d’électrode; Ni-Raney; Pt; Electrodéposition.