

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux

(LAIGM)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Sciences et Techniques Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par

Houda BOUDJEHEM

Intitulée

**Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W
pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en
milieu alcalin**

Soutenue devant le Jury composé de :

Prof. Affoune Abed Mohamed	Président,	Université 8 Mai 1945	Guelma
Prof. Moumeni Hayet	Rapporteur	Université 8 Mai 1945	Guelma
Prof. Madani Hakim,	Examineur,	Université de	Batna
Prof. Benhamza Med El Hocine	Examineur,	Université 8 Mai 1945	Guelma
Prof. Nemamcha Abderrafik	Co-rapporteur	Université 8 Mai 1945	Guelma
Dr. Rehspringer Jean Luc	Co-Rapporteur (à l'Étranger)	CNRS, Strasbourg,	France
Dr. Pronkin Sergey	Invité	Université de Strasbourg,	France

Année Universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Louanges à ALLAH, le Tout Puissant, Clément et Miséricordieux de m'avoir accordé autant de patience de volonté et de courage pour réaliser ce travail.

Le travail rapporté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma et au département de chimie des matériaux inorganiques à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg. Mes remerciements vont donc aux responsables de ces deux structures pour la confiance qu'ils m'ont donné en m'acceptant au sein de leur laboratoires

*Mes remerciements les plus profonds vont à ma Directrice de thèse, **Dr. Hayet MOUMENI**, Professeur à l'Université de Guelma. Je tiens à la remercier de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'être la directrice de thèse et du fait qu'elle n'a jamais cessé de suivre l'avancement de ce travail de très près durant toute la période de sa réalisation par ses discussions fructueuses, sa constante disponibilité, son aide dans la correction du manuscrit et de la publication. Merci pour sa présence pendant ces années de thèse et de m'avoir encouragé durant les moments difficiles. J'ai grandement apprécié ses conseils judicieux, son attention aux détails et son soutien scientifique. Trouvez ici, cher Madame, le témoignage de toute ma gratitude.*

*C'est avec une grande émotion que je m'adresse aussi à mon Co-encadreur **Mr. Abderrafik NEMAMCHA**, professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma pour Ses encouragements et conseils m'ont été d'une aide inestimable et avoir proposé et dirigé ce travail, la confiance et surtout la patience qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces années de thèse.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à **M. Jean-Luc REHSPRINGER**, Directeur de recherche au CNRS (DCMI-IPCMS), Strasbourg, France pour sa collaboration, son accueil extrêmement chaleureux dans son laboratoire, sa disponibilité durant mon séjour à Strasbourg, pour son aide précieuse, ses remarques, son soutien, et ses conseils. J'exprime vifs mes remerciements à **M. Sergey PRONKIN**, Maître de conférence à l'université de Strasbourg de m'avoir accueillie dans son laboratoire, sa disponibilité et pour toute l'aide qu'il m'a apporté concernant l'analyse électrochimique.*

*Mes remerciements les plus sincères sont adressés au **M. AFFOUNE Abed Mohamed**. Professeur à l'Université de Guelma qui m'a honoré en acceptant de présider le jury.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à **M. MADANI Hakim**. Professeur à l'Université de Batna et **M. BENHAMZA Med El Hocine**. Professeur à l'Université de Guelma pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères et en particulier mon conjoint Amine qui a su me remonter le moral pendant mes moments de doute, d'angoisse, parfois de grand stress. Merci pour ton soutien de chaque jour.

*Pour finir je tiens à remercier vivement ma famille, surtout mes parents qui ont toujours cru en moi, qui m'ont aidée à trouver ma voie, suivie et encouragée à faire des études qui me plaisaient et accompagnée dans les moments de doute. Merci de m'avoir soutenue durant cette thèse et d'avoir supporté les moments de peur et de joie. MERCI d'être mes parents ! Je tiens à remercier **Mr.Fares AISSAT** Docteur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma pour son aide précieuse, ses remarques et ses conseils.*

Mes remerciements vont également à mes amies, mes collègues doctorants et à toutes les personnes qui ont participé à l'aboutissement de ce travail par l'aide, l'encouragement, le conseil ou simplement par un sourire.

Table de matière	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Liste d'abréviations	xi
Résumé	xv
Introduction générale	1

Chapitre I

Approche Bibliographique

I.1 Nanomatériaux.....	4
I.1.1 Définitions.....	4
I.1.2 Propriétés des nanomatériaux.....	4
I.1.2.1 Propriétés mécaniques.....	4
I.1.2.2 Propriétés électrochimiques.....	5
I.2 Couches minces.....	5
I.2.1 Définition.....	5
I.2.2. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	5
I.2.3 Domaines d'applications des couches minces.....	6
I.2.3.1 Revêtements métalliques.....	6
I.2.3.2 Domaines électronique et électromagnétique.....	7
I.2.3.3 Domaine optique.....	8
I.3 Production de l'hydrogène.....	8
I.3.1 Electrolyse de l'eau.....	9
I.3.1.1 Principe.....	10
I.3.1.2 Aspects thermodynamiques.....	11
I.3.1.3 Différentes technologies d'électrolyse.....	13
I.4 Mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène RDH.....	18
I.4.1 Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène.....	18
I.4.2 Vitesse des trois étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène.....	20
I.5 Conclusion.....	21

Chapitre II

Rappels théorique sur l'électrodeposition

II.1 Principe fondamental de l'électrodéposition.....	22
II.1.1 Mécanismes de l'électrodéposition.....	24
II.1.1.1 Transfert de masse.....	24
II.1.1.2 Transfert de charge.....	25
II.1.1.3 Cristallisation.....	27
II.1.2 Mécanismes de nucléation et croissance des grains.....	27
II.1.2.1 Nucléation.....	27
II.1.2.2 La croissance.....	30
II.2 Electrodeposition des alliages métalliques.....	31
II.2.1 Codéposition.....	32
II.2.1.1 Principe de la codéposition.....	32
II.2.1.2 Différents types de la codéposition.....	32
II.2.2 Paramètres de l'électrodéposition affectant un dépôt métallique.....	34
II.2.2.1 Densité de courant.....	34
II.2.2.2 Composition du bain.....	35
II.2.2.3 Température.....	35
II.2.2.4 pH du bain.....	36
II.2.2.5 Additifs.....	36
II.3 Propriétés des éléments étudiés.....	37
II.3.1 Propriétés et applications du Nickel.....	37
II.3.2 Propriétés et applications du Molybdène.....	38
II.3.3 Propriétés et applications du Tungstène.....	40
II.4 Alliages étudiés.....	41
II.4.1 Propriétés et utilisations des alliages binaires Ni-Mo et Ni-W.....	41
II.4.2 Propriétés et utilisations des alliages ternaires Ni-Mo-W.....	47

II.5 Conclusion.....49

Chapitre III

Matériels et Méthodes de caractérisation

III.1 Matériels et protocole expérimental.....50

III.1.1 Dispositif expérimental.....50

III.1.2 Electrodes utilisées.....51

III.1.2.1 Electrode de travail (Cathode).....51

III.1.2.2 Electrode auxiliaire(Anode).....51

III.1.2.3 Electrode de référence.....52

III.1.3 Electrolyte.....53

III.1.4 Préparation des substrats.....53

III.2 Elaboration des couches minces de Ni-Mo et Ni-Mo-W.....54

III.2.1 Elaboration des couches minces de Ni-Mo.....54

III.2.2 Elaboration des couches minces Ni-Mo-W.....54

III.3 Méthodes de caractérisation des couches.....55

III.3.1 Microscopie Electronique à Balayage.....55

III.3.2 Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX).....57

III.3.3 Diffraction des rayons X.....58

III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....60

III.3.5 Techniques électrochimiques.....61

III.3.5.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....61

III.3.5.2 Chronopotentiométrie.....65

III.4 Conclusion.....66

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo

IV.1. Généralités sur les plans d'expériences.....67

IV.1.1. Terminologie.....	67
IV.1.1.1. Réponses, facteurs et niveaux.....	67
IV.1.2. Notion d'espace expérimental.....	68
IV.1.3. Modèle mathématique d'un plan d'expériences.....	70
IV.1.4. Méthode de Taguchi.....	71
IV.1.4.1. Validation du modèle mathématique	74
IV.1.4.1.1. Analyse de la variance ANOVA.....	74
IV.2. Synthèse des couches minces Ni-Mo	75
IV.2.1. Mesure de la microdureté.....	76
IV.2.2. Résultats et discussions.....	78
IV.2.2.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition	79
IV.2.2.2. Analyse de la variance (ANOVA).....	81
IV.2.2.3. Validation du modèle et analyse résiduelle.....	82
IV.2.2.4. Tests de confirmation.....	83
IV.3. Caractérisation des dépôts Ni-Mo.....	84
IV.3.1. Etude structurale.....	84
IV.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF.....	86
IV.3.3. Analyse morphologique par MEB.....	87
IV.3.4. Composition chimique par EDX.....	89
IV.4. Conclusion.....	90

Chapitre V

Etude de l'effet des paramètres de déposition sur les couches minces Ni-Mo-W

V.1 Effet du pH sur les couches minces Ni-Mo-W	92
V.1.1 Conditions opératoires et composition des bains utilisés pour la préparation des couches minces Ni-Mo-W	92
V.1.2 Caractérisation des couches minces Ni-Mo-W	92
V.1.2.1 Analyse chimique.....	92

V.1.2.2 Analyse structurale	95
V.1.2.3 Analyse morphologique	97
V.1.3 Etude électrochimique des couches Ni-Mo-W	98
V.1.3.1 Analyse par chronopotentiométrie	98
V.1.3.2 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	99
V.1.3.3 Modélisation par un circuit électrique équivalent.....	101
V.2 Effet de la concentration de [WO ₄ ²⁻] et du pH sur les couches minces Ni-Mo-W .	102
V.2.1 Conditions opératoires et composition du bain utilisées pour la préparation des couches Ni-Mo-W	102
V.2.2 Caractérisation des couches minces Ni-Mo-W	102
V.2.2.1 Analyse chimique.....	102
V.2.2.2 Analyse structurale	105
V.2.2.2.1 Analyse structurale des couches minces Ni-Mo-W obtenues à pH=4.....	105
V.2.2.2.1.1 Paramètres cristallins.....	106
V.2.2.2.1.2 Taille des cristallites	108
V.2.2.2.2 Analyse structurale des couches minces Ni-Mo-W obtenues à pH= 7.5.....	108
V.2.2.3 Analyse morphologique	109
V.2.3 Etude électrochimique	111
V.2.3.1 Analyse par chronopotentiométrie	112
V.2.3.2 Analyse par SIE	113
V.2.3.3 Modélisation par un circuit électrique équivalent.....	114
V.3 Effet de la concentration de [WO ₄ ²⁻] sur les couches minces Ni-Mo-W	115
V.3.1 Conditions opératoires et composition des bains utilisés pour la préparation des couches Ni-Mo-W	115
V.3.2 Caractérisation des couches Ni-Mo-W	116
V.3.2.1 Analyse chimique.....	116
V.3.2.2 Analyse structurale	117
V.3.2.3 Analyse morphologique	119

Table de matière

V.4 Conclusion.....	121
Conclusion générale	123
Références bibliographiques.....	126

Liste des figures

N° de figure	Le titre	N° de page
Figure I.1	Techniques d'élaboration des matériaux sous forme de couches minces.	6
Figure I.2	Représentation schématique de la structure des deux principaux types de revêtements nanostructurés. (a) multicouches (b) nanocomposite formé de petits grains cristallisés dispersés dans une matrice amorphe.	7
Figure I.3	Schéma d'une cellule électrochimique.	10
Figure I.4	Potential de cellule pour une production d'hydrogène électrolytique idéale en fonction de la température. La ligne verte représente la tension réversible de cellule U_{rev} et la ligne rouge correspond à la tension thermoneutre U_{tn} .	13
Figure I.5	Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline.	14
Figure I.6.	Présentation schématique de l'électrolyse à l'oxyde solide.	16
Figure I.7	Illustration schématique de l'électrolyse de l'eau PEM.	17
Figure I.8	Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin.	20
Figure II.1	Représentation schématique d'une cellule d'électrodéposition typique.	23
Figure II.2	Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition	25
Figure. II.3	Les quatre zones dans la relation générale courant-potential et relation de Butler-Volmer	26
Figure II.4	Mécanismes de germination/croissance des grains.	28
Figure II.5	Nucléation tridimensionnelle (3D).	29
Figure II.6	Nucléation bidimensionnelle (2D).	29
Figure. II.7	Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline	31
Figure III.1	Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts Ni-Mo et Ni-Mo-W.	51
Figure III.2	Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique électrochimique, a: cellule électrochimique, b: PC pilote, c: Potentiostat galvanostat	52
Figure III.3	Les radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.	56
Figure III.4	Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.	57

Figure III.5	Illustration du phénomène de diffraction des RX par les plans réticulaires.	58
Figure III.6	Photographie du spectrophotomètre IRTF de laboratoire LAIGM de l'université 08 Mai 1945 Guelma, utilisé pour l'étude par spectroscopie infrarouge.	60
Figure III.7	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	62
Figure III.8	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	63
Figure III.9	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	65
Figure IV.1	Domaine de variation du facteur.	68
Figure IV.2	Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.	69
Figure IV.3	Surface de réponses associées aux points du domaine d'étude.	70
Figure IV.4	Représentation schématique des principales étapes de la mise en œuvre de la méthode de Taguchi.	73
Figure IV.5	(a) Indenteur type Vickers et son empreinte, (b) Microduromètre Vickers.	77
Figure. IV.6	représentation graphique des effets principaux pour les rapports S/N et la microdureté.	80
Figure. IV.7	Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour le rapport S/N. a) Tracé des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles, b) Tracé des résidus étudiés par rapport aux valeurs prédites.	82
Figure IV.8	Diagrammes de DRX des dépôts Ni-Mo et Ni obtenus à (5% Mo/Ni, 35mA/cm ² , 10 ⁻⁴ M PVP).	85
Figure IV.9	Diffractogrammes des couches minces Ni-Mo obtenues à 20, 25 et 30 mA/cm ² .	86
Figure IV.10	Spectres IR des couches Ni-Mo obtenues à différents rapport molaires Mo/Ni: 5%, 10% et 15%.	87
Figure IV.11	Micrographie de la couche Ni-Mo obtenue à 5% Mo/Ni, 25mA/cm ² , pH 4 et 25°C.	88
Figure IV.12	Micrographie de la couches Ni-Mo obtenu à 15% Mo/Ni, 20mA/cm ² , pH 4 et 25°C.	89
Figure IV.13	Spectre EDX du revêtement Ni-Mo conditions obtenue à 25mA/cm ² , pH 4 et 25°C	90
Figure V.1	Analyse chimique EDX des couches minces Ni-Mo-W préparées à différents pH : (a) 5.5, (b) 6.5, (c) 7.5.	93
Figure V.2	Composition chimique des couches minces Ni-Mo-W électrodéposées en fonction du pH	95
Figure V.3	Diagrammes DRX des couches minces Ni-Mo-W en fonction de pH : 5.5; 6.5 et 7.5	96
Figure V.4	Morphologie des couches minces Ni-Mo-W déposées à différents pH: (a) 4, (b) 5.5, (c) 6.5,(d) 7.5.	97
Figure V.5	Chronopotentiogrammes des couches minces Ni-Mo-W obtenus à différentes pH.	99
Figure V.6	Résultats EIS des électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à	100

Listes des figures

	différentes valeurs de pH: (a) diagrammes de Nyquist, (b) diagrammes de bode et (c) modèle CEE	
Figure V.7	Spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W déposées.	103
Figure V.8	Effets du $[\text{WO}_4^{2-}]$ et du pH sur les teneurs en Ni, Mo, W dans les dépôts.	105
Figure V.9	Diffractogramme des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentration de WO_4^{2-} et différents pH: (a) pH=4; (b) pH 7.5.	107
Figure V.10	Variation de paramètre de maille et de la taille des cristallites en fonction de la concentration de WO_4^{2-} et pH 4	108
Figure V.11	Micrographies MEB des couches Ni-Mo-W obtenues:pH=4 (a: 0.01M, b: 0.05M, c: 0.1M); pH=7.5 (d: 0.01M, e: 0.05M, f: 0.1M).	110
Figure V.12	Micrographies en coupe transversale des couches Ni-Mo-w déposées à pH=7.5 (a: 0.01M, b: 0.1M).	111
Figure V.13	Chronopotentiogrammes d'électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes concentrations de WO_4^{2-} et différents pH.	111
Figure V.14	Résultats EIS des électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes concentrations de WO_4^{2-} et pH: (a, b) diagrammes de Nyquist, (c, d) diagrammes de bode et (encart a, b) modèle CEE.	114
Figure V.15	Spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W déposées.	116
Figure V.16	Effet de $[\text{WO}_4^{2-}]$ sur les teneurs en Ni, Mo et en W.	117
Figure V.17	Diffractogrammes des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} .	118
Figure V.18	Micrographies MEB des couches Ni-Mo-W obtenues: $T^\circ = 45^\circ\text{C}$ (a: 0.025M, b: 0.075M, c: 0.1M).	119
Figure V.19	Micrographies en coupe transversale des couches Ni-Mo-W déposées à différentes concentration de WO_4^{2-} : (a) 0.01M (b) 0.025M, (c) 0.075M, (d) 0.1M et 45°C .	120

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre	N° de page
Tableau I.1	Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.	18
Tableau II.1	Différentes propriétés du Nickel.	38
Tableau II.2	Propriétés du Molybdène.	39
Tableau II.3	Propriétés du Tungstène.	41
Tableau III.1	Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces Ni-Mo et leurs rôles.	53
Tableau III.2	Composition des bains et conditions expérimentales pour l'élaboration des couches Ni-Mo.	54
Tableau III.3	Composition des bains et conditions expérimentales pour l'élaboration des couches Ni-Mo-W.	55
Tableau IV.1	Paramètres et leurs niveaux expérimentaux.	78
Tableau IV.2	Résultats expérimentaux pour les mesures de la microdureté et son rapport S/N.	79
Tableau IV.3	Valeurs moyennes pour les rapports signal/bruit.	79
Tableau IV.4	Résultats de l'ANOVA pour le rapport S/N.	81
Tableau IV.5	Résultats des tests de confirmation pour le rapport S/N avec les paramètres de processus initiaux et optimaux.	84
Tableau V.1	Conditions opératoires et compositions des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W.(Influence de pH)	92
Tableau V.2	Composition chimique des couches minces Ni-Mo-W.	95
Tableau V.3	Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenues à différents pH.	98
Tableau V.4	Paramètres d'ajustement SIE des couches Ni-Mo-W.	100
Tableau V.5	Conditions opératoires et composition des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W (Influence du pH-[WO ₄ ²⁻])	102
Tableau V.6	Composition chimique des couches de Ni-Mo-W déposées	103
Tableau V.7	Paramètres de réseau et la taille des cristallites des couches Ni-Mo-W obtenues à pH 4.	109
Tableau V.8	Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenus à pH = 4.	112

Listes des figures

Tableau V.9	Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenus à pH = 7.5.	112
Tableau V.10	Conditions opératoires et compositions des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W. (Influence de $[WO_4^{2-}]$)	115
Tableau V.11	Composition chimique des couches de Ni-Mo-W déposées.	116
Tableau V.12	Taille des cristallites des couches Ni-Mo-W obtenues à T=25 et 45°C.	119

Nomenclature

CVD	: Chemical Vapor D eposition
PVD	: P hysical Vapor D eposition
ΔH	: Enthalpie de formation (Kj/mol)
ΔG	: Energie libre (Kj/mol)
T	: Température (°C)
ΔS	: Changement d'entropie
Z	: Nombre de moles d'électrons transférés
F	: Constante de Faraday (F= 96485,3365 C/mol)
U_{rev}	: La tension réversible (V)
P	: La pression dominante (Pa).
U_{tn}	: La tension thermoneutre (V)
$E_{réversible}$: La tension réversible pour la réaction de dissociation de l'eau
ΔG	: Energie libre de la réaction d'électrolyse de l'eau. ($\Delta G^\circ = +237.22 \text{ kJ mol}^{-1}$)
n	: Nombre d'électrons échangés lors de la réaction
$E_{thermoneutre}$: Tension thermo-neutre (V)
ΔH	: Enthalpie de la réaction d'électrolyse ($\Delta H^\circ = +285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$).
(SOE)	: Electrolyse des oxydes solides
(PEM)	: Electrolyseur à membrane échangeuse de proton
RDH	: Réaction de dégagement d'hydrogène
M	: Métal à la surface d'une électrode
MH_{ads}	: Hydrogène adsorbé à la surface du métal
k_i, k_{i-1}	: Constantes des vitesses de réaction aller et retour
Θ	: Taux de recouvrement en hydrogène absorbé à la surface de l'électrode
η	: Différence de potentiels (surtension) (V)
β	: Coefficient de symétrie
R	: Constante des gaz parfaits (R= 8.314 J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)

Nomenclature

E_0	: Potentiel standard (V)
$[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+}
$[M]$: Concentration du métal, par convention
E_d	: Potentiel de l'électrode (V)
D	: Densité de courant (mA/cm^2)
j_0	: Densité de courant d'échange (mA/cm^2)
a	: Coefficient de transfert de charge
ϕ	: Energie de surface
e	: Charge élémentaire
N	: Nombre d'atomes transférés
2D	: Bidimensionnelle
3D	: Tridimensionnelle
N_0	: Densité des sites actifs
$N(t)$: La densité des nucléides en fonction du temps
A_N	: Constante de la vitesse de nucléation
I	: Intensité du courant
S	: Surface
CFC	: Cubique à Faces Centrées
T_f	: Température de fusion
HCP	: Hexagonale compacte
Ni	: Nickel
Mo	: Molybdène
W	: Tungstène
MEMS	: Micros systèmes électromécaniques
Asn	: Asparagine
ECS	: Electrode au calomel saturée
ENH	: Electrode à dihydrogène dite normale

Nomenclature

MEB	: Microscope électronique à balayage
EDX	: Spectroscopie à dispersion d'énergie
DRX	: Diffraction des rayons X
IRTF	: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
ω	: La pulsation
f	: La fréquence
$Z(\omega)$: L'impédance
$ Z $: Module de l'impédance
φ	: Déphasage
Z_r	: Partie réelle de l'impédance
Z_j	: Partie imaginaire de l'impédance
R_s	: Résistance de l'électrolyte
R_{ct}	: Résistance de transfert de charge
C_d	: Capacité
Y	: Fonction réponse
x_i	: Variables
S/N	: Rapport signal-bruit
OA	: Orthogonal Approach
ANOVA	: Analyse de la variance
R^2	: Coefficient de détermination de la régression
$R^2_{ajusté}$: Coefficient de détermination ajusté
P-value	: valeur de la probabilité
F- value	: Propriété statistique test-F
Cont %	: Contribution en pourcentage
Ddl	: Les degré de liberté

Nomenclature

SCE : La somme des carrés des écarts

SCM : La somme des carrés moyenne

PVP : Polyvinylepyrrolidone

Résumé

Le présent travail de thèse porte sur l'étude des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W préparées par électrodéposition sur un substrat en Cu, à partir d'un bain de citrate de sodium. La première partie de ce travail est destinée à l'étude de l'influence des paramètres d'électrodéposition : la densité de courant, le rapport molaire Mo/Ni et la concentration du PVP, sur la microdureté des couches minces Ni-Mo en utilisant la méthode de Taguchi. Les résultats obtenus ont montré que la combinaison optimale pour une meilleure microdureté est A3B1C3. L'analyse chimique, par EDX, révèle la présence des atomes de Mo et de Ni dans les dépôts. L'analyse morphologique par MEB montre la formation de particules de forme sphérique. L'analyse par DRX des couches Ni-Mo déposées montre la formation d'une solution solide Ni(Mo) et la phase Ni₄Mo.

La seconde partie a été dédiée à l'étude de l'influence de la variation du pH de la solution, l'effet de la concentration de WO₄²⁻ ainsi que l'influence simultanée pH-[WO₄²⁻]. L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W obtenues en utilisant des solutions à différentes valeurs du pH (5.5, 6.5, 7.5) confirme la présence des atomes de Ni, de Mo et de W dans les dépôts. Les micrographies obtenues par MEB montrent que les particules sont de forme sphérique et que la surface des dépôts est compacte et change d'un aspect lisse à un aspect rugueux avec l'augmentation de la valeur du pH. Les résultats de la DRX montrent que toutes les couches Ni-Mo-W déposées présentent une structure amorphe. Les tests électrochimiques révèlent que la couche obtenue à pH=7.5 possède une meilleure activité catalytique pour la RDH.

L'analyse EDX des couches Ni-Mo-W obtenues en variant simultanément le pH et la concentration des ions W [WO₄²⁻] montre que le Ni est l'élément majoritaire dans tous les dépôts et que les teneurs en Mo et en W dépendent de la valeur du pH et de la concentration des ions W [WO₄²⁻]. Les résultats de la DRX révèlent la formation d'une solution solide Ni (Mo, W) de structure CFC nanocristalline à pH = 4 et une structure amorphe à pH=7.5. Les dépôts préparés à pH = 4 ont une morphologie en forme d'aiguilles tandis qu'à pH = 7,5 on observe une surface régulière et poreuse. Les résultats de la chronopotentiométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la composition spécifique Ni_{55.7}Mo₂₁W₈ présente la meilleure activité électrochimique pour la RDH. L'analyse EDX des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations en ions tungstène [WO₄²⁻] a confirmé la réduction électrochimique des ions de Ni, Mo et W. Les résultats de la DRX montrent la

Résumé

formation d'une solution solide nanocristalline Ni(Mo,W) de structure CFC. L'analyse par MEB montre que la surface des couches Ni-Mo-W possède des particules de forme sphérique avec une épaisseur de l'ordre de 4 μm .

Mots clés :Ni-Mo, Electrocatalyseurs Ni-Mo-W, structure, morphologie, réaction de dégagement d'hydrogène, chronopotentiométrie, SIE.

Abstract

The present work focuses on the synthesis of Ni-Mo and Ni-Mo-W layers by electrodeposition on a Cu substrate, from a sodium citrate bath. The first part is intended to study the influence of electrodeposition parameters (current density, Mo / Ni molar ratio and [PVP]) using Taguchi's method on the microhardness of Ni-Mo layers. The obtained results show that the optimal combination for a better microhardness is A3B1C3. The chemical analysis, by EDX, reveals the presence of Mo and Ni atoms in the deposits with a spherical morphology. The XRD analysis results show the formation of Ni (Mo) solid solution and the Ni₄Mo phase in the deposited Ni-Mo layers.

The second part was devoted to the influence of changing the pH of the solution, the effect of WO₄²⁻ concentration as well as the simultaneous influence of the pH and the concentration of WO₄²⁻ ions. Chemical analysis of Ni-Mo-W layers obtained at different pH values (5.5, 6.5, 7.5) confirms the presence of Ni, Mo and W atoms in the deposits. The deposits have a spherical-like morphology and a compact surface which changes from a smooth to a rough appearance as the pH increases. The XRD results shows that all the deposited Ni-Mo-W layers have an amorphous structure. Electrochemical tests reveal that the layer obtained at pH = 7.5 exhibits better catalytic activity for (HER). The EDX analysis of the Ni-Mo-W layers obtained as a function of the simultaneous variation of pH-[WO₄²⁻] shows that Ni is the major element in all the deposits and the Mo and W contents are both [WO₄²⁻] and pH dependent. XRD results reveal the formation of a nanocrystalline FCC-Ni(Mo,W) solid solution at pH = 4 and an amorphous structure at pH=7.5. The deposits prepared at pH = 4 have homogeneous surface with a needle-like morphology while at pH = 7.5 a uniform and regular porous structure is observed. Chronopotentiometry and SIE results show that the specific composition Ni_{55.7}Mo₂₁W₈ presents the best electrochemical activity for HER. EDX analysis of Ni-Mo-W layers obtained at different concentrations of WO₄²⁻ confirmed the electrochemical reduction of Ni, Mo and W ions. XRD results show the formation of a nanocrystalline FCC-Ni(Mo, W) solid solution in the deposits. SEM analysis shows that the Ni-Mo-W layers have a needle-shaped morphology with a thickness of about 4 μm.

Keywords: Ni-Mo, Electrocatalyst, Ni-Mo-W, structure, morphology, hydrogen evolution reaction (HER), chronopotentiometry, EIS.

ملخص:

يتركز العمل المقدم في هذه الأطروحة على دراسة طبقات Ni-Mo و Ni-Mo-W المحضرة بواسطة الترسيب الكهربائي على ركيزة النحاس (Cu) باستعمال محلول سترات الصوديوم. يهدف الجزء الأول من الأطروحة، إلى دراسة تأثير معلمات عملية الترسيب الكهربائي (كثافة التيار، النسبة المولية Mo/Ni، التركيز المولي [PVP]) باستخدام طريقة Taguchi على الصلابة الدقيقة للطبقات الرفيعة Ni-Mo. أظهرت النتائج أن أفضل تركيبة مختارة لأفضل صلابة هي A3B1C3. يكشف التحليل الكيميائي بواسطة EDX عن وجود ذرات Ni و Mo في الترسيب الذي يحتوي على شكل كروي يُظهر تحليل DRX تشكل المحلول الصلب Ni (Mo) وعن وجود Ni4Mo في طبقات Ni-Mo المترسبة.

خصص الجزء الثاني من هذا العمل لدراسة تأثير pH المحلول، وتأثير تركيز WO_4^{2-} وكذلك التأثير المتزامن من pH - $[WO_4^{2-}]$. يؤكد التحليل الكيميائي لطبقات Ni-Mo-W التي تم الحصول عليها عند قيم pH مختلفة عن وجود ذرات Ni و Mo في الرواسب. وبالتالي فإن الرواسب لها مورفولوجيا كروية الشكل وسطح مضغوط يتغير من المظهر الأملس إلى المظهر الخشن مع زيادة الرقم الهيدروجيني pH. تُظهر نتائج الأشعة السينية أن جميع طبقات Ni-Mo-W المترسبة لها بنية غير متبلورة. تكشف النتائج الكهروكيميائية أن الطبقة التي تم الحصول عليها عند درجة الحموضة 7.5 تظهر نشاط تحفيزيا أفضل لـ (RDH). يوضح تحليل EDX لطبقات Ni-Mo-W التي تم الحصول عليها من خلال التغيير المتزامن pH - $[WO_4^{2-}]$ أن Ni هو العنصر الرئيسي في جميعا لرواسب وأن محتويات Mo و W تعتمد على تركيز $[WO_4^{2-}]$ ودرجة الحموضة pH. تكشف نتائج DRX عن تكوين محلول نانوبلوري صلب Ni(Mo, W)-CFC عند الرقم الهيدروجيني pH = 4 وبنية غير متبلورة عند درجة الحموضة pH = 7.5. تحتوي الرواسب المحضرة عند درجة الحموضة pH = 4 على مورفولوجيا بشكل إبرة بينما عند درجة الحموضة pH = 7.5 لوحظ وجود بنية مسامية ومنتظمة. أظهر القياس الجهد الزمني و SIE أن التركيبة المحددة $Ni_{55.7}Mo_{21}W_8$ تعرض أفضل نشاط كهروكيميائي لـ RDH. أكد تحليل EDX لطبقات Ni-Mo-W التي تم الحصول عليها من خلال تركيز مختلف لـ $[WO_4^{2-}]$ الاختزال الكهروكيميائي لأيونات Ni و Mo و W. بينما تُظهر نتائج DRX تكوين البلورات النانوية للمحلول الصلب Ni(Mo, W)-CFC في الرواسب. يُظهر تحليل MEB أن طبقات Ni-Mo-W لها مورفولوجيا على شكل إبرة بسلك حوالي 4 ميكرومتر.

كلمات مفتاحية: Ni-Mo، المحلل الكهربائي، بنية، مورفولوجيا، Ni-Mo-W، قياس الجهد الزمني، تفاعل تطور الهيدروجين RDH، SIE

Introduction générale

L'un des problèmes majeurs auquel le monde fait face aujourd'hui est celui des énergies renouvelables et leurs relations avec l'environnement. En effet, environ 80 % de la production mondiale en énergie primaire est basée sur des combustibles fossiles dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies. Des efforts considérables ont été consentis pour l'étude de l'hydrogène (H_2) en tant que vecteur d'une énergie propre, durable et sans pollution [Lasia, et al 2010, Chu, et al 2012]. Le cycle utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution est une alternative attractive qui suscite de nombreuses études [Caroline, 2014].

La quasi-totalité de l'hydrogène est actuellement obtenue par reformage ou gazéification des hydrocarbures. Toutefois, l'électrolyse de l'eau peut être considérée comme une alternative particulièrement intéressante pour la production de H_2 pur à partir d'une source d'énergie renouvelable par électrolyse de l'eau [Vincent, et al 2018, Hu, et al 2019]. Une variété de matériaux à base des métaux nobles ont été utilisés comme électrocatalyseurs pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau mais leur coût élevé limite leurs applications à grande échelle [Chao, et al 2019, Marković, et al 2001]. Par conséquent, un intérêt croissant est porté au développement de nouveaux matériaux qui servent d'électrodes cathodiques à faible coût avec une surface active élevée, une bonne résistance à la corrosion, une excellente activité électrocatalytique et une grande production du gaz H_2 [Chen, et al 2017, Kundu, et al 2013].

À cet égard, les revêtements à base de Ni ont été largement étudiés comme alternative potentielle aux métaux nobles pour une production durable de H_2 à grande échelle et à partir de l'eau. Les revêtements à base de Ni alliés aux métaux réfractaires, y compris le Mo et le W présentent des propriétés fonctionnelles exceptionnelles telles qu'une résistance élevée à la corrosion et une bonne activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) [Navarro-Flores, 2005, Sato, et al 2002, Popczyk, et al 2020, Yu, et al 2017]. Il est bien reconnu qu'en solution aqueuse, les ions Mo et W ne peuvent pas être déposés seuls, mais ils peuvent être complètement réduits en présence des éléments du groupe Fe (Fe, Co, Ni). Ainsi, le dépôt des alliages Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mo-W se fait par un mécanisme complexe classé comme un processus de co-déposition induite [Sun, et al 201, Safizadeh, et al 2015]. Plusieurs conditions opératoires (pH, densité de courant, composition du bain) ont été

largement étudiées pour ajuster les propriétés des films déposés à base de Ni pour des applications à la RDH [Jesmani, et 2019, Cesiulis, et al 2003, Tasić, et al 2013]. En effet, selon les paramètres d'électrodéposition et des teneurs en Mo et en W dans les dépôts, une structure amorphe ou cristalline a été observée [Abuin et al 2019, Yari et al 2013, Younes et al 2001].

Il a été également rapporté que l'augmentation de la concentration en ions molybdate dans le bain et la densité de courant, conduisent à une augmentation de la teneur en Mo dans les dépôts Ni-Mo qui influe fortement sur le procédé de la RDH [Mech et al 2013, Kubisztala, et al 2006]. Ainsi, le dépôt avec 28.5 à. % Mo présente une meilleure activité catalytique pour la RDH que celle du Ni pur [Mech et al 2013]. De plus, l'activité catalytique pour la RDH des électrodes Ni-W électrodéposées dépend fortement des conditions de déposition telles que le rapport molaire Ni/W, la densité de courant et le pH. Compte tenu des propriétés catalytiques supérieures des alliages binaires Ni-Mo et Ni-W pour la RDH, les alliages ternaires Ni-Mo-W peuvent être considérés comme d'excellents candidats et constituent des cathodes électroactives pour la RDH [Jinping et al 2015, Allam et al 2018]. Afin d'améliorer les propriétés des catalyseurs Ni-Mo-W et d'augmenter le spectre de leur applicabilité, la compréhension des effets des conditions de déposition sur la formation des électrocatalyseurs et de leurs propriétés catalytiques est absolument nécessaire.

L'objectif de cette thèse vise à mieux comprendre les mécanismes de formation des couches minces binaires Ni-Mo et ternaires Ni- Mo-W et de mettre l'accent sur leur comportement vis-à-vis de la RDH. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par électrodéposition des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W sur un substrat en Cu et d'étudier l'influence des différents paramètres opératoires tel que le pH de la solution et la concentration des ions WO_4^{2-} dans le bain sur le dépôt des espèces Ni, Mo et W. Une attention particulière est portée aux effets de la composition chimique, la structure cristalline des dépôts Ni-Mo-W et la morphologie de la surface sur leur activité catalytique vis-à-vis de la RDH en un milieu alcalin.

La thèse est composée de Cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous passons en revue les notions générales sur les couches minces et les nanomatériaux ainsi que leurs différentes propriétés. Un état de l'art sur l'électrolyse de l'eau, la réaction de dégagement d'hydrogène ainsi que les différents procédés utilisés pour la production de l'hydrogène est présenté.

Le second chapitre est consacré à une présentation détaillée des principes fondamentaux de la méthode d'électrodéposition, les effets des différents paramètres de synthèse ainsi que les travaux antérieurs réalisés sur les systèmes Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mo-W.

Une description générale des différents dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette étude pour l'élaboration des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W sous différentes conditions ainsi que les aspects fondamentaux des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont mentionnés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la mise en œuvre des plans d'expériences ainsi que les démarches méthodologiques de la planification expérimentale. L'influence des différents facteurs de l'électrodéposition sur la microdureté des couches minces Ni-Mo est discutée. Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB, l'analyse chimique par EDX et l'analyse structurale par DRX sont également exposés.

Le cinquième chapitre fait l'objet de l'étude de l'effet de la variation du pH, de la concentration des ions WO_4^{2-} ainsi que l'influence simultanée du pH de la solution et de la concentration en ions WO_4^{2-} sur la morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches Ni-Mo-W électrodéposées et aussi leurs propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Les différents résultats de l'analyse chimique et morphologique déterminés par EDX et MEB, de l'étude structurale et microstructurale des dépôts obtenus à travers l'analyse des diagrammes de DRX ainsi que les propriétés catalytiques pour la RDH déterminés par SIE sont présentées et discutées.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives que suggère cette étude.

Chapitre I

Approche Bibliographique

Ce chapitre est constitué de deux grandes parties, la première est consacrée à des notions de base sur les nanomatériaux et les couches minces. La seconde partie concerne l'électrolyse de l'eau, la réaction de dégagement d'hydrogène et les différents procédés utilisés pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau.

I.1 Nanomatériaux

I.1.1 Définitions

Les nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels la principale dimension de la microstructure est inférieure à 100 nm. Les matériaux nanostructurés peuvent être considérés comme un assemblage de nano-objets plus ou moins compacts (agrégats et/ou agglomérats). Suivant la dimensionnalité du caractère nanostructuré, les nanomatériaux peuvent se présenter sous des formes différentes : nanoparticules, films minces, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins etc. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes. Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains ce qui implique un changement considérable des propriétés liées à leur taille et leur structure.

I.1.2 Propriétés des nanomatériaux

L'étude des propriétés des nanomatériaux, présente un grand intérêt puisqu'elles diffèrent significativement de celles des matériaux à l'échelle macroscopique. En effet, les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm, sont dans un état intermédiaire entre celui du solide et celui de la molécule, possèdent des propriétés physico chimiques particulières [Ider, 2018].

I.1.2.1 Propriétés mécaniques

Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelles. Ceci est lié à la forte densité des atomes dans les joints de grains qui permet au matériau de résister à la déformation plastique, d'améliorer la dureté, l'élongation, la superélasticité et la résistance à l'usure. Ainsi, il a été prouvé que l'ajout de 2% (en volume) de nanotubes de carbone multiparois au composite Al-2024 entraîne une amélioration de sa résistance à la compression de 78 % par rapport à l'alliage conventionnel [Jafar et al 2012]. De plus, lorsque la taille des grains diminuent tout en restant supérieure à 10 nm, une augmentation de la dureté est observée car la déformation plastique est gouvernée par la formation et le mouvement des dislocations dans les grains [Swygenhoven, et al 2001]. Aussi, les céramiques nanostructurées sont beaucoup plus malléables que les céramiques classiques qui sont souvent très fragiles et cassantes. En effet,

lorsqu'une fracture se forme dans un bloque solide de céramique, les atomes proches de la fracture se déplacent et se réarrangent pour la combler. Plus les grains sont fins, plus le mécanisme de réparation s'opère facilement et rapidement [Ait Ahcen, 2007].

I.1.2.2 Propriétés électrochimiques

Les matériaux nanostructurés présentent une forte densité de défauts, ce qui peut modifier les propriétés électrochimiques par rapport à celles d'un matériau massif. La résistance à la corrosion est une grandeur importante pour identifier les propriétés électrochimiques d'un composant car elle dépend de la nature du matériau et du milieu d'étude. Roy et al ont préparé des dépôts de Ni nanostructuré par électrodéposition dans un milieu acide et ils ont constaté une augmentation remarquable de la résistance à la corrosion des dépôts [Roy et al 2008]. Il a été aussi rapporté que le taux de corrosion du Nickel à gros grains (61 μm) est quatre fois supérieur à celui du nickel nanocristallin (8–28 nm) [Mishra et al 2004]. L'addition de 2,47 wt. % de nanoparticules de SiO_2 à l'alliage Ni– 4.62 wt. % P résulte en une augmentation du potentiel de corrosion de – 0.40 V à – 0.29 V [Sadreddini et al 2015].

I.2 Couches minces

I.2.1 Définition

Les matériaux élaborés sous forme de couches nanométriques ont connu un grand succès au cours des dernières décennies. Les couches minces ont une structure planaire dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. C'est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau que l'on appelle substrat. Comme celui-ci possède des caractéristiques physico-chimiques spécifiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat et la méthode de dépôt.

I.2.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe une grande variété de procédés de dépôt des couches minces qui proviennent de processus purement physiques ou purement chimiques (**figure I.1**). Le point commun entre ces processus c'est que la matière déposée est physiquement déplacée sur ou vers le substrat. En d'autres termes, il n'y a pas de réaction chimique qui forme le matériau sur le substrat. Parmi les méthodes de dépôts qui se produisent à cause d'une transformation physique, nous citons :

- Dépôt physique en phase vapeur (**Physical Vapor Deposition** ou **PVD**)

Il existe d'autres procédés qui exploitent la création de la matière solide à partir de réactions chimiques dans des milieux gazeux et / ou liquides ou avec le matériau du substrat. Pour les dépôts qui se produisent en raison d'une réaction chimique, nous citons :

- Dépôt chimique en phase vapeur (**Chemical Vapor Deposition** ou **CVD**)

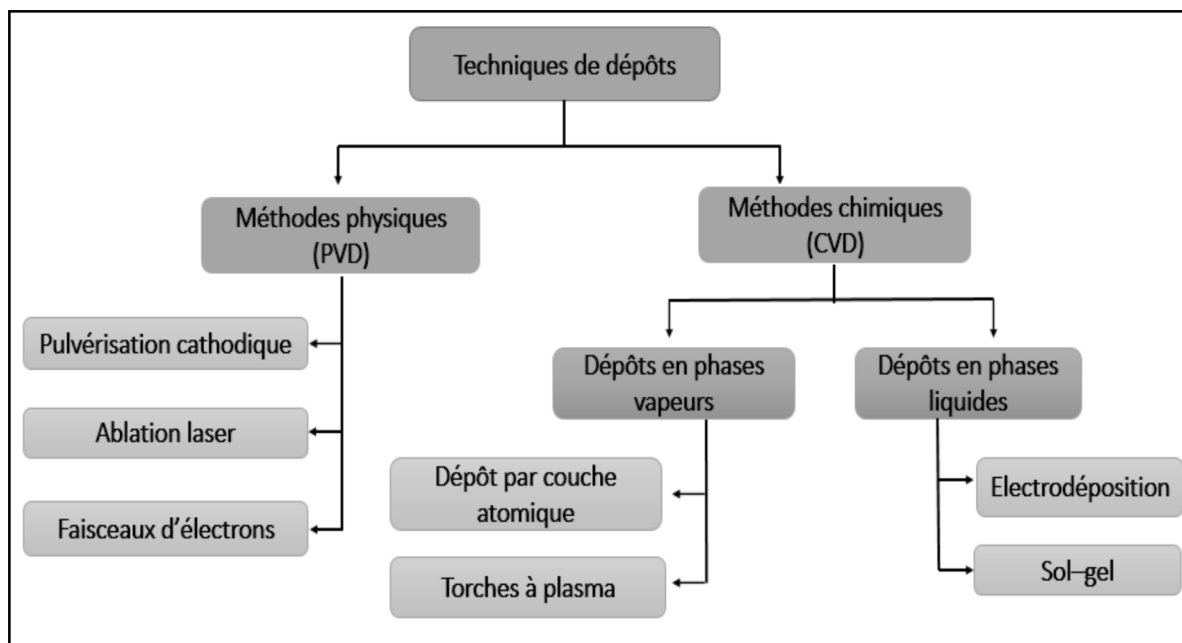


Figure I.1 : Techniques d'élaboration des matériaux sous forme de couches minces.

I.2.3 Domaines d'applications des couches minces

Les couches minces font l'objet de nombreuses applications dans des domaines variés, tels que les couches conductrices métalliques dans le domaine électrique, les couches abrasives ou résistantes à l'usure dans le domaine mécanique, les couches protectrices dans le domaine de la chimie et les multicouches dans le domaine optique, etc.

I.2.3.1 Revêtements métalliques

Les revêtements durs présentent un intérêt particulier car ils constituent une catégorie de revêtements protecteurs contre l'usure et la corrosion. Ils sont largement utilisés à l'échelle industrielle pour améliorer la durée de vie des outils de coupes. Les deux plus importants types de revêtements nanostructurés sont illustrés sur **la figure I.2** :

✓ *Les multicouches*

Elles sont constituées d'un empilement périodique de bicouches A/B d'épaisseurs nanométriques tels que les multicouches de nitrure/ nitrure, soit métal/nitrure.

✓ *Les nano composites*

Ils sont formés de deux phases, l'une nanocristalline et l'autre le plus souvent amorphe. Cette nouvelle classe de matériaux présente des valeurs de dureté très élevées. Ces nouvelles propriétés mécaniques sont principalement la conséquence d'un effet de réduction de la dimension dans la répartition des phases [Sahraoui, 2011].

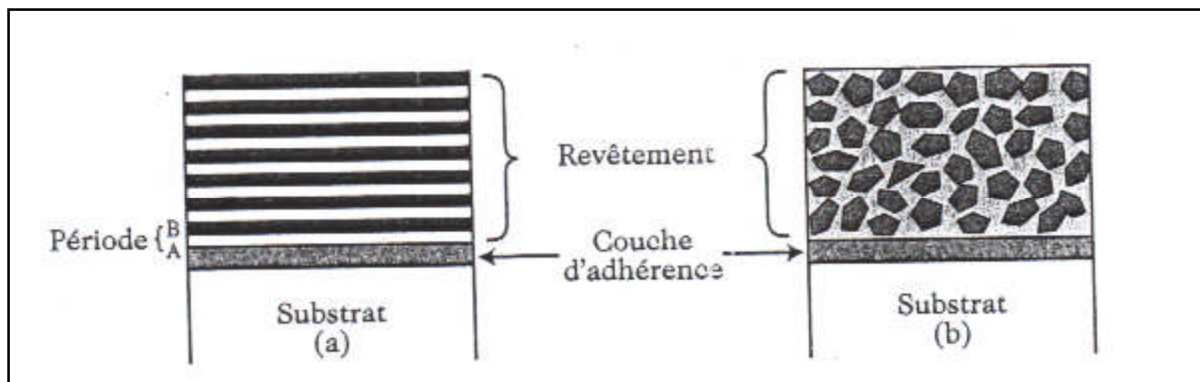


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure des deux principaux types de revêtements nanostructurés. (a) multicouches (b) nanocomposite formé de petits grains cristallisés dispersés dans une matrice amorphe

I.2.3.2 Domaines électronique et électromagnétique

✓ *Condensateurs céramiques multicouches*

Ils sont les plus utilisés dans tous les circuits électroniques (télévision, radio, téléphonie, automobile, avionique, spatial, etc...). Les principaux avantages sont leur faible coût et leur assez bonne inertie chimique.

✓ *Les piles et les accumulateurs*

Les accumulateurs se distinguent des piles par le fait qu'ils sont électriquement rechargeables. Leur domaine d'applications est en pleine expansion, comme les batteries pour téléphones portables, les plus courantes sont les batteries au plomb qui assurent le rôle de source d'énergie auxiliaire des véhicules automobiles permettant entre autres, leur mise en route.

✓ *Enregistrement magnétique*

Le disque dur est un élément important de tout ordinateurs, il stocke les informations nécessaires, c'est un système complexe qui utilise des matériaux magnétiques nanostructurés de types divers.

I.2.3.3 Domaine optique

✓ *Les nanophores*

Les matériaux luminescents (phosphors en anglais, luminophores en français) présentent un intérêt industriel grâce à la réalisation de poudre de composition luminescente sous une forme submicronique et nanométrique. Ils sont généralement utilisés dans les applications liées à l'éclairage.

I.3 Production de l'hydrogène

Face aux doubles contraintes économiques et environnementales liées à la croissance des demandes en énergie, à l'épuisement des ressources de carburants fossiles et aux changements climatiques, il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergies durables ayant moins d'impact sur l'environnement. Les problèmes de pollution et de réchauffement climatique causés par la combustion de combustibles fossiles ont également accéléré notre besoin d'énergie propre et renouvelable. Cependant, les intermittences temporelles et spatiales des ressources énergétiques renouvelables actuelles (par exemple solaire, éolienne et géothermique) conduisent à de faibles rendements énergétiques et limitent ainsi leurs applications quotidiennes [Gong et al 2015, Lewis et al 2006]. La conversion de ces ressources énergétiques en combustibles chimiques pouvant être stockés et transportés est une solution prospective. L'hydrogène en tant que vecteur d'énergie propre pour l'avenir a attiré d'intenses intérêts mondiaux en raison de ses propriétés uniques. L'hydrogène est un

carburant propre qui est presque exempt d'émissions de CO₂, de gaz acides et d'autres polluants car le seul produit de son utilisation est la vapeur d'eau. De plus, l'hydrogène peut être produit n'importe où et à partir d'une grande variété de ressources, y compris les énergies renouvelables, l'énergie nucléaire et les combustibles fossiles [Hongqiang, 2009]. L'hydrogène est l'un des combustibles les plus prometteurs en raison de sa densité d'énergie gravimétrique élevée, de son abondance relativement élevée et de son émission nulle pendant la consommation [Gong et al 2015].

Plusieurs techniques existent pour la production de l'hydrogène. Certaines de ces techniques sont arrivées à maturité de production commerciale, d'autres sont encore à l'échelle expérimentale. Aujourd'hui, l'hydrogène est produit principalement par le reformage à la vapeur du gaz naturel (vaporeformage) [Balat et al 2009, Konieczny et al 2008]. Un processus qui convertit le gaz naturel avec de l'eau en monoxyde de carbone et en hydrogène, mais la faible efficacité énergétique du processus de conversion et la présence de résidus contenant du carbone entraînent un coût élevé et une faible pureté de l'hydrogène produit respectivement [Gong et al 2015].

Le problème fondamental pour la production d'hydrogène réside dans le développement de technologies alternatives à celles basées sur les combustibles fossiles. Ce problème peut être confronté à l'utilisation des ressources renouvelables alternatives et des méthodes de production connexes. L'électrolyse de l'eau doit devenir la plus importante technologie de production d'hydrogène puisque c'est un mode de production propre qui se fait sans émission de carbone lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable, et qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée [Caroline, 2014].

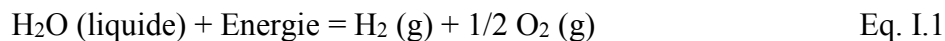
I.3.1 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène présente de nombreux avantages, car c'est un processus simple sans aucune pollution permettant la production de l'hydrogène de grande pureté. Cependant, l'électrolyse de l'eau n'est utilisée que dans des cas particuliers nécessitant de l'hydrogène de haute pureté. Cette technologie est considérée comme le complément mais pas l'alternative aux sources d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène au cours des dernières décennies. De plus, l'efficacité de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est très faible pour être économiquement compétitive en raison de la consommation d'énergie élevée et du faible taux de dégagement d'hydrogène. Par

conséquent, afin d'augmenter l'efficacité et de réduire la consommation d'énergie, de nombreux travaux ont été consacrés au développement d'électrocatalyseurs à faible coût et à faible consommation d'énergie [Kumar et al 2019].

I.3.1.1 Principe

L'électrolyse de l'eau est basée sur une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, selon l'équation 1, par application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique.



Le noyau d'une unité d'électrolyse est une cellule électrochimique (**figure I.3**) qui est remplie d'eau pure et deux électrodes connectées à une alimentation externe. À une certaine tension entre les deux électrodes, appelée tension critique, les électrodes commencent à produire de l'hydrogène gazeux au niveau de l'électrode polarisée négativement et de l'oxygène gazeux au niveau de l'électrode polarisée positivement.

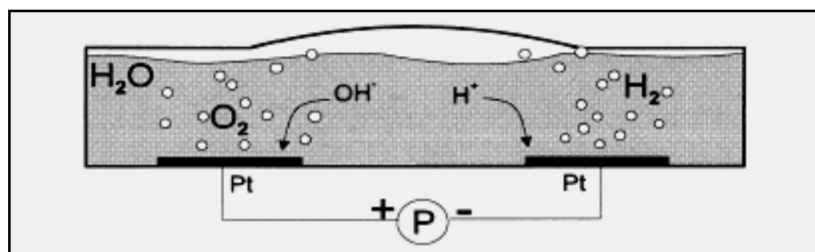


Figure I.3 : Schéma d'une cellule électrochimique

À la température ambiante, la division de l'eau est très faible, environ 10^{-7} moles / litre car l'eau pure est de très faible conductivité. Par conséquent, un acide ou une base est utilisé pour améliorer sa conductivité. En pratique, deux procédés principaux peuvent être utilisés : (i) le procédé alcalin où l'électrolyte est de la potasse KOH, (ii) le procédé acide où l'électrolyte est de l'acide sulfurique H_2SO_4 .

I.3.1.2 Aspects thermodynamiques

La réaction chimique globale de l'électrolyse de l'eau sans les valeurs d'énergie thermodynamique requises peut être écrite comme suit :



Dans l'électrolyse de l'eau, l'énergie électrique et thermique est convertie en énergie chimique, qui est stockée dans l'hydrogène. L'énergie requise pour que la réaction décrite par l'équation (1.2) se produise est l'enthalpie de formation d'eau ΔH . Seule l'énergie libre de cette réaction, ΔG , doit être fournie aux électrodes sous forme d'énergie électrique. Le reste est l'énergie thermique, qui est le produit de la température du processus, T , et du changement d'entropie ΔS . Le changement d'enthalpie peut être exprimé comme :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = zF \left[T \left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial T} \right) p - U_{rev} \right] \quad \text{Eq. I.3}$$

Où :

- z : Le nombre de moles d'électrons transférés dans la réaction, (pour l'hydrogène, $z = 2$)
- F : La constante de Faraday ($F = 96485,3365 \text{ C/mol}$),
- U_{rev} : La tension réversible
- p : La pression dominante (Pa).

Le travail électrique effectué par une cellule électrolytique est égal au changement d'énergie libre qui se produit (à température et pression constantes et force électromotrice positive)

$$\Delta G = -zFU_{rev} \quad \text{Eq. I.4}$$

Sans énergie thermique- génération ou absorption de chaleur - la tension minimale requise pour la décomposition de l'eau est la tension thermoneutre, U_{tn} . A partir de ces données, trois cas peuvent être distingués pour la tension de la cellule d'électrolyse de l'eau (U) :

- $U < E_{réversible}$; la réaction n'a pas lieu.
- $E_{réversible} < U < E_{thermoneutre}$; un apport d'énergie est nécessaire.
- $E_{thermoneutre} < U$; la réaction crée de la chaleur.

a) Tension réversible

Elle représente la tension réversible pour la réaction de dissociation de l'eau. Elle est obtenue à partir de l'énergie libre, ΔG , et correspond uniquement à la demande en énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau (tension minimale thermodynamique). Cette tension est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{réversible}} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad \text{Eq. I.5}$$

$E_{\text{réversible}}$: Tension réversible (V)

ΔG° : Energie libre de la réaction d'électrolyse. ($\Delta G^\circ = +237.22 \text{ kJ mol}^{-1}$)

F : Constante de Faraday.

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Sous les conditions standard de température et de pression ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), la tension de cellule réversible calculée est : $E_{\text{rev}} = 1.23 \text{ V}$.

b) Tension thermo-neutre

La tension thermo-neutre représente la totalité de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Elle est obtenue à partir de l'enthalpie de la réaction, ΔH , et correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur, cette tension est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{thermoneutre}} = \frac{\Delta H^\circ}{nF} \quad \text{Eq. I.6}$$

$E_{\text{thermoneutre}}$: Tension thermo-neutre

ΔH° : Enthalpie de la réaction d'électrolyse ($\Delta H^\circ = +285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$).

F : Constante de Faraday.

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction

Sous les conditions standard de température et de pression ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), la tensions thermoneutre calculée est $E_{\text{thermoneutre}} = 1,48 \text{ V}$ ($\Delta H = 285.84 \text{ kJ/mol}$).

L'effet idéalisé de la température sur les tensions des cellules est illustré sur la **figure I.4** [Koponen,2015].

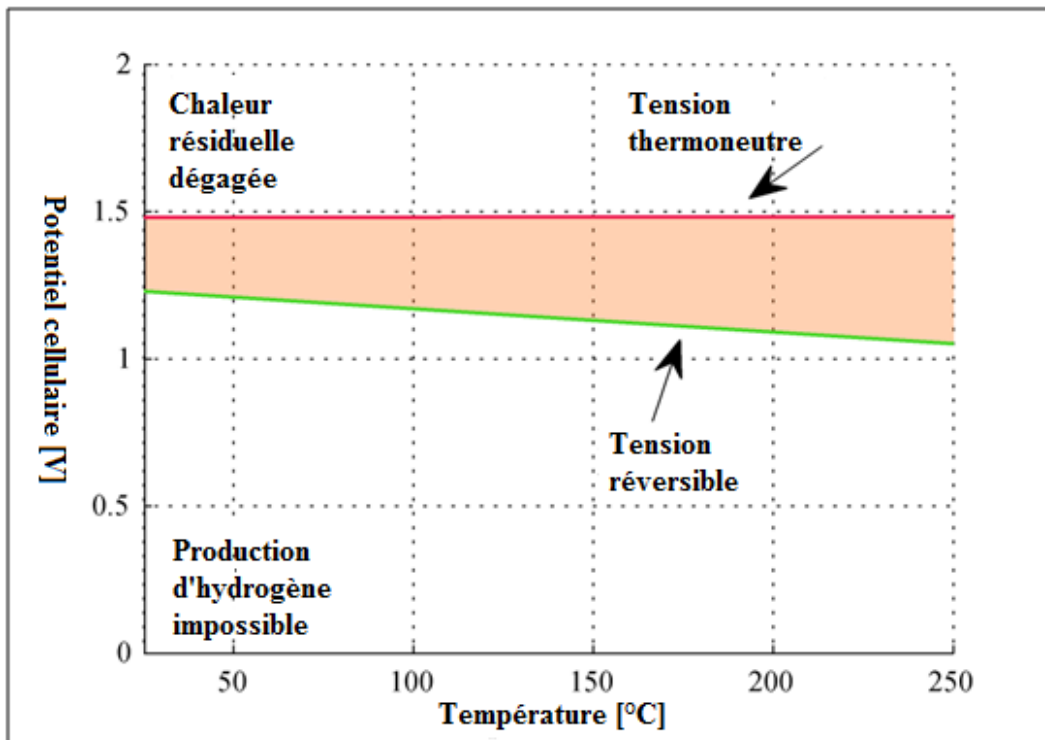


Figure I.4 : Potentiel de cellule pour une production d'hydrogène électrolytique idéale en fonction de la température. La ligne verte représente la tension réversible de cellule U_{rev} et la ligne rouge correspond à la tension thermoneutre U_{tn} [Koponen, 2015].

À mesure que la température de l'électrolyte augmente, la tension idéale requise pour séparer les molécules d'eau diminue. Toutefois, si le potentiel de la cellule est sous la tension réversible, la génération d'hydrogène est impossible. La tension thermoneutre est la tension minimale réelle qui doit être appliquée à la cellule électrolytique ; au-dessous de cette tension l'électrolyse est endothermique, au-dessus elle est exothermique et de la chaleur perdue est produite. Cependant, si la réaction avait lieu dans la zone ombrée en orange (**figure I.4**), l'efficacité serait de 100% et la division de l'eau se produirait en absorbant la chaleur de l'environnement.

I.3.1.3 Différentes technologies d'électrolyse

a) Electrolyse alcaline

La production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau alcaline est une technologie ancienne et bien établie, c'est aussi l'une des méthodes les plus faciles, les plus simples et les plus appropriées pour la production d'hydrogène. Mais l'électrolyse de l'eau alcaline fait face à la crise de la consommation d'énergie, du coût d'installation et du coût de maintenance.

Cette technologie utilise une solution aqueuse contenant soit NaOH soit KOH avec une concentration typique de 20 à 40% en masse et des températures de fonctionnement comprises entre 343 et 363 K à une pression de 3 MPa [Mamoon et al 2015]. Le principe de l'électrolyse de l'eau alcaline est schématisé sur la **figure I.5** dans l'exemple de l'électrolyseur à disposition monopolaire. Selon le schéma, les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui a pour fonction de séparer les gaz produits. Ce dernier n'étant pas complètement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité. Ce diaphragme doit permettre uniquement la perméation de l'eau, tout en ayant une faible résistance électrique [Roza et al 1995]. Lors de son fonctionnement, deux molécules d'eau sont réduites à une molécule d'hydrogène (H_2) et deux ions hydroxyles ($2OH^-$) à la cathode. L'hydrogène s'échappe de la surface de la cathode recombinaison sous forme gazeuse et les ions hydroxyles migrent sous l'influence du champ électrique entre la cathode et l'anode à travers le diaphragme poreux jusqu'à l'anode, où ils sont déchargés vers 1/2 molécule d'oxygène ($1/2 O_2$) et une molécule d'eau (H_2O) [Zoulias et al 2004].

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites comme suit :

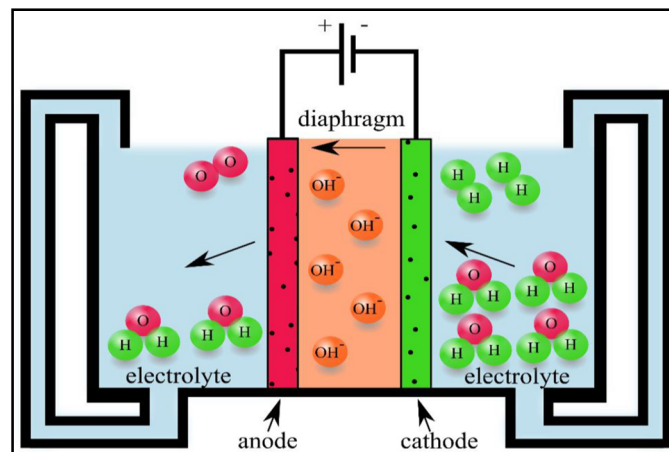
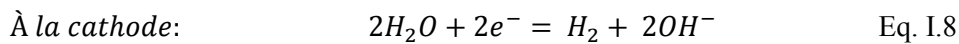
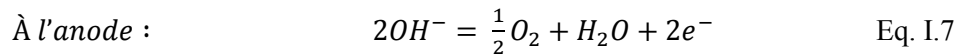
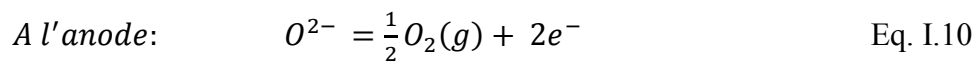
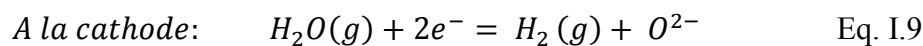


Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline.

b) Electrolyse des oxydes solides

L'électrolyse des oxydes solides (SOE) suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité dans la production d'hydrogène pur, de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et aussi en raison de son potentiel d'accroître l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Cette technique, fonctionne à haute pression et à haute température généralement de 700 à 1000°C et utilise l'eau sous forme de vapeur. Cependant, le procédé (SOE) utilise classiquement les conducteurs O^{2-} qui sont majoritairement en zircone stabilisée au Nickel/Yttria. De nos jours, certains des matériaux céramiques conducteurs de protons ont été développés et étudiés dans les piles à combustible à oxyde solide. Toutefois, l'attention croissante portée aux matériaux céramiques conducteurs de protons pour le processus d'électrolyse SOE, en raison de ces matériaux, démontre un rendement élevé et une conductivité ionique supérieure à celle des conducteurs O^{2-} à une température de fonctionnement de 500 à 700 °C [Kumar et al 2019].

Les réactions chimiques qui se déroulent dans l'électrolyse SOE à la cathode et à l'anode, sont les suivantes :



La vapeur d'eau est acheminée vers la cathode où elle est décomposée en hydrogène selon l'équation Eq.I.9. Ensuite, les ions oxydes migrent à travers l'électrolyte vers l'anode où ils se recombinent en molécules d'oxygène selon l'équation Eq. I.10 [Koponen, 2015].

Le principe de fonctionnement de l'électrolyse à oxyde solide est illustré à la **figure.I.6**.

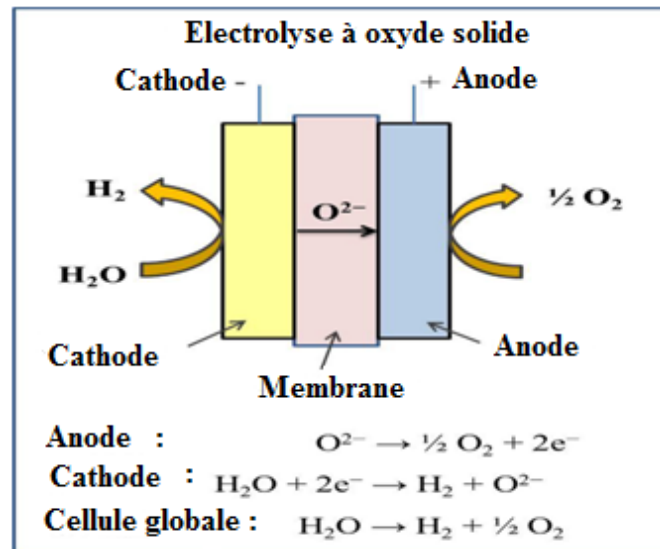


Figure I.6. Présentation schématique de l'électrolyse à l'oxyde solide [Kumar, et al 2019].

c) Electrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEM)

L'électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons est basée sur l'utilisation d'une membrane polymère échangeuse de protons comme électrolyte solide. Cette technique a été proposée pour la première fois par General Electric pour les piles à combustible, puis pour les applications d'électrolyseurs.

La cathode d'un tel électrolyseur est constituée d'un collecteur de courant en graphite poreux avec soit du Pt, soit un oxyde mixte comme électrocatalyseur [Zoulias et al 2004]. Cela rend l'électrolyse de l'eau plus coûteuse que l'alcaline. Par conséquent, l'un des principaux défis de l'électrolyse de l'eau PEM est de réduire le coût de production et d'augmenter le rendement [Kumar et al 2019, Xu et al 2010]. Cependant, les cellules individuelles sont empilées dans des modules bipolaires avec des plaques de séparation à base de graphite fournissant les collecteurs pour l'alimentation en eau et l'évacuation des gaz. Les électrolyseurs à PEM sont très prometteurs pour la production d'hydrogène : ils sont compacts, performants électriquement (1 à 4 A cm⁻²), une conductivité protonique élevée (0.1 ± 0.02 S cm⁻¹), une épaisseur inférieure (20–300 µm), produisent de l'hydrogène très pur (pas ou peu de pollution par l'électrolyte), fonctionnement à haute pression, nécessitent peu de maintenance et peuvent être alimentés par de l'électricité provenant des énergies renouvelables [Kumar et al 2019, Peighambardoust et al 2010, Allam, 2018, Caroline, 2014].

Le principe de fonctionnement de l'électrolyse à (PEM) est illustré à la **figure I.7**. Dans ce cas, l'eau est divisée électrochimiquement en hydrogène et en oxygène au niveau des

électrodes, telles que l'hydrogène à la cathode et l'oxygène à l'anode. Dans ce procédé, l'eau est injectée dans le compartiment anodique afin d'être oxydée et ainsi produire l'oxygène et des protons H^+ . Ces protons transiteront à travers la membrane jusqu'à la cathode afin d'être réduits et ainsi produire de l'hydrogène.

Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous :

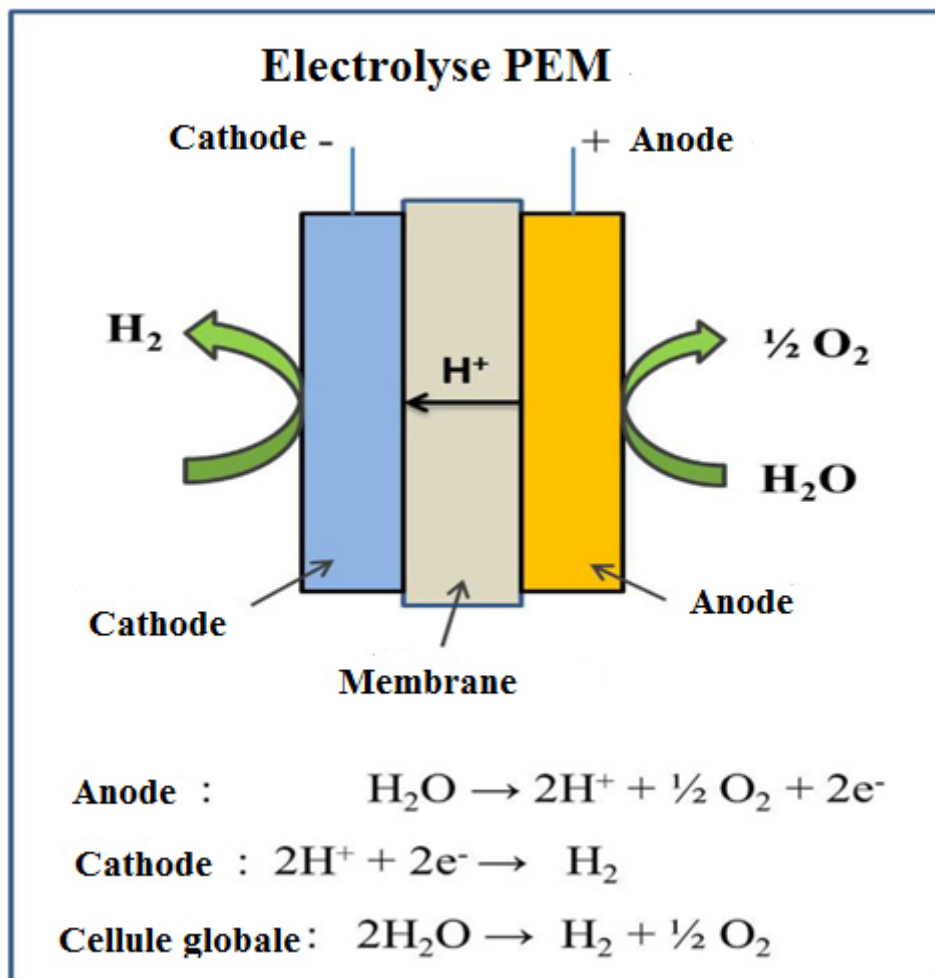
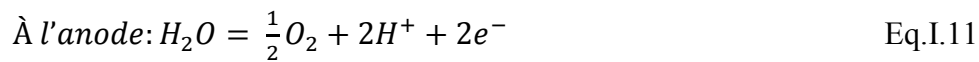


Figure I.7 : Illustration schématique de l'électrolyse de l'eau PEM.

Tableau I.1 Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau

	Electrolyse alcaline	Electrolyse à PEM	Electrolyse à oxyde solide
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur non noble. • Technologie opérationnelle. • Stabilité à long terme. 	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes densités de courant. • Système compact. • Haute pureté des gaz produits. • Fonctionnement à haute pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement supérieur (90–100%) • Catalyseurs électriques non nobles • Fonctionnement à haute pression
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Faibles densités de courant. • Utilisation d'un diaphragme. • Utilisation d'un électrolyte liquide. • Régime stationnaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût catalyseurs nobles. • Coût de l'électrolyte solide 	/

I.4 Mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène RDH

I.4.1 Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène

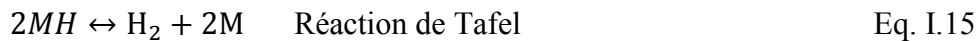
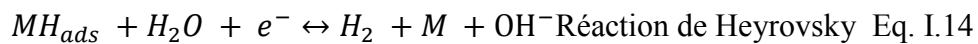
La réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) sur différents métaux en milieu acide ou alcalin est l'une des réactions les plus étudiées dans le domaine de l'électrochimie. C'est la principale réaction développée dans l'électrolyse de l'eau alcaline, les piles à combustible à base d'hydrogène et lors de certaines productions industrielles telles que les piles au chlore-alcali et au chlorate. Cependant, ces procédés électrochimiques consomment de grandes quantités d'énergie électrique en raison de la surtension d'hydrogène. Divers matériaux ont été étudiés pour développer des électrocatalyseurs cathodiques efficaces et durables afin de réduire le sur-potentiel de la RDH [Safizadeh et al 2014]. L'application des métaux et des alliages en tant que matériaux plus performants pour la RDH est de très grande importance en particulier pour le rôle important de l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur. Pour la

formation de l'hydrogène, le proton se fixe sur le métal et accepte un électron pour former $M\text{-H}_{\text{ads}}$, alors que dans l'oxydation d'hydrogène, les interactions entre le métal et les atomes d'hydrogène sont suffisantes à rompre la molécule d'hydrogène en deux atomes, pour former l'intermédiaire $M\text{-H}_{\text{ads}}$ [Allam, 2018].

Afin de mieux comprendre la cinétique de la RDH cathodique, il est nécessaire de déterminer le mécanisme de la réaction. Cela se fait généralement en caractérisant le comportement d'adsorption et la surface des intermédiaires où il y a la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface du métal lors de la réduction de l'eau. Ce processus est valide pour la RDH en milieu basique et acide [Gong et al 2015, Lasia, 1989].

En solution basique, les réactions possibles pour la production d'hydrogène (H_2) sont décrites par trois étapes :

- (i) Electro-réduction de l'eau avec adsorption d'hydrogène : c'est la réaction de Volmer
- (ii) Désorption électrochimique de l'hydrogène : c'est la réaction de Heyrovsky
- (iii) Désorption chimique : c'est la réaction de Tafel



Où :

M : représente le métal à la surface d'une électrode

$M\text{H}_{\text{ads}}$: représente l'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

Les mêmes équations peuvent être écrites dans un milieu acide en remplaçant H_2O et OH^- par H_3O^+ et H_2O respectivement. Les étapes Heyrovsky et Tafel peuvent être alternatives ou simultanées.

Les trois processus du mécanisme de la RDH sur un substrat de Platine, sont représentés sur la **figure I.8**.

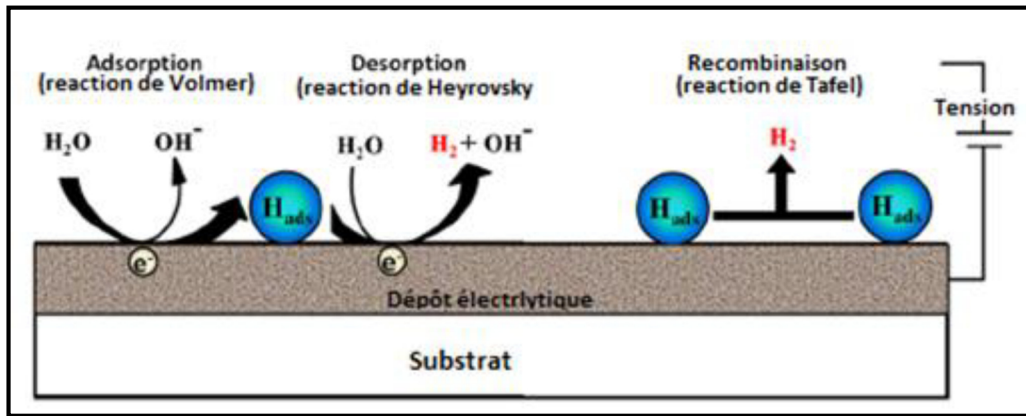


Figure I.8 : Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin.

I.4.2 Vitesse des trois étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène

Les vitesses de réaction de ces trois étapes sont obtenues respectivement par les équations suivantes :

$$v_1 = k_1(1 - \Theta)e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-1}\Theta e^{\left[\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right]} \text{ "Volmer"} \quad \text{Eq. I.16}$$

$$v_2 = k_2\Theta e^{\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right)} - k_{-2}(1 - \Theta)e^{\left[\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}\right]} \text{ "Heyrovsky"} \quad \text{Eq. I.17}$$

$$v_3 = k_3\Theta^2 - k_{-3}(1 - \Theta)^2 \text{ "Tafel"} \quad \text{Eq. I.18}$$

Où,

k_i et k_{i-1} : sont les constantes des vitesses de réaction aller et retour,

Θ : Le taux de recouvrement en hydrogène absorbé à la surface de l'électrode,

η : La différence de potentiels (surtension),

β : Le coefficient de symétrie,

F : Constante de Faraday,

R : Constante molaire des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : Température thermodynamique absolue.

Pour plus de commodité, les valeurs des constantes des vitesses ont été théoriquement écrites pour inclure également la concentration de OH^- , H_2O et la pression de H_2 [Jakšić et al 2000, Safizadeh et al 2014].

Dans la RDH, on distingue trois étapes possibles. La première est celle de *Volmer* où il y'a adsorption de l'hydrogène à la surface du métal. Ensuite il y a deux autres possibilités de désorption soit, une désorption électrochimique qui est l'étape de *Heyrovsky* ou, une désorption chimique c'est l'étape de *Tafel*. L'étape limitante déterminera la vitesse de réaction et son mécanisme.

Selon les modèles généraux des mécanismes de la RDH, le mécanisme de réaction de Volmer-Heyrovsky et Tafel, peut afficher trois pentes différentes : 116.3, 38.8 ou 29.1 mVdec⁻¹ à 20 °C. Lorsque la réaction de Heyrovsky est l'étape déterminante, la pente de Tafel est de 38.8 mV.dec⁻¹ et lorsque la réaction de Tafel est l'étape déterminante, la pente de Tafel est de 29.1mVdec⁻¹ mais lorsque la pente de Tafel est de 116.3mVdec⁻¹, il est impossible de distinguer quelle étape est celle qui détermine la vitesse. Cependant, lorsque la surface adsorbée par l'hydrogène augmente avec l'augmentation du surpotentiel négatif, l'étape de limitation de vitesse devrait être celle de Heyrovsky. [*Abdel-Karim et al 2012, Paloukis et al 2008*]

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les nanomatériaux et les couches minces. Ensuite, nous avons rappelé les notions théoriques fondamentales sur l'électrolyse de l'eau et les différents procédés utilisés pour la production de l'hydrogène. L'étude a également porté sur le mécanisme de la RDH.

Chapitre II

Rappels théoriques sur l'électrodéposition

Dans ce chapitre nous donnons une présentation détaillée de la méthode d'électrodéposition, son principe fondamental ainsi que les mécanismes de formation des dépôts métalliques. Les effets des différents paramètres d'électrodéposition (température, densité de courant, pH, composition de bain etc...) sur les propriétés des dépôts électrolytiques seront développés. Une synthèse bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur les systèmes Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mo-W sera également présentée.

II.1 Principe fondamental de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé qui a été employé pendant plus de 200 ans et ce depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour élaborer des couches décoratives et protectrices. C'est une technique qui consiste à la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base qui se produit par la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte. C'est une méthode pratique peu coûteuse permettant l'élaboration des matériaux nanostructurés sous forme de couches minces. Les métaux sont les plus fréquemment utilisés comme matériaux à déposer, car ils recèlent une grande quantité de sels métalliques ionisables disponibles. En effet, puisqu'il se présente sous forme ionique dans un électrolyte, un métal est facilement réduit à ses atomes par l'application d'une différence de potentiel [*Rashidi et al 2010, Hamada, 2017*].

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des sels métalliques des métaux à déposer. C'est un procédé qui présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes physiques, entre autres sa simplicité de mise en œuvre, son coût peu élevé, la gamme de températures étendue utilisée et les possibilités de géométries complexes qu'elle offre. En effet, la taille des grains et la microstructure des films électrodéposés sont contrôlées en réglant les paramètres de dépôt. En plus la densité, l'épaisseur, l'orientation des grains des films déposés peuvent également être affectées par les conditions du substrat [*Suresh, 2001*].

Pour réaliser une expérience d'électrodéposition, la cellule électrochimique contient les électrodes (anode et cathode) et l'électrolyte dans lequel baignent les ions du métal à déposer et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs. Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt est placé au niveau de la cathode de la cellule d'électrolyse. Le générateur de courant permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. Le schéma de principe de cette expérience est représenté sur la **figure II.1**.

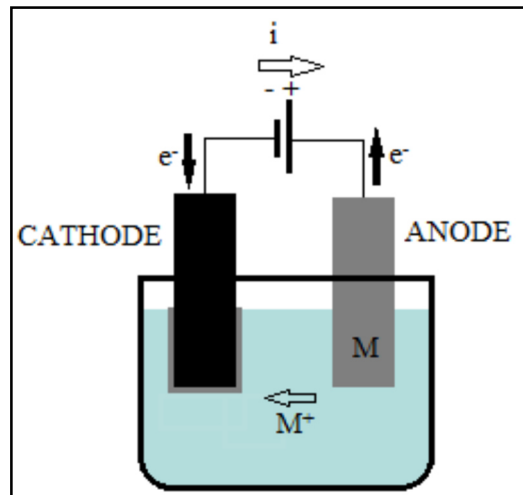


Figure II.1 : Représentation schématique d'une cellule d'électrodéposition typique.

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Le poids de ces deux réactions opposées est contrôlé par la différence de potentiel à l'interface métal solution. Le potentiel spécifique auquel l'électrode d'un métal est en équilibre avec ses ions s'appelle le potentiel d'équilibre, réversible ou statique. Ce potentiel peut être calculé selon l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad \text{Eq. II.2}$$

Avec :

- E_0 : Potentiel standard (V)
- $[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+}
- $[M]$: Concentration du métal, par convention $[M]=1$
- n : Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction
- F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)
- T : Température absolue (K)
- R : Constante des gaz parfaits (8.31 J.mol⁻¹.K⁻¹)

En présence d'un courant, le potentiel de l'électrode s'écarte du potentiel réversible et devient plus négatif. Ce potentiel est appelé le potentiel de dépôt (ou dynamique) et sa différence par rapport au potentiel réversible est définie par la surtension η :

$$E_d(I) = E_{rev} + \eta \quad \text{Eq. II.3}$$

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches [Gamburg et al 2011].

II.1.1 Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique (**figure. II.2**). Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous.

II.1.1.1 Transfert de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Il s'agit du transfert des ions hydratés depuis la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène.

- a) **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- b) **La diffusion** : ou le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et l'intérieure de la solution . Il est créé à la suite de la réaction d'oxydo-réduction des espèces à la surface ;
- c) **La convection** : ou le déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu (agitations mécanique, thermique etc..).

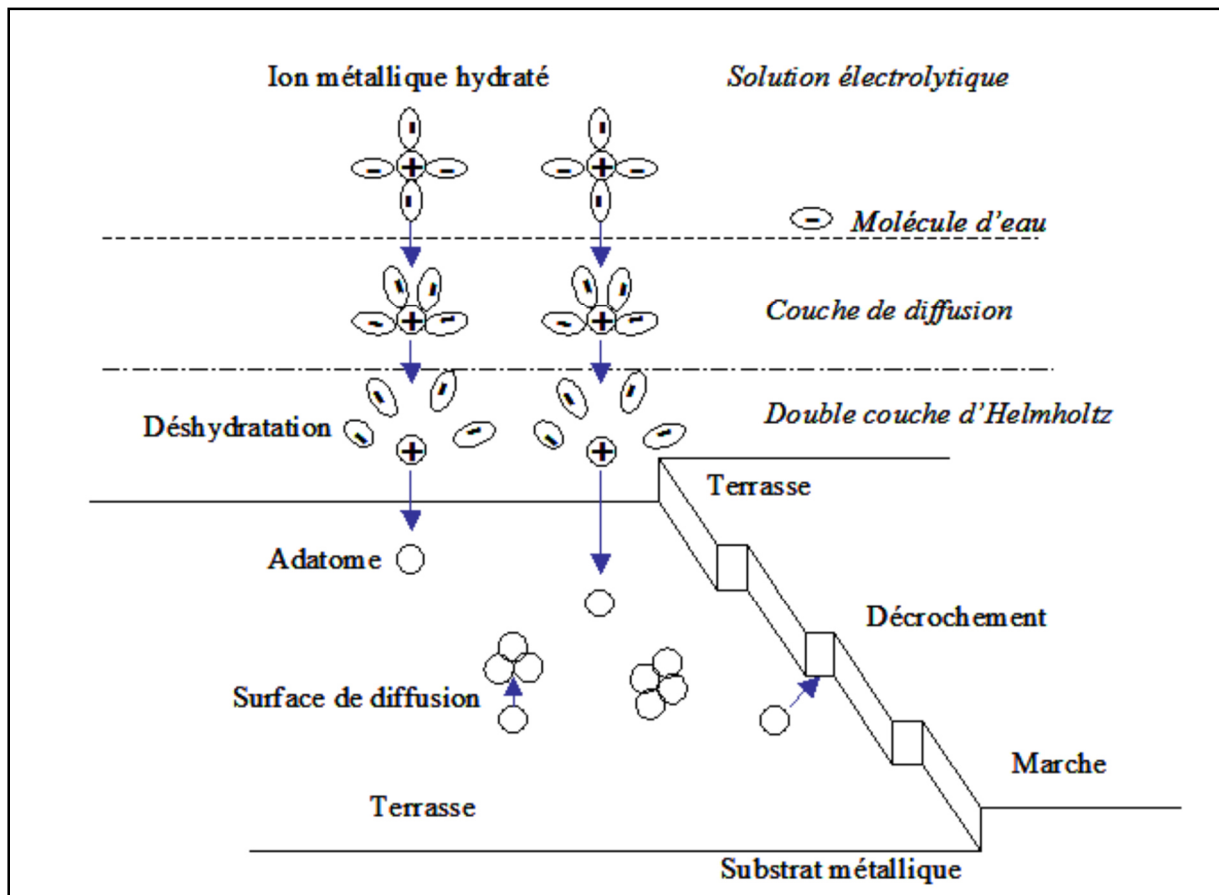


Figure. II.2 : Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition

II.1.1.2 Transfert de charge

A la surface de la cathode, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion. Les molécules d'eau de ces ions hydratés sont alignées sous l'action d'un faible champ électrique présent dans cette couche de diffusion. Ensuite, les ions métalliques pénètrent dans la double couche électrochimique dans laquelle, en raison de la présence d'un champ plus élevé, les ions perdent leurs couches hydratées. Les ions individuels sont ensuite réduits et adsorbés à la surface de la cathode (formation des adatomes). L'adatome ainsi obtenu, diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui donne une relation entre le surpotentiel et la densité de courant :

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha z F}{R T} \times \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) z F}{R T} \times \eta \right) \right\} \quad \text{Eq. II.4}$$

j : Densité de courant (mA/cm²)

T : Température K

j_0 : Densité de courant d'échange

R : Constante des gaz parfait

a : Coefficient de transfert de charge

η : Surtension ($\eta = E - E_{eq}$) (V)

z : Nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday (C/mol)

Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors :

$$j = -j_0 \exp \left\{ -\frac{(1-a) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right\} \quad \text{Eq. II.5}$$

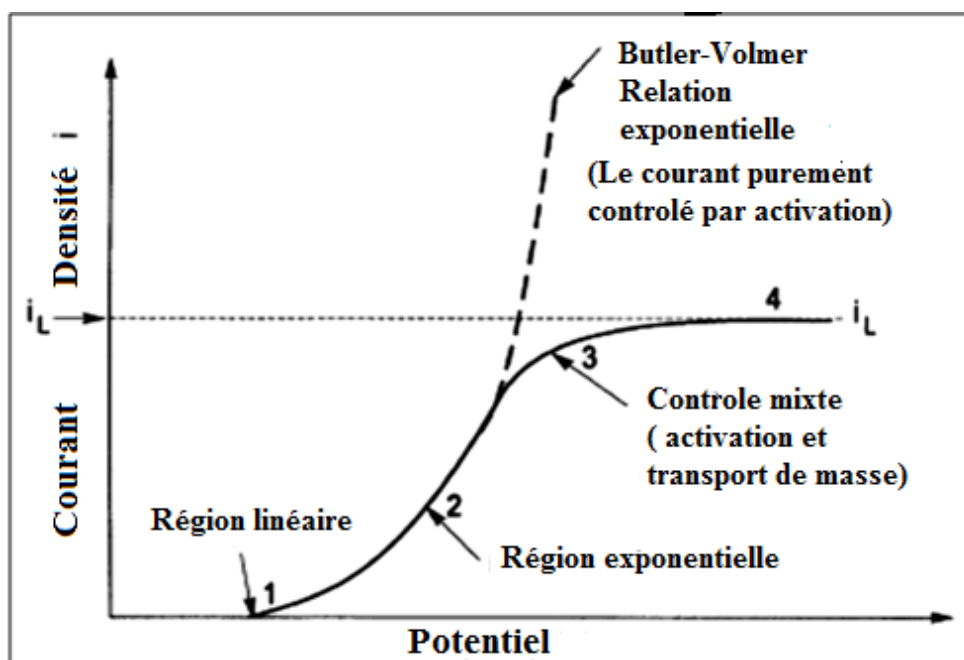


Figure. II.3 : Les quatre zones dans la relation générale courant-potentiel et relation de Butler-Volmer [Messaoudi, 2014].

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

II.1.1.3 Cristallisation

La formation des dépôts est le résultat de deux processus :

- (i) La formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des atomes sur la surface de l'électrode (nucléation)
- (ii) Le grossissement de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline). Tout d'abord, 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, soit donner naissance à de nouvelles cristallites à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux.

II.1.2 Mécanismes de nucléation et croissance des grains

II.1.2.1 Nucléation

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance (**figure II.4**). La formation du dépôt électrolytique par électrocristallisation résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt [kanani, 2004]. De plus, la vitesse de formation et de croissance des germes a une influence sur la morphologie des dépôts. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est plus grande que la vitesse de formation, le dépôt est formé de gros cristaux. Dans le cas contraire, le dépôt est constitué par des agglomérations de grains très fins.

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition, c'est la première étape du dépôt qui consiste en la formation des germes. Les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables, ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [Panaovic, 1998].

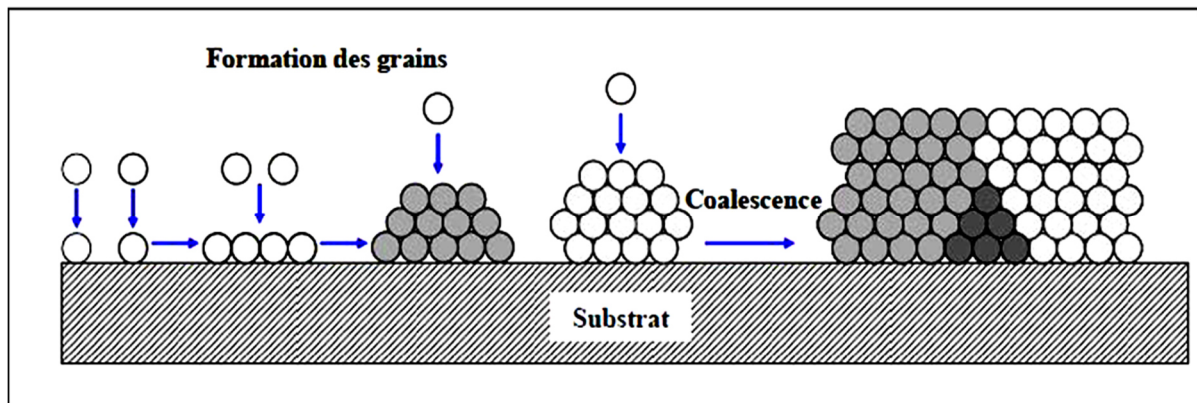


Figure II.4 : Mécanismes de germination/croissance des grains.

La forme des germes est déterminée par l'agencement le plus favorable énergétiquement. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres : le premier fait appel au transfert des atomes à la surface quant au second il fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

Dans un dépôt produit par une surtension ($\eta = E - E_{eq} < 0$), le passage des ions de l'état hydraté à l'état d'adatoms est accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G(N) = -Nze|\eta|$ (transfert de N atomes de la phase liquide à la phase solide). La formation de nouveaux germes fait intervenir une énergie de surface, $\phi(N)$. L'enthalpie libre totale est définie par la relation suivante :

$$\Delta G(N) = -N \times z \times e \times |\eta| + \phi(N) \quad \text{Eq. II.6}$$

$\Delta G(N)$: Enthalpie libre

η : Surtension

$\phi(N)$: Energie de surface

z : Nombre d'électrons échangés

e : Charge élémentaire

N : Nombre d'atomes transférés

La déposition d'un métal sur un substrat avec lequel il forme des liaisons très stables et en absence de sites de croissance sur le substrat, les germes présentent une épaisseur monoatomique c'est le cas de la nucléation bidimensionnelle 2D. Dans d'autres cas, et en particulier lorsque l'interaction entre les atomes du dépôt et du substrat est faible, les germes formés sont plus épais que la monocouche c'est la nucléation tridimensionnelle 3D.

a) Nucléation tridimensionnelle (3D)

Dans l'électrodéposition, la nucléation se fait à la surface du substrat si les nucléis formés augmentent de taille selon les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle(**figure II.5**). Le nucléi étant un cluster de quelques atomes qui peut être considéré comme une semi-sphère.

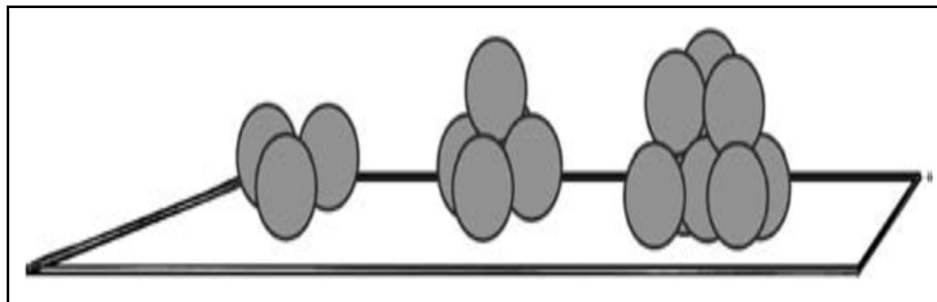


Figure II.5 : Nucléation tridimensionnelle (3D).

b) Nucléation bidimensionnelle (2D)

Parfois des nucléis bidimensionnels se forment à la surface des monocouches, croissent à cause des fortes interactions entre le substrat et le métal déposé comme dans le processus de déposition sous tension, le cluster formé de N atomes a presque une forme circulaire. (**Figure II.6**)

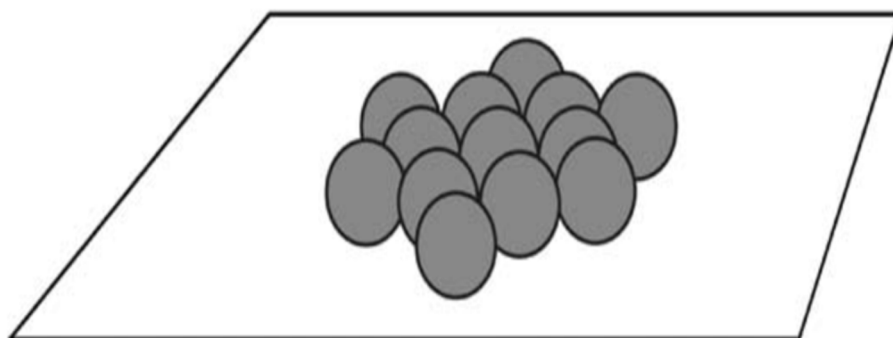


Figure II.6 : Nucléation bidimensionnelle (2D).

c) La nucléation progressive et instantané

La densité des sites actifs N_0 représente le nombre total de sites possible pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel appliqué. La densité des nucléides en fonction du temps, $N(t)$, est donnée par l'équation suivante :

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad \text{Eq. II.7}$$

Où :

A_N : est la constante de la vitesse de nucléation.

Deux cas limites se présentent pour cette équation pour les stades initiaux de la nucléation :

- ✓ **La nucléation instantanée** : la densité des sites de germination est constante au cours du temps. Tous les sites sont convertis en nucléides instantanément ($N(t) = N_0$).
- ✓ **La nucléation progressive** : la formation des sites de nucléation est permanente au cours du temps et les sites sont générés avec un taux constant ($N(t) = A_N t N_0$).

II.1.2.2 La croissance

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. Sur des surfaces idéales, les étapes initiales de croissance cristalline d'un métal sur un substrat étranger (hétéro-épitaxie) sont fortement influencées par les énergies d'interactions métal-métal et métal-substrat, le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat et aussi par le surpotentiel imposé [Budevski et al 2000]. La croissance d'un métal sur un autre métal différent est généralement caractérisée par trois modèles possibles (**figure II.7**) : le modèle de Frank Vander Merwe, le modèle de Volmer-Weber et le modèle de Stranski-Krastanov.

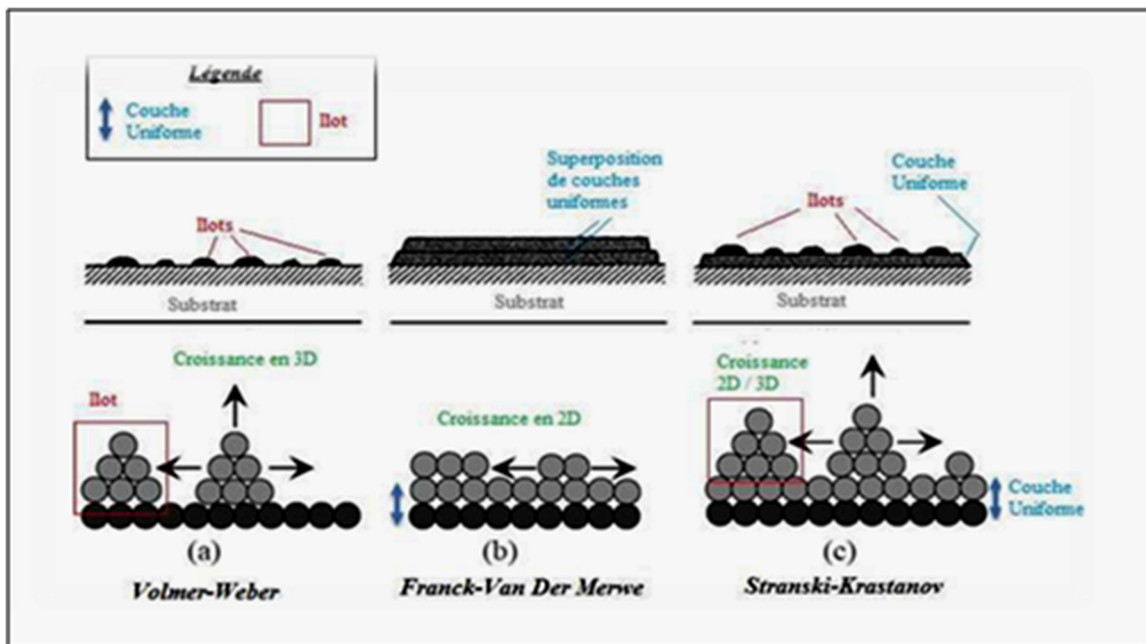


Figure. II.7 Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline [Meudre, 2015].

II.2 Electrodeposition des alliages métalliques

L'électrodéposition des alliages est un phénomène complexe mettant en jeu des mécanismes spécifiques aux espèces métalliques à déposer. Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous forme ionique telle qu'ils aient un même potentiel de déposition. Cependant, la formation d'un alliage par électrodéposition n'est possible que si les potentiels de déposition des espèces métalliques présentes sous forme ionique dans l'électrolyte, doivent être proches l'un de l'autre (différence de potentiels $\Delta E < 0,2V$). Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation des agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou des additifs (organiques et minérales).

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re, Zn-Ni), la résistance à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), l'électronique (Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt), la résistance mécanique (Ni-C, Ni-S, ...) [Gamburg, 2011]. Le rôle des éléments d'alliage sur les propriétés intrinsèques des métaux

fait l'objet de discussions en métallurgie classique suite à divers traitements thermomécaniques (durcissement par solution solide, stabilité des phases, modification des propriétés électroniques, magnétiques, etc.) [Kumar et al 2003, Tjong et al 2004]. Par contre, il est intéressant d'obtenir des alliages par dépôt simultanés de deux ou plusieurs cations métalliques différents. Pour l'obtention des alliages avec de propriétés d'un intérêt particulier tel que le cas d'une cathode de haute activité électro-catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène comme c'est le cas dans notre étude, il est essentiel de comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation des alliages métalliques afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques. Pour cela, nous allons principalement nous intéresser aux principes généraux de la déposition simultanée, appelée également la co déposition de deux métaux.

II.2.1 Codéposition

II.2.1.1 Principe de la codéposition

La codéposition est principalement connue dans le processus de la déposition des alliages métalliques ou de films polyphasés dans un électrolyte contenant tous les ions métalliques d'intérêt. C'est un phénomène complexe à étudier qui repose sur la déposition simultanée de deux cations métalliques contenus dans l'électrolyte (A^{n+} et B^{n+}) par l'application d'un potentiel ou d'un courant électrique. Pour ce faire, le potentiel du substrat doit être inférieur aux potentiels de réduction des deux métaux A et B. Dans de nombreuses configurations des alliages binaires, les potentiels standards des deux métaux sont souvent très éloignés, ce qui rend leur codéposition très difficile. En se basant sur les aspects théoriques et expérimentaux du processus de codéposition, deux méthodes ont été proposées par Brenner [Brenner, 1963] pour rapprocher ces potentiels. La première méthode consiste à modifier le rapport des concentrations des deux métaux, notamment en réduisant la concentration de l'élément métallique le plus noble. La deuxième méthode consiste à utiliser des agents complexants, ce qui conduit à la formation de liaisons plus stables.

II.2.1.2 Différents types de la codéposition

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

a) Systèmes normaux

Dans les systèmes normaux, le métal le plus noble est déposé préférentiellement en premier lieu. Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus. Compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux, Brenner distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière**

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignées l'un de l'autre. Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [*Gomez et al 2000, Safak et al 2006*].

- **Codéposition irrégulière**

La codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Cette codéposition est sous contrôle d'activation dont la composition de l'alliage est contrôlée par les facteurs cinétiques et thermodynamiques.

- **Codéposition à l'équilibre**

Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Les courants appliqués sont souvent très faibles afin de maintenir le système dans son état d'équilibre.

b) Systèmes anormaux

Deux classes supplémentaires de systèmes qui sortent de la catégorie des systèmes normaux et qui sont plus rarement rencontrées, où leurs comportements diffèrent de celui attendu sur la base des conditions d'équilibre

- **Codéposition anormale**

On parle de codéposition anormale lorsque la réduction du métal le plus noble est inhibée et l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. De plus, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte. La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition des alliages du groupe de Fer (Fe, Co et Ni), comme les alliages Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Ni-Co [Liebscher et al 1999], Zn-Ni [Gomez-a et al 2000] et Ni-Co [Bouzit et al 2017]. Il faut souligner que selon le choix des paramètres d'élaboration (Composition du bain, pH ...) ces systèmes peuvent évoluer vers la codéposition normale.

- **Codéposition induite**

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène. La formation de ces alliages est possible seulement en présence d'un métal appelé « inducteur » comme le Fer, le Cobalt ou le Nickel [Gomez et al 2003, Gomez et al 2004].

II.2.2 Paramètres de l'électrodéposition affectant un dépôt métallique.

II.2.2.1 Densité de courant

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille des grains est la densité de courant. Elle s'identifie comme étant le rapport de l'intensité du courant $I(A)$ sur une unité de surface $S(dm^2)$. En général, aux faibles densités de courant la vitesse de germination est faible, le dépôt présente de ce fait une structure ordonnée, la croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Avec l'augmentation de la densité de courant un effet favorable peut être constaté au début du processus de déposition où la vitesse de formation des germes augmente. A cet effet, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique le fait que, dans de nombreux cas l'augmentation de la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains. Cependant, si les valeurs des densités de courant sortent des limites pour lesquelles le dépôt est correct, la taille des grains ne diminue plus et le dépôt devient poreux et souvent peu adhérent [Bouzit, 2018].

II.2.2.2 Composition du bain

La structure des dépôts dépend de la composition du bain et plus précisément de la nature et de la concentration des éléments constitutifs telle que les espèces électro-réductibles et les espèces électro-oxydables qui représentent les principaux constituants des bains électrolytiques. L'utilisation des sels complexes donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. C'est un paramètre particulièrement important qui influe sur la structure des dépôts. L'expérience a montré que l'électrolyse des sels complexes donne lieu à des dépôts d'une qualité meilleure que ceux obtenus avec les sels simples. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu à utiliser des bains qui ont des concentrations élevées en ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues. Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition et un développement anarchique de l'édifice cristallin [Djaghout 2016, Guettaf 2015].

II.2.2.3 Température

L'augmentation de la température du bain agit en particulier en abaissant la viscosité du milieu, en exerçant directement sur la vitesse de formation et de croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion, ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Ce facteur exerce en outre, une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Cependant, si les surtensions diminuent, la croissance des grains est favorisée. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise la croissance des petits cristaux. L'élévation de la température, permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de formation du dépôt tout en diminuant considérablement les contraintes internes. Cette variation des contraintes, pourrait être reliée à une modification de la morphologie et/ou de la texture des dépôts [Rasmussen, et al 2006].

II.2.2.4 pH du bain

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels plus électronégatifs que l'hydrogène. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important et le rendement du courant diminue. Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH, il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement [Li et al 2013]. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. Il a été établi que la polarisation augmente avec la diminution du pH et qu'aux faibles valeurs du pH, la structure est plus fine. Ceci a été expliqué par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface de l'électrode. Le dégagement d'hydrogène influe non seulement sur le rendement du courant mais aussi sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

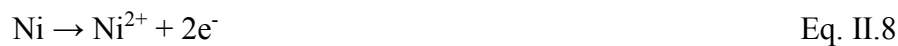
II.2.2.5 Additifs

L'élaboration des revêtements nécessite en courant continu, l'ajout en faible quantité de certains additifs de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs créant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille des grains [Oniciu et al 1991]. Cependant, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance). Chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve, il peut agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption ou complexation.

II.3 Propriétés des éléments étudiés

II.3.1 Propriétés et applications du Nickel

Le Nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile, tenace et à cassure fibreuse. Il est malléable c-à-d il présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage et magnétique jusqu'à 353°C environ. Le Nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+2). Il peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2), il s'oxyde difficilement à l'air, car il est protégé par une mince couche d'oxyde et il résiste bien à la corrosion par l'eau. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ est égal à -0.25/ENH, le rend plus noble que le Fer (-0.44 V/E.H.N).



Le Ni cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre cristallin $a = 0.352$ nm, stable jusqu'à la température de fusion $T_f = 1450$ °C. Il peut cristalliser aussi sous la forme hexagonale compacte (HCP) de paramètres de maille $a = 0.2622$ nm et $c = 0.4321$ nm. Cette phase n'existe pas dans la nature et apparaît à une température qui varie entre 220 et 440 °C selon la vitesse de chauffage.

Le recouvrement des métaux et même des matières non conductrices de courant par le Nickel sont très couramment utilisés depuis fort longtemps. C'est sans aucun doute le métal le plus employé en galvanoplastie à côté du Cuivre. L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant et nivelant en usage industriel. Ils sont en effet utilisés dans l'industrie (mécanique, la technologie instrumentale etc...). Des dépôts de Nickel épais sont utilisés pour les applications d'électroformage. Dans l'industrie chimique, des dépôts épais sont utilisés pour la protection des surfaces en contact avec des milieux alcalins et autres. Une autre application importante est celle des couches barrières, empêchant la diffusion des composants du substrat dans le dépôt sus-jacent et vice versa. Parfois, le Nickel est aussi utilisé comme revêtement résistant à l'usure [Gamburg, 2011].

Les principales caractéristiques du Ni sont regroupées dans le **Tableau II.1**.

Tableau(II.1) :Différentes propriétés du Nickel.

Propriétés	Valeurs
Symbole	Ni
Masse volumique	8.9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8.85 à 8.93)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique	28
Masse atomique(g.mol ⁻¹)	58.6934
Rayon atomique (Å)	1.21
Température de fusion (°C)	1 455
États d'oxydation	2, 3, 4
Coefficient de dilatation(°C) ⁻¹	13.6 10 ⁻⁶ à 20 °C
Conductivité thermique (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	74 à 95
Module de Young d'élasticité (GPa)	214
Dureté (MPa)	660
Résistivité électrique (μΩ · cm)	6.85 (de 6.8 à 11.5 pour les dépôts électrolytiques)
Structure cristalline	Cubique faces centrées (a ₀ = 0.3524 nm)
Isotopes stables	⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶² Ni et ⁶⁴ Ni.

II.3.2 Propriétés et applications du Molybdène

Le Molybdène (Mo) est un métal blanc argenté, dur, assez ductile et réfractaire, il est présent dans les alliages qui nécessitent une combinaison de haute résistance. Son point de fusion élevé, 2 620 °C, en fait un métal très utilisé pour les traitements de haute température 1650 °C. Le haut point de fusion du métal, son module d'élasticité élevé, sa bonne conductibilité thermique, sa faible chaleur spécifique et son faible coefficient de dilatation sont les principales propriétés physiques sur lesquelles reposent ses applications. Le Molybdène métallique résiste à la corrosion de nombreux produits chimiques, en particulier à celle des acides chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, phosphorique, pour une large

gamme de températures et de concentrations. Il est rapidement attaqué par les acides oxydants, tels que l'acide nitrique et l'eau régale, par les sels oxydants fondus, tels que le nitrate de potassium, et par les alcalis fondus. Les propriétés du Molybdène sont listées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 Propriétés du Molybdène

Propriétés	Valeurs
Symbole	Mo
Masse volumique	10.22 g·cm ⁻³ (20 °C)
Configuration électronique	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Numéro atomique	42
Masse atomique, M (g mol ⁻¹)	95.9
Rayon atomique	1,45
États d'oxydation	2, 3, 4, 5, 6
Structure cristalline	Cubique centré
Densité, ρ (g cm ⁻³)	10.1
Résistivité électrique (μΩ· cm)	5.34
Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)	5.5×10 ⁻⁶
Conductivité thermique	147
Module de Young d'élasticité (GPa)	343
Dureté (MPa)	1.500-6.500
Température de fusion (°C)	2.607
Isotopes stables	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁷ Mo et ⁹⁸ Mo

Le Molybdène trouve un large domaine d'utilisation en tant qu'élément résistant à la chaleur. Ses propriétés mécaniques incluent la résistance à la traction élevée, il est plus souple et plus ductile que le Tungstène. Ses propriétés sont également importantes dans les applications électroniques. Il est utilisé dans l'industrie des missiles et les parties structurelles à haute température. Dans les industries électriques et électroniques, le Mo est utilisé comme cathode support pour les appareils radar, chapeaux d'extrémités de magnétron, les dissipateurs thermiques d'assemblage de Si pour les montages des puces des semiconducteurs et des

couches pulvérisées pour les portails et les interconnexions sur des microcircuits intégrés [Vayenas, 2008].

II.3.3 Propriétés et applications du Tungstène

Le Tungstène, W, est un composé naturel, sous forme particulière dans l'air et sous forme ionique dans le sol et l'eau. C'est un métal relativement rare (deux fois moins abondant que l'uranium). Le tungstène est un métal blanc argent, assez mou, ductile et malléable s'il est très pur, dur dans les autres cas. Dans les conditions normales, il fond vers 3 400 °C (c'est le métal qui a le plus haut point de fusion) et bout vers 5 900 °C. Chimiquement, il est peu attaqué par, les acides, les bases et résiste bien aux milieux corrosifs. Il forme une couche d'oxyde protectrice lorsqu'il est exposé à l'air et il n'est pas attaqué par l'eau mais peut être oxydé en dioxyde par la vapeur. Il est stable dans l'air aux températures standard. Il est attaqué par le fluor à température ambiante et par le chlore entre 250 et 300°C produisant de l'hexachlorure en l'absence d'air et du trioxyde ou de l'oxychlorure en présence d'air. Dans ses composés chimiques, le tungstène peut prendre les degrés d'oxydation 0 (hexacarbonyle de tungstène $W(CO)_6$), II, III, IV, V et surtout VI en solution aqueuse.

Les propriétés mécaniques du tungstène et sa bonne tenue aux hautes températures en font un matériau de choix dans l'industrie. Le tungstène est utilisé pour ses qualités afin d'augmenter la dureté, l'élasticité et la résistance à la tension de l'acier. Le domaine d'application du tungstène était à l'origine réservé aux pièces de petites dimensions (filaments de lampes à incandescence et de tubes électroniques, anticathode de tubes à rayons X, etc.). Le tungstène est employé comme matériau de fabrication d'éléments de chauffe (fours, par exemple), ainsi que pour d'autres applications nécessitant une bonne résistance aux températures élevées (missiles, engins spatiaux, etc.) [Fohr et al 2014].

Tableau II.3 Propriétés du Tungstène

Propriétés	Valeurs
Symbole	W
Masse volumique	19.25 [g/cm ³]
Numéro atomique	74
Configuration électronique	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
Masse atomique, M (g mol ⁻¹)	183.84
États d'oxydation	2, 3, 4, 5, 6
Structure cristalline	Cubique centré
Densité, ρ (g cm ⁻³)	19.35
Résistivité électrique (μΩ·cm)	4.5
Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)	4,4 · 10 ⁻⁶
Conductivité thermique	164
Module de Young d'élasticité (GPa)	406
Dureté (MPa)	790-870
Température de fusion (°C)	3 420 °C
Isotopes stables	¹⁸² W, ¹⁸³ W, ¹⁸⁴ W, ¹⁸⁶ W

II.4 Alliages étudiés

Les alliages à base de Ni ont fait l'objet de recherches approfondies en raison de leurs vastes applications. Dans ce travail, des couches minces de l'alliage binaire Ni-Mo et ternaire Ni-Mo-W ont été préparées par électrodéposition sur un substrat en cuivre en étudiant l'influence des différents paramètres opératoires (pH, température, densité de courant) sur la structure et la microstructure, ainsi que les propriétés catalytiques vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène. Les études antérieures pertinentes seront examinées dans cette section.

II.4.1 Propriétés et utilisations des alliages binaires Ni-Mo et Ni-W

Parmi les procédés électrochimiques ayant un impact considérable sur le développement technique, l'électrodéposition des alliages Ni-Mo joue un rôle important, en raison de leurs propriétés de stabilité mécanique, thermique et anticorrosion. Les alliages de Mo avec les éléments du groupe du Fer sont reconnus comme des catalyseurs exceptionnels

pour plusieurs types de réactions. En chimie organique, les alliages Co-Mo et Ni-Mo préparés sur un support d'alumine, d'oxyde d'alumine ou de dioxyde de silicium sont considérés comme de bons catalyseurs pour l'hydrodésulfuration, l'hydrodénitrogénéation, la déshydrogénation et l'hydrodésoxygénation [Gutierrez et al 2006, Sun, 2014]. Ils peuvent être utilisés comme matériaux cathodiques lors de l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène, offrant des performances supérieures à celles du Nickel pur. Ils sont également utilisés comme catalyseurs pour l'hydrotraitement des huiles aromatiques et l'hydrogénation en phase gazeuse du benzène [Kriz et al 1995]. De plus, les revêtements en alliages Ni-Mo sont considérés comme une alternative écologique au chromage en raison de leurs bonnes caractéristiques de protection contre la corrosion [Prioteasa et al 2010].

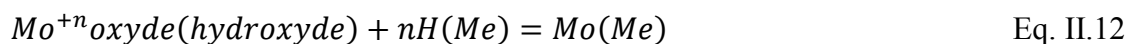
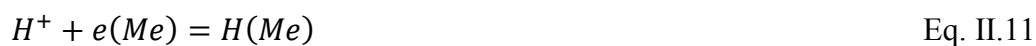
Navarro-Flores et al.(2005) ont étudié les propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène des électrodépôts Ni-Mo. Ils ont observé que l'introduction du Mo dans le réseau cristallin du Ni pour former des alliages Ni-Mo peut considérablement améliorer les propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène en diminuant la pente de Tafel et en augmentant la densité du courant d'échange. Cependant, la comparaison entre deux alliages Ni-Mo avec deux compositions différentes (12 et 25 at. %Mo) a permis de conclure que la plus petite teneur en Mo entraînait une meilleure propriété catalytique. De plus, une autre étude a été menée sur les dépôts de Ni pur, Ni-Mo, NiW et Ni-Fe en suivant l'évolution de deux facteurs importants pour les catalyseurs qui sont : la rugosité de surface et l'activité electrocatalytique intrinsèque. Il a été trouvé que le dépôt Ni_{7,3}Mo, (teneur en Mo de 12 at. %), présente une meilleure activité electrocatalytique globale en comparaison avec le dépôt Ni_{3,4}W, (teneur en W de 23 at. %). Ce comportement a été lié à la plus grande rugosité de surface du dépôt Ni_{7,3}Mo par rapport au dépôt Ni_{3,4}W.

L'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des revêtements Ni-Mo préparés par électrodéposition a montré que la température de recuit peut aider à augmenter la microdureté de ces revêtements. Il a été également trouvé que le Cr présente une meilleure résistance à la corrosion en milieu chlorure, mais l'alliage Ni₁₃Mo pourrait être un substitut potentiel des revêtements de Cr lorsque la température de fonctionnement est supérieure à 100 ° C [Lima-Neto et al 2010].

Une étude complète sur les alliages du Mo avec les éléments de transition (Ni, Co, Fe) a été réalisée [Brenner, 1963]. Plusieurs conditions d'électrodéposition ont été discutées en

détail. Il a été suggéré que les propriétés physiques des alliages au Mo ne sont pas aussi bonnes que celles des alliages au W. Actuellement, il est reconnu que les alliages Ni-Mo, sont de bons catalyseurs pour la réaction de dégagement d'hydrogène [Han et al 2010, RAJ et al 1992, Navarro, et al 2005], et aussi en termes d'activité électrocatalytique globale en raison de leur plus grande rugosité de surface [Navarro et al 2005].

Une caractéristique unique de l'électrodéposition des dépôts Ni-W et Ni-Mo est que le W et le Mo ne peuvent pas être électrodéposés à partir d'électrolytes aqueux sans un métal inducteur, tel que le Ni. Ce comportement est appelé codéposition induite. Plusieurs approches théoriques ont été discutées pour décrire ce phénomène [Bairachna, 2011]. Le mécanisme d'électrodéposition des alliages contenant du Mo a été proposé suite à l'étude des alliages à base des éléments du groupe de Fer alliés au Mo ou au W. Le rôle du métal du groupe de Fer consiste à retenir de grandes quantités d'hydrogène atomique à la surface de l'électrode pour expliquer la raison pour laquelle le Mo est déposé à partir des solutions aqueuses, [Fukushima et al 1979]. Le mécanisme suppose que les métaux réfractaires partiellement réduits forment un film d'oxyde et sont encore complètement réduits par l'hydrogène atomique.



où

n : valence du Mo,

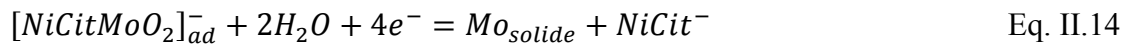
Me : métal inducteur du groupe de Fer,

H (Me): hydrogène atomique à la surface du métal,

Mo (Me): Molybdène déposé sur la surface d'un métal du groupe de Fer.

D'autres travaux ont montré que la quantité de Mo dans le dépôt n'était pas corrélée à la quantité d'hydrogène dégagée dans la réaction secondaire. Il ont également trouvé qu'une teneur élevée en Mo pourrait être déposée à partir d'un électrolyte aqueux avec une efficacité

de courant à la fois élevée et faible, suggérant ainsi que l'hydrogène n'est pas un composant déterminant pour la codéposition induite [Podlaha et Landolt 1996]. Ainsi, le mécanisme proposé pour prédire l'électrodéposition des dépôts Ni-Mo, Co-Mo et Fe-Mo est le suivant :



L'étude de l'effet de la vitesse de rotation des électrodes sur l'électrodéposition des alliages Ni-Mo a montré une augmentation considérable de la teneur en Mo dans les dépôts lorsque le transport de masse du molybdate était limité dans l'électrolyte. La vitesse de rotation augmentait également l'efficacité du courant, lorsque la densité de courant appliquée était élevée. Toutefois, la présence du molybdate dans l'électrolyte diminuait la teneur en Mo dans le dépôt dans un domaine de concentration de 0.015 à 0.045 M, lorsque la densité de courant appliquée était faible, $\sim 40 \text{ mA/cm}^2$ [Podlaha et Landolt 1996]. L'effet de l'ammoniac sur la codéposition induite du Mo a été également étudié. Il a été constaté que l'ammoniac améliorait considérablement l'efficacité du courant, mais diminuait la teneur en Mo dans les dépôts. De plus, en utilisant un électrolyte avec une concentration limitée de Ni, il a été constaté que la vitesse de rotation des électrodes n'affectait pas de manière significative la composition des dépôts mais a amélioré les densités partielles des courants de Ni et de Mo de manière équivalente. Cependant, ils ont conclu que cela était dû à la faible concentration de Ni dans l'électrolyte, limitant le taux de réduction du Mo.

La cinétique de l'électrodéposition des alliages Ni-Mo sur des substrats en acier à partir de bains aqueux de citrate – ammoniac a été suivie en utilisant différentes concentrations de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0.003–0.096M) à pH 8 et 11. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration en ions molybdates dans le bain, ainsi qu'une augmentation de la vitesse de transport de masse, conduit à une augmentation de la teneur en Mo dans les dépôts. Cependant, dans toutes les conditions étudiées les dépôts Ni-Mo sont plus favorables que le Ni pur et le processus d'évolution de l'hydrogène est fortement associé au dépôt du Mo [Lehman et al 2012].

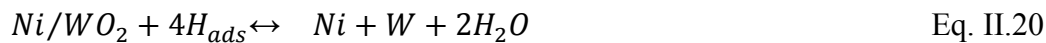
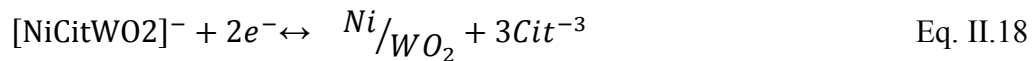
L'influence du pH (6-8-10) ainsi que la concentration de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la structure cristalline, la composition et l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène sur les dépôts binaires Ni-Mo a été abordée. Les résultats obtenus montrent que l'alliage déposé à partir d'un électrolyte à 32 mM de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et à pH 6 contenant 28.5 at% Mo représente une meilleure activité catalytique pour le processus de dégagement d'hydrogène (21 mV/déc) que celle du Ni pur (122 mV/déc) [Mech, et al 2013].

Les propriétés électrochimiques des revêtements composites à base de Ni, contenant de la poudre de Mo comme composant supplémentaire ont été étudiées en utilisant différentes densités de courant (100-300 mA/cm²) et à pH (5.4 et 5.8). Il a été affirmé que la teneur en Mo dépend de la densité du courant appliquée et varie entre 28 et 46 wt. % Mo. Il a été montré que l'activité apparente des revêtements composites Ni + Mo pour la réaction de dégagement d'hydrogène est meilleure ($\eta = 215\text{mV}$) par rapport à celle du Ni pure ($\eta = 358\text{mV}$) [Kubiszteal et al 2007].

Les films nanocristallins Ni-W présentent d'excellents taux de corrosion aussi bas que ceux d'un acier inoxydable typique [Younes et al2000, Younes et al 2003]. Ces alliages seraient utilisés comme barrière de diffusion entre le Cu et le Si dans les circuits intégrés à très grande échelle et les micros systèmes électromécaniques (MEMS).

L'électrodéposition des films minces Ni-W et Co-W à partir de bains citriques contenant de l'acide borique comme agent tampon a été étudiée dans le but de comprendre la relation entre la composition de l'électrolyte, le pH, le mode d'électrolyse (courant continu/pulsé), la température et les propriétés des revêtements obtenus (résistance à la corrosion, activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène, microdureté et propriétés magnétiques). Les résultats de cette étude montrent que les dépôts Ni-W présentent une teneur en W de 5 à 55wt.%, une microdureté d'environ 400 à 700 HV et un champ coercitif de l'ordre de 35 Oe. La teneur en W dans le dépôt augmente avec l'augmentation de la densité de courant de 1 à 5 A/dm², et une teneur maximale de W a été atteinte pour un pH de 6.5 à 7.3 [Nenastina et al 2007]. Un mécanisme a été proposé pour la codéposition des alliages Ni-W en tenant compte des mécanismes précédents :





La codéposition induite dans les alliages Ni-W obtenus par électrodéposition à partir d'un bain de citrate a été étudiée. Pour une concentration des ions de Ni de 0.1 M, la variation des concentrations du W dans l'électrolyte conduit à l'augmentation de la teneur en W dans les dépôts de ~ 2 à ~ 50 at.% en appliquant une densité de courant de 15 mA/cm². Toutefois, l'ajout de l'ammoniac dans l'électrolyte a fait augmenter la teneur en W dans les dépôts à ~ 10 at.%. De plus, il a été constaté qu'une teneur maximale en W de l'ordre de 35 at.% est atteinte à pH de 7.5 - 8.0. Des alliages amorphes ont été obtenus lorsque la teneur en W était de 20 at% à 40 at. % [Younes et al 2001].

L'étude de l'effet de l'ajout du citrate d'ammonium dans l'électrolyte a été abordée. Une augmentation de la teneur en W, des contraintes internes dans les dépôts et de leur microdureté a été constatée. Ainsi, la concentration des dépôts en W variait de 1 à 5%, les contraintes internes varient entre 16 et 108 MPa et la microdureté augmente de 200 à 700 HV [Huang, 1997].

La dureté et la résistance à l'usure par glissement des dépôts nanocristallins Ni-W ont été étudiées. Les auteurs suggèrent que la teneur en W dans les dépôts Ni-W augmente avec l'augmentation de la densité de courant ce qui conduit à une réduction de la taille des cristallites jusqu'à 15 nm. Toutefois, les alliages Ni-W avec (9.33 at.% W) obtenus à 75°C présentent une dureté maximale de 638 HV. Il a été également trouvé que le taux d'usure spécifique est réduit, lorsque la taille des cristallites diminue en raison de l'augmentation de la dureté. Une valeur minimale est atteinte lorsque la taille des cristallites est de l'ordre de 20 nm. Le taux d'usure spécifique a augmenté avec une réduction supplémentaire de la taille des cristallites jusqu'à 13 nm et les revêtements avec 6–8 at.% W présentent une bonne résistance à l'usure [Sriraman et al 2006].

Une étude par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission a montré que la taille des cristallites des alliages Ni-W diminue avec l'augmentation de la fraction atomique du W dans les films déposés. Les résultats de cette étude montrent que

lorsque le pourcentage atomique du W augmenté de 2.5% à 23%, la taille des cristallites correspondantes diminuent pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10 nm. En plus, l'élargissement des pics de diffraction associée à la réduction de la taille des cristallites ainsi que des changements dans la position de ces pics ont également été observés. Ces comportements ont été liés à la formation d'une solution solide des atomes de W dans le réseau du Ni [Detor et al.2007].

Des revêtements Ni-W ont été préparés par électrodéposition sur un substrat de Ni à partir d'un bain de citrate d'ammoniaque en utilisant différents rapports molaire Ni:W (5:1, 1:1), différentes densité du courant (25, 50, 100 ,150 mA/cm²) et différentes valeurs du pH (8-9-10-11). Il a été constaté que l'activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène des électrodes obtenues dépend fortement des conditions de déposition. Le rapport Ni:W 5:1 fournit des électrodes plus actives que le rapport 1:1 et les échantillons obtenus sous des hautes densités de courant (150 mA/cm²) et pH=10, présentaient la plus faible surtension (410 mV) pour la réaction de dégagement d'hydrogène [Tasić et al 2013].

L'étude de l'électrodéposition des revêtements Ni-W dans des solutions de citrate acides et alcalines contenant de l'asparagine (Asn) en utilisant différentes densités de courant (4~16 A/dm²) et différentes valeurs du pH (3-9) a montré que la concentration du W dans les revêtements Ni-W augmentait avec l'augmentation du pH et la plus grande valeur de la concentration de W était détectée dans le revêtement préparé à partir d'une solution de citrate pur à pH 7.5 [Juškenas et al 2006].

II.4.2 Propriétés et utilisations des alliages ternaires Ni-Mo-W

Étant donné que les alliages de W ont des propriétés mécaniques exceptionnelles et que les alliages de Mo ont des propriétés catalytiques extraordinaires, un matériau amélioré peut être obtenu par leur combinaison, tels que les dépôts Ni-Mo-W. Ces alliages peuvent avoir de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène et des propriétés mécaniques améliorées en introduisant le W. De plus, leur préparation par électrodéposition peut offrir un procédé de coût relativement faible, qui peut également revêtir facilement des substrats de forme compliquée pour augmenter la surface. Les travaux antérieurs sur ces alliages sont résumés dans la section suivante.

L'étude de l'effet de la densité de courant (25~45mA/cm²) et de la concentration du Na₂MoO₄.2H₂O (55~135g/l) sur la composition, la morphologie et les propriétés électrochimiques des revêtements Ni-Mo-W électrodéposés par la méthode du courant pulsé a été réalisée. Les résultats de cette étude ont montré que l'état amorphe des revêtements Ni-Mo-W dépend principalement de la teneur en Mo dans les dépôts. Il a été également affirmé que l'ajout du W dans les revêtements Ni-Mo pourrait augmenter efficacement l'activité pour la réaction de dégagement d'hydrogène (80 °C, $\eta_{200} = 80$ mV) en milieu alcalin [Jinping et al 2015].

Une autre étude a été menée sur l'effet de la densité de courant qui varie entre 50 et 450 mA/cm² et de la concentration de Na₂MoO₄.2H₂O (0.005 M, 0.075 M) sur la composition des dépôts Ni-Mo-W préparés sur des électrodes cylindriques en rotation dans un électrolyte citrate-acide borique à pH 7. Il a été constaté que les dépôts Ni-W-Mo préparés à partir d'une solution équimolaire, la teneur en Mo dans le dépôt est significativement plus élevée que celle du W et l'introduction du molybdate dans l'électrolyte a réduit les taux de dépôt du Ni et du W, avec des ordres de réaction négatifs [Sun et al 2013].

Les aspects électrochimiques du processus de déposition et les mécanismes de nucléation et de croissance des alliages Ni-Mo-W préparés à partir d'un électrolyte de citrate sans ammoniac ont été étudiés. Une attention particulière a été portée aux effets du rapport Mo/W dans le bain de placage et du potentiel de dépôt sur la résistance à la corrosion et l'activité électrocatalytique des alliages pour la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin. Les auteurs suggèrent que dans un électrolyte où le rapport MoO₄⁻²/WO₄⁻² = 1:1, la teneur du Mo dans les dépôts est supérieure à celle du W, indiquant une codéposition induite avantageuse pour le Mo par rapport au W. De plus, le mécanisme de nucléation étudié selon le modèle théorique de Scharifker-Hills, a révélé une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle. Par ailleurs, l'augmentation du rapport MoO₄⁻²/WO₄⁻² dans l'électrolyte réduisait à la fois la teneur en Ni et en W dans les dépôts. Cependant, une tendance différente a été observée dans une solution équimolaire, lors de l'application de potentiels plus négatifs, les teneurs en Mo et en W ont diminué, conduisant à une augmentation de la quantité de Ni. La stabilité en milieu corrosif et les performances catalytiques des revêtements dépendaient principalement des surpotentiels appliqués [Allam, et al 2017].

II.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'avoir une idée sur les principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux, où on a vu les différents phénomènes et lois de nucléation et de croissance électrochimique qui interviennent lors de la déposition des métaux et alliages, ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires qui affectent un dépôt métallique. Enfin, une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs réalisés sur les systèmes Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mo-W a été présentée.

Chapitre III

Matériels et Méthodes de caractérisation

Ce chapitre est consacré à une description générale des différents dispositifs expérimentaux et méthodes utilisées dans le cadre de cette étude pour l'élaboration des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W sous différentes conditions. Une description de ces conditions permettra, dans un premier temps, de donner la démarche expérimentale suivie pour l'élaboration des échantillons. Les techniques électrochimiques utilisées pour suivre les propriétés catalytiques des dépôts sont à leurs tours présentées. En fin, les aspects fondamentaux des différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les mécanismes de formation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W sont également abordés dans ce chapitre.

III.1. Matériels et protocole expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire les conditions de la préparation des bains ainsi que la méthodologie utilisée pour l'élaboration des revêtements Ni-Mo et Ni-Mo-W en régime continu.

III.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un montage classique d'électrodéposition qui est constitué principalement d'une cellule en verre d'une capacité de 100 ml contenant le bain électrolytique. Les électrodes (anode et cathode) sont immergées dans le bain électrolytique et sont reliées à un générateur de courant. Pour l'étude des processus électrochimiques, on a introduit une troisième électrode, par laquelle ne passe aucun courant, qui fournit un potentiel de référence.

✓ *Matériel utilisé*

Générateur de courant continu

Multimètre

pH - mètre

Agitateur mécanique avec le barreau magnétique

Balance électronique

Thermomètre.

Chronomètre

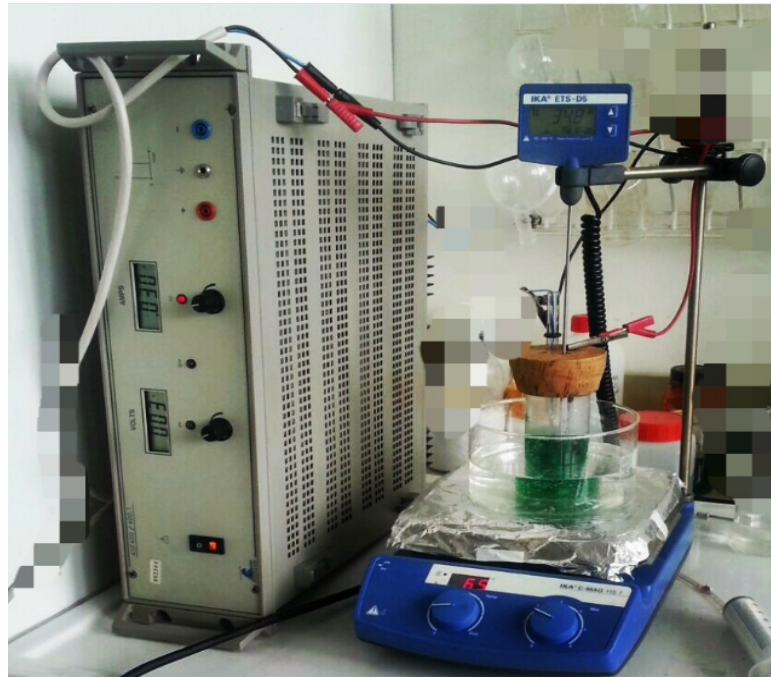


Figure III.1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts Ni-Mo et Ni-Mo-W (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (*IPCMS*)-France)

III.1.2. Electrodes utilisées

III.1.2.1. Electrode de travail (Cathode)

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. Sa nature chimique et son état de surface conditionne les réactions interfaciales. L'électrode de travail est choisie en fonction de sa stabilité, son domaine de polarisation, ses paramètres de maille, mais aussi en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Pour la réalisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W, l'électrode de travail est une plaque plane rectangulaire en cuivre pur 99.99 % de 4 cm² de surface. Cette dernière a subi un protocole rigoureux de nettoyage avant chaque manipulation.

III.1.2.2. Electrode auxiliaire (Anode)

C'est un matériau conducteur qui vient compléter le circuit électrique, il sert d'un conducteur inerte tel que le platine ou le graphite. L'électrode auxiliaire est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Elle possède généralement une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de faciliter le passage du courant électrique engendré par les réactions qui ont lieu à la cathode. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode doit être supérieur ou au moins égal à 1. La stabilité de l'électrolyte, le rendement cathodique ainsi que la qualité du dépôt dépendent de

ce rapport [Godon, 2010]. Dans ce travail, nous avons utilisé deux types d'électrode auxiliaire, l'une est une tige en graphite utilisée pour l'électrodéposition des couches minces de Ni-Mo et Ni-Mo-W et l'autre est un fil de platine de 1mm de diamètre pour l'étude électrochimique.

III.1.2.3. Electrode de référence

Une électrode de référence possède un potentiel constant quelque soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et le type de la jonction électrolytique. Celles qui sont couramment utilisées dans les solutions aqueuses, sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 242 \text{ mV/ENH}$
- L'électrode au chlorure d'argent saturée: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E(\text{Ag}/\text{AgCl})=199 \text{ mV/ENH}$
- L'électrode a Oxyde Mercurique (Hg/HgO): $E(\text{Hg}/\text{HgO}) = 175\text{mV/ENH}$

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène dite normale (ENH). Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine de potentielles thermodynamiques.

Pour notre travail, l'électrode de référence utilisée est une électrode a Oxyde Mercurique (Hg/HgO) dont le potentiel est de 175mV/ENH à température standard. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution.

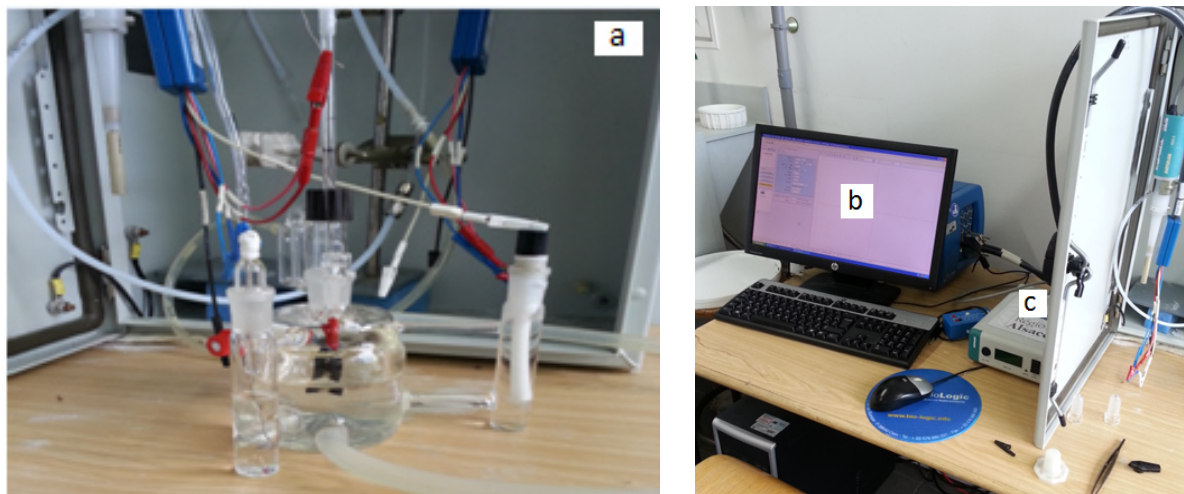


Figure III.2 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique électrochimique, a: cellule électrochimique, b: PC pilote, c: Potentiostat galvanostat. (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) Strasbourg-France).

III.1.3. Electrolyte

L'électrolyte est une solution dont le rôle essentiel est celui de fournir les espèces nécessaires aux réactions électrochimiques. Les solutions électrolytiques utilisées pour la préparation des dépôts sont des solutions à base de citrate de sodium di-hydraté tri-sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme électrolyte support dont la composition est présentée dans le **tableau III.1**. Pour étudier les propriétés électrocatalytiques des couches de Ni-Mo-W préparées, nous avons utilisé des solutions de 0.1M NaOH à 50°C.

Tableau III.1: Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces Ni-Mo et leurs rôles.

Réactifs	Formule	Apparence	Rôle
Sulfate de nickel hexahydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solide sous forme de cristaux bleu inodore	Générer les ions Ni^{2+} dans le bain
Molybdate de potassium dihydraté	$\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Solide poudreux ou en cristaux blanc inodore	Générer les ions Mo^{+6} dans le bain
Citrate de sodium dihydraté	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Solide blanc poudreux	Diminue la tension superficielle à l'interface métal-solution
Acide borique	H_3BO_3	Solide poudreux ou en cristaux blanc inodore	Tamponner le pH du bain
Polyvinylpyrrolidone	PVP	Poudre blanche hygroscopique	<ul style="list-style-type: none"> • Agent mouillant et affineur de grain • Inhibiteur de corrosion • Brillance des dépôts

III.1.4. Préparation des substrats

Les substrats utilisés ont subi régulièrement un polissage mécanique, cette opération consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, de granulométries décroissantes (800, 2000, 2400), puis décapée chimiquement avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 dilué (0.2M) pendant 1 min. Ensuite, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées pendant 5min dans une solution d'acétone à 99,5% suivi d'un rinçage à l'eau distillée et soigneusement séchées au papier absorbant et conservées à l'abri de l'air. Ces étapes sont nécessaires afin d'éliminer toutes les impuretés en surface car les dépôts sont sensibles à l'état de surface. Egalement, après chaque utilisation, la surface de la tige en

graphite utilisée comme anode est soigneusement traitée (polissage, nettoyage à l'acétone, et rinçage à l'eau distillée).

III.2. Elaboration des couches minces de Ni-Mo et Ni-Mo-W

III.2.1. Elaboration des couches minces de Ni-Mo

Les couches minces Ni-Mo ont été déposées à partir d'un électrolyte dont la composition est présentée dans le **tableau III. 2**. L'électrodéposition des couches a été réalisée dans une cellule électrochimique à deux électrodes : une tige en graphite a été utilisée comme contre électrode et des plaques en Cuivre comme électrode de travail. Les dépôts ont été effectués pendant 30 min à température ambiante qui était de l'ordre de 25°C en variant la densité de courant et la concentration des ions de Mo. Le volume réactionnel dans lequel l'électrodéposition a été réalisée était de 100 ml et sous agitation magnétique. Des solutions d'hydroxyde de sodium et de l'acide sulfurique diluées ont été utilisées pour ajuster le pH de l'électrolyte.

Tableau III.2 : Composition des bains et conditions expérimentales pour l'élaboration des couches Ni-Mo.

Réactifs	Concentration	Paramètres expérimentaux	Valeurs
NiSO ₄ .6H ₂ O	0.12M	Densité de courant (mA/cm ²)	20, 25 et 30
K ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.006-0.012M Mo/Ni: 5%, 10% et 15%	Temps de déposition (min)	30
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.15M	pH du bain	4
H ₃ BO ₃	8g/l	Température (°C)	25
PVP	0, 5.10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁴ M	Agitation (rpm)	150

III.2.2. Elaboration des couches minces Ni-Mo-W

Dans cette partie, le protocole de l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W est le même que celui présenté pour la déposition des couches de Ni-Mo. Toutefois, la composition et les conditions expérimentales utilisées pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W sont présentées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Composition des bains et conditions expérimentales pour l'élaboration des couches Ni-Mo-W.

Réactifs	Concentration	Paramètres expérimentaux	Valeurs
NiSO ₄ .6H ₂ O	0.12M	Densité de courant (mA/cm ²)	20, 35
K ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.006-0.012M Mo/Ni: 5%, 10% et 15%	Temps de déposition (min)	30, 10
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0.01-0.1M		
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0.15M	pH du bain	5.5, 6.5, 7.5
H ₃ BO ₃	8g/l	Température (°C)	25
PVP	10 ⁻⁴ M	Agitation (rpm)	150

III.3. Méthodes de caractérisation des couches

III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage

Parmi toutes les techniques de caractérisation des matériaux, la microscopie électronique à balayage fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants. C'est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces. Elle est non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon étudié. Le microscope électronique à balayage (MEB) est équipé d'un détecteur de rayons X qui permet de faire une analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons. Ceci est connu par l'analyse EDX (spectroscopie à dispersion d'énergie). Lorsque la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau (**Figure III.3**).

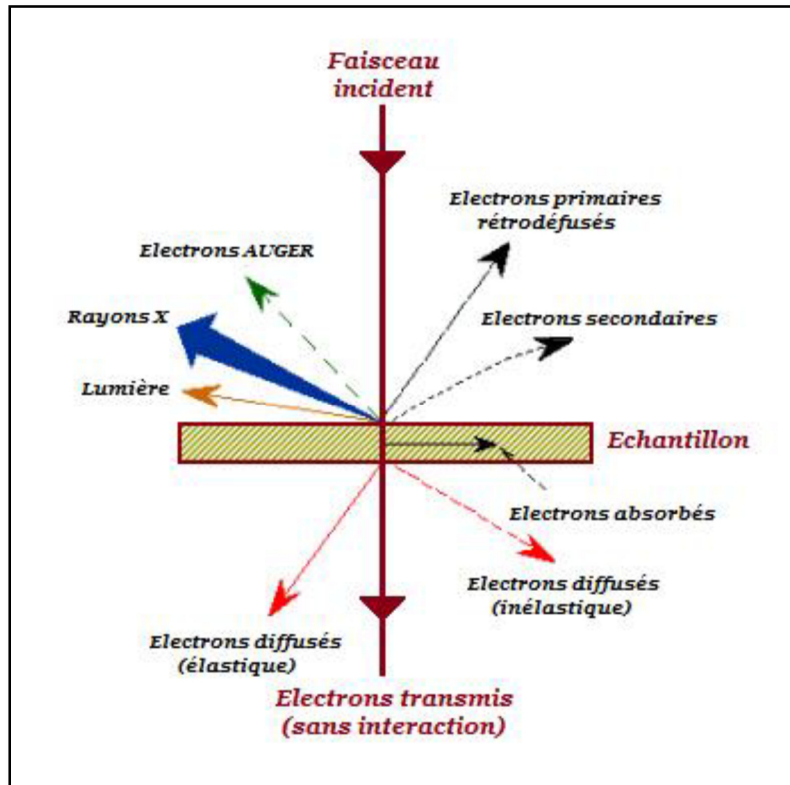


Figure III.3: Les radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Les principaux éléments composant un MEB sont : un canon d'électrons (faisceau), une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseurs permettant l'obtention d'un fin faisceau, un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal permet d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la **Figure (III.4)**.

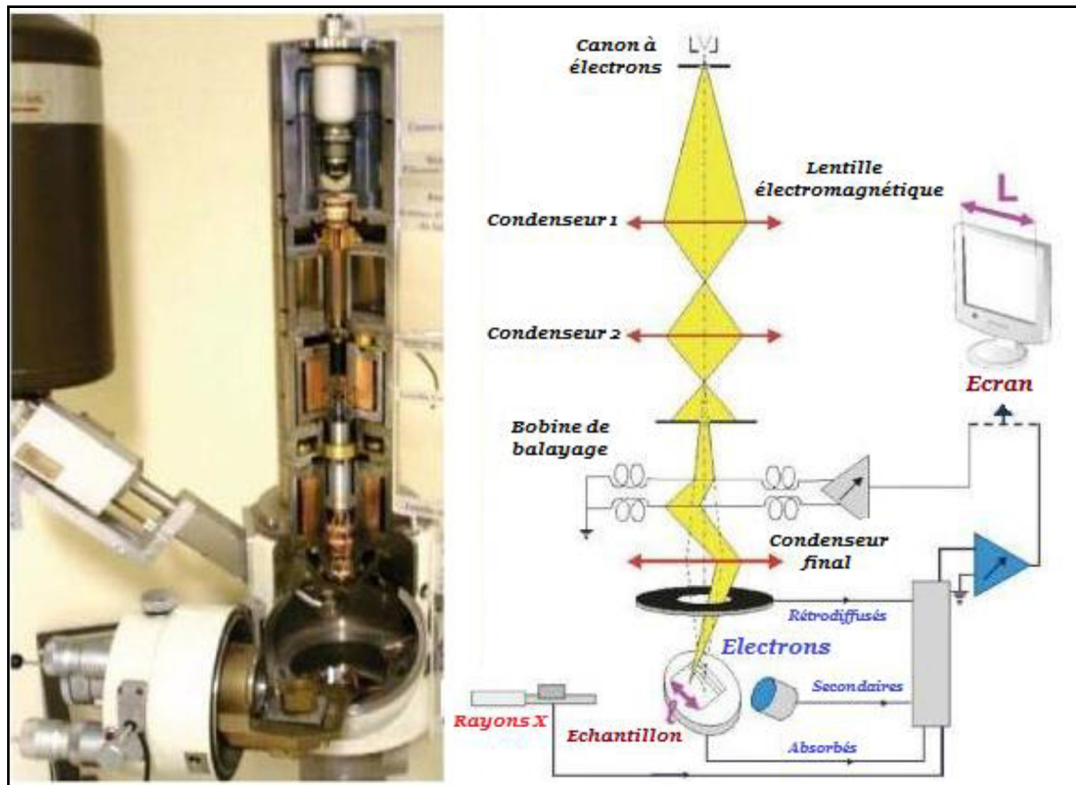


Figure III.4 : Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

L'étude morphologique et l'analyse EDX des couches minces Ni-Mo-W ont été suivies par un MEB, *Jeol-6700 F*, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (*IPCMS*), France. Les micrographies de la surface des couches permettent de suivre l'évolution de la taille, la forme et la distribution des particules. Par ailleurs, la morphologie des couches minces Ni-Mo a été suivie par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil *Quanta 650 FEG* de FEI, du Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdès, Algérie.

III.3.2. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)

Le MEB utilisé dans ce travail est équipé d'un système de microanalyse aux rayons X (EDX), ce qui permet de fournir des informations quantitatives sur la composition chimique de la surface examinée des couches minces obtenues. Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre discret de raies X dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité.

III.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive qui a pour but d'obtenir des informations sur la structure cristalline et la nature du dépôt obtenu, qu'il soit à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils. Elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites.

L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde, λ , généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} comme il est illustré sur la **figure III.5**.

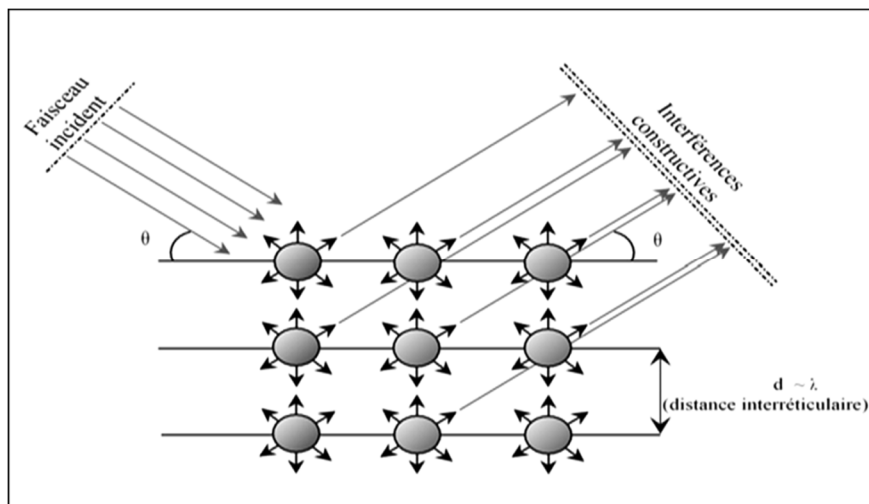


Figure III.5 : Illustration du phénomène de diffraction des RX par les plans réticulaires.

Le phénomène de diffraction des RX est régi par la loi de Bragg donnée par la relation suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. III.1}$$

d_{hkl} : La distance entre deux plans réticulaires (Å).

θ : Angle de diffraction des rayons X (degré).

n : Ordre de la diffraction (entier naturel).

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å).

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 illustrant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Les positions de ces pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau étudié. En effet, de la connaissance des angles de diffraction θ_{hkl} , on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} , on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS) si le composé est déjà connu et répertorié.

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille des cristallites. De nombreux travaux estiment la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la taille moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$L = \frac{k \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad \text{Eq.III.2}$$

- B : Largeur à mi-hauteur
 L : Taille moyenne des cristallites
 k : Constante de Scherrer $k = 0.9$

Les diffractogrammes des couches minces Ni-Mo élaborées par électrodéposition en variant la densité de courant ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO du Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdès, Algérie. Les spectres de DRX ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, dans le domaine angulaire $2\theta = 30-85^\circ$ avec un pas de 0.017° et un temps de mesure de 81.4s par pas. Par ailleurs, les diagrammes de DRX obtenues sur des couches minces Ni-Mo-W ont été enregistrés sur un diffractomètre BrukerD8, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)- France, dans la géométrie Bragg-Brentano($\theta-2\theta$) avec un pas de 0.02° en utilisant le rayonnement Cu- $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.154056 \text{ nm}$.

III.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet d'aider à l'identification de la structure des composés et mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels caractéristiques. Elle peut être complétée par d'autres analyses spectroscopiques pour pouvoir donner la structure précise du composé. Quand un faisceau de lumière infrarouge traverse l'échantillon de la matière à analyser une partie sera absorbée et des modifications des liaisons interatomiques (vibrations, déformations) auront lieu. Ces changements sont perçus par le détecteur et l'examen de la lumière transmise qui permet d'établir le spectre infrarouge en absorbance ($A = -\log T$) ou en transmittance ($T = I/I_0$), représentant la quantité d'énergie absorbée ou transmise en fonction du nombre d'onde ($1/\lambda$).



Figure III.6 Photographie du spectrophotomètre IRTF (Laboratoire LAIGM de l'université 08 Mai 1945-Guelma).

Dans cette étude, les spectres infrarouge des couches minces Ni-Mo ont été enregistrés sur un spectrophotomètre modèle (Spectrum one Perkin Elmer de laboratoire LAIGM de l'université 08 Mai 1945 Guelma) piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données, permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge dans un domaine de nombre d'onde de $400-4000\text{ cm}^{-1}$ correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et le nombre de scans est de 10.

III.3.5. Techniques électrochimiques

III.3.5.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante et non destructive permettant d'étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. C'est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution. Ainsi elle est largement répandue dans différents domaines de recherche tels que la corrosion [Priyantha et al 2004, Dong et al 2009], la caractérisation des couches minces, les revêtements et les polymères conducteurs [Inzelt et al 1994], le comportement d'adsorption des couches minces inorganiques [Benavente et al 1996], les piles à combustibles et les batteries [Paganin et al 1998, Huet et al 1998], les capteurs et les biocapteurs [Pejcic et al 2006, Shervedani et al 2006].

La spectroscopie d'impédance électrochimique comporte de nombreux avantages. Les plus importants sont :

- a) Une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
- b) Une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant/potentiel linéaire.
- c) Une large gamme de fréquences (entre 10^{-4} – 10^{+6} Hz) [Bard, 2000]

Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance électrochimique présente l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique.

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents qui apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes

étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation de pulsation $\omega = 2\pi f$, temporelle de l'intensité ou du potentiel par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe noté $Z(\omega)$, qui dépend de la pulsation ω (**figure III.7**).

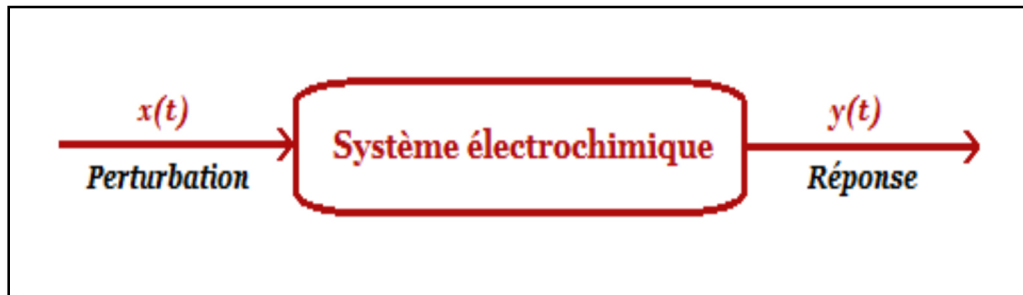


Figure III. 7 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation ω (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal. La tension sinusoïdale est exprimée par la formule suivante :

$$E_t = E \sin \omega t \quad \text{Eq. III.3}$$

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire **figure III.8**.

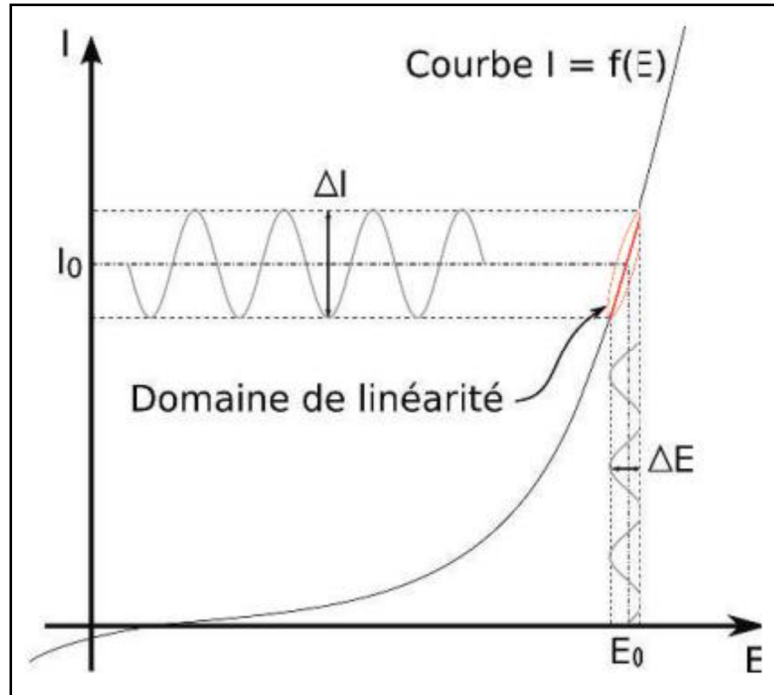


Figure III.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué de résistances, capacités, inductances (appelée fonction de transfert) est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Eq. III.4}$$

Où, en mode potentiostatique, (ω) est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et (ω) la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{Eq. III.5}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{Eq. III.6}$$

Où :

- $|Z|$: le module de l'impédance ;
 φ : le déphasage ;
 Z_r : la partie réelle ;
 Z_j : la partie imaginaire.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(\omega)$ sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $Z_j(\omega)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Z_r(\omega)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist (**figure III.9**).
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(\omega)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent. Ce dernier intervient comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. En effet, l'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Cependant, les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence.

La résistance R_e (R_s) du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t (R_{ct}) est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

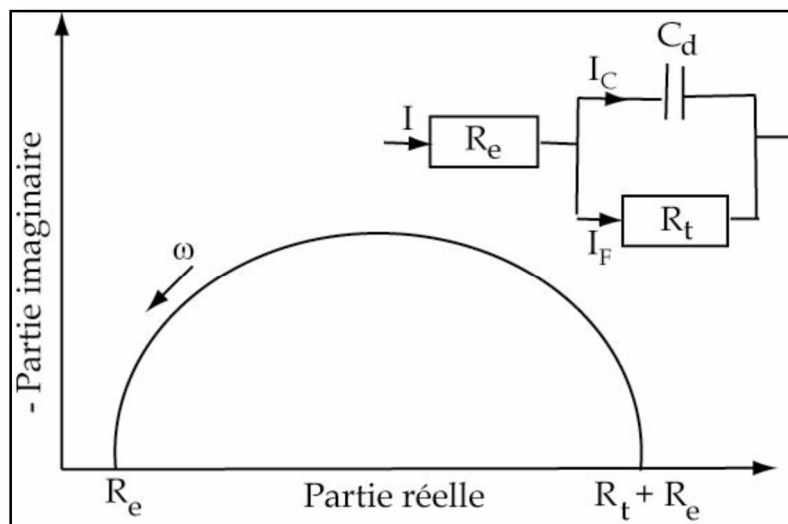


Figure III.9 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

III.3.5.2. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie à courant constant est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques qui consiste à imposer à un système électrochimique un courant d'intensité constante I (alternativement positive et négative) et à mesurer l'évolution temporelle du potentiel $E = f(t)$ d'une des électrodes (d'où le nom de chronopotentiométrie). Durant l'étape où le courant est positif (respectivement négatif), la tension de l'électrode de travail va augmenter (respectivement décroître) plus ou moins rapidement selon les processus électrochimiques mis en jeu. La caractéristique essentielle de ce mode de polarisation réside dans le fait que le transfert massique est contrôlé uniquement par la densité de courant imposée, qui maintient à une valeur fixe le flux massique à l'électrode: l'état local des concentrations est ainsi indépendant du degré d'irréversibilité de la réaction de décharge [Hurwitz, 1960].

Dans ce travail, l'activité électrocatalytique des couches minces Ni-Mo-W élaborées par électrodéposition en variant la concentration de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le pH a été évaluée en fonction de surpotentiel en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode de polarisation galvanostatique (Chronopotentiométrie). Tous les tests électrochimiques en été réalisés dans une solution alcaline de 0.1M NaOH à 50°C sous gaz d'azote dans une gamme de fréquence de 100KHz à 0.1Hz à l'aide d'un potentiostat galvanostat bio-logic-SP300 de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de Strasbourg, France.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W par électrodéposition. Les techniques expérimentales utilisées (MEB-EDX, DRX, IRTF, SIE et chronopotentiométrie) pour la caractérisation des couches élaborées permettant de suivre les changements de la morphologie, la composition chimique, la structure cristalline, et les propriétés catalytiques des couches élaborées ont été également présentées.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre un aperçu théorique sur les plans d'expériences ainsi que les démarches méthodologiques de la planification expérimentale. L'influence des différents facteurs de l'électrodéposition sur la microdureté des couches minces Ni-Mo sera discutée. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation de nos dépôts. La morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches Ni-Mo déposées ont été déterminées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR-TF).

IV.1. Généralités sur les plans d'expériences

Le développement des plans d'expériences présente un intérêt certain dans la mesure où ils permettent d'hierarchiser de façon chiffrée l'influence relative d'un certain nombre de facteurs sur la réponse étudiée et d'identifier les axes prioritaires par la combinaison des niveaux des facteurs susceptibles d'optimiser les performances d'un système. La planification expérimentale regroupe un ensemble de techniques statistiques destinées à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but de comprendre et d'améliorer son fonctionnement. Ainsi, les plans d'expérience permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur trois méthodes principales qui diffèrent dans la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés ces facteurs et les interactions qui peuvent exister.

- ✓ Méthode d'expérimentation uni-factorielle [Pillet, 1992];
- ✓ Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel complet [Goupy, 1996];
- ✓ Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel fractionnaire [Goupy, 2006];

IV.1.1. Terminologie

IV.1.1.1. Réponses, facteurs et niveaux

Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y=f(x_i) \qquad \text{Eq. IV.1}$$

- **Réponse (Y) :** La première étape de cette démarche consiste à bien décrire le problème. La construction du plan dépend étroitement de l'objectif visé. La grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur est appelée la réponse ou la grandeur d'intérêt,

elle doit être exprimée sous forme quantitative afin de permettre l'utilisation des méthodes d'analyses statistiques, telle que l'analyse de la variance ou de régression.

- **Facteurs (x_i)** : Les variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir sont appelées facteurs. Ces variables peuvent être continues ou discontinues, contrôlables ou non contrôlables. Les plans d'expériences permettent d'étudier l'influence d'un grand nombre de facteurs sans multiplier exagérément le nombre des essais,
- **Fonction (f)** : C'est la fonction mathématique qui représente les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux facteurs. Dans le cas des plans d'expériences, cette fonction mathématique est souvent un polynôme dont le degré diffère selon le plan utilisé.
- **Niveaux** : Lorsque l'on étudie un facteur, x_i , on ne le fait pas varier dans de larges proportions mais on le définit toujours en fonction des besoins de l'étude. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes : une valeur inférieure et une valeur supérieure. La borne inférieure retenue par l'expérimentateur appelée **niveau bas** et la borne supérieure, **niveau haut**. On a l'habitude de désigner par le signe moins (-) le niveau bas d'un facteur et par le signe plus (+) son niveau haut.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et de la modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

IV.1.2. Notion d'espace expérimental

Considérons une étude expérimentale où on s'intéresse à une grandeur mesurée à chaque essai et qui dépend de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté représenté sur la **figure IV.1**. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur, ou plus simplement, le domaine du facteur.

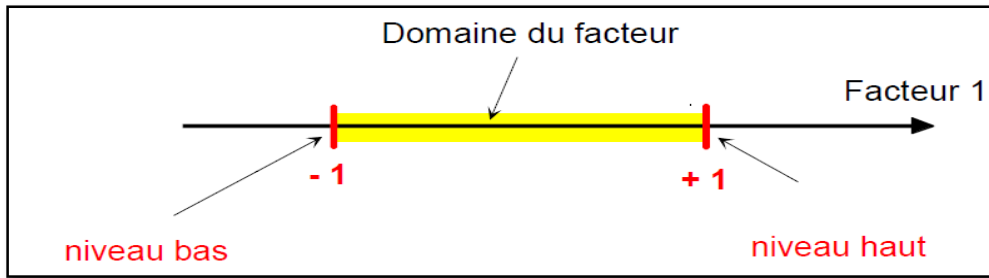


Figure IV.1 : Domaine de variation du facteur.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le domaine d'étude. Ce domaine est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais (**figure IV. 2**). C'est l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace k dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les k facteurs.

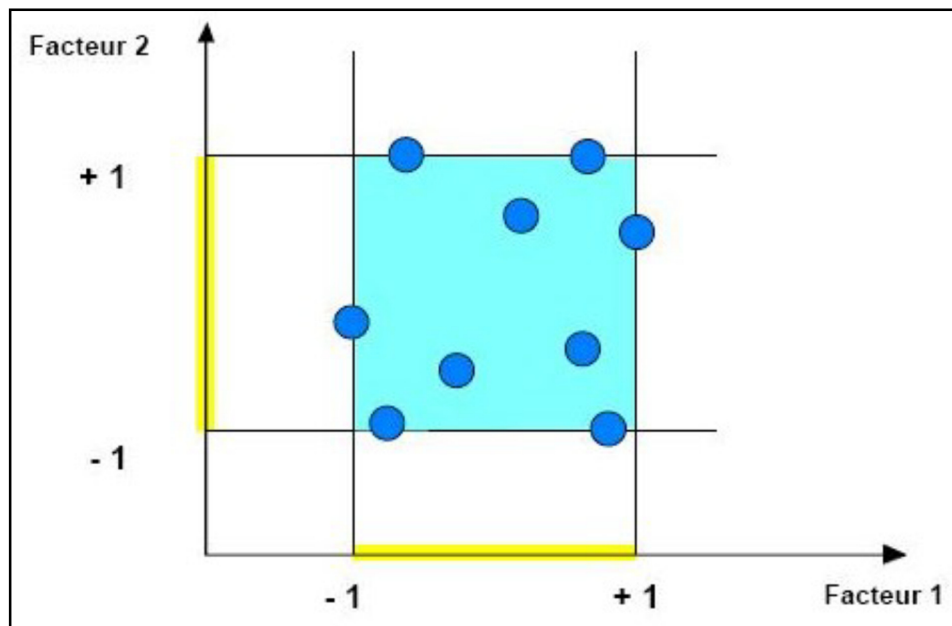


Figure IV.2. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

Les points intérieurs à ce domaine sont les points d'expériences car ils sont la traduction mathématique, par leurs coordonnées de combinaisons et de leurs valeurs des grandeurs physiques correspondantes. Ainsi, le modèle n'est pas valide à l'extérieur du domaine d'étude.

La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, la seconde pour les facteurs. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (**figure. IV.3**).

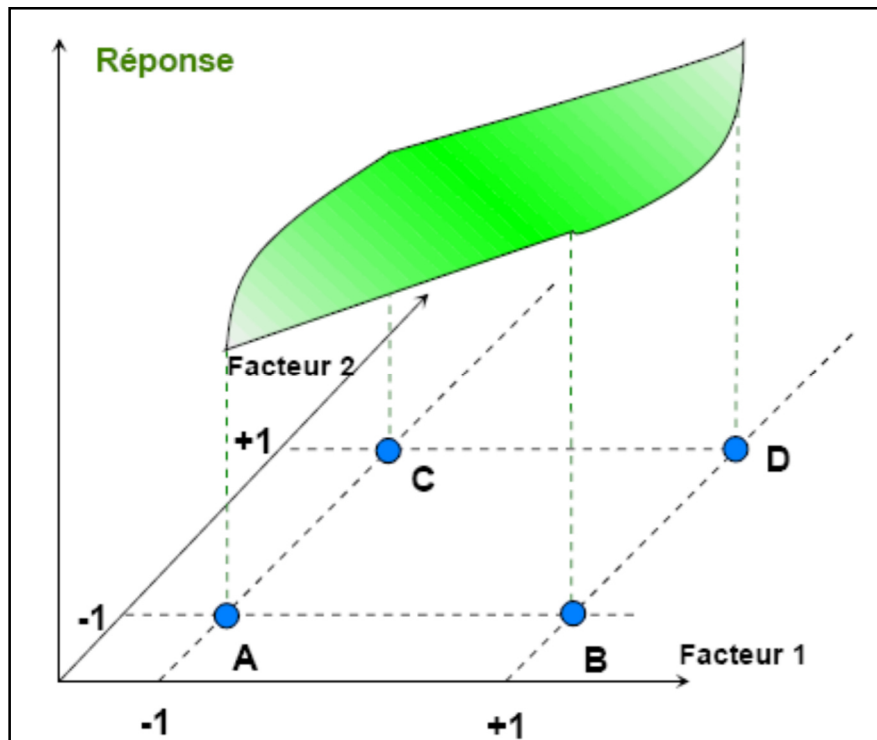


Figure IV.3 : Surface de réponses associées aux points du domaine d'étude.

IV.1.3. Modèle mathématique d'un plan d'expériences

Toute analyse repose sur un modèle qu'il faut spécifier, c'est-à-dire établir la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences permet d'une part de modéliser une variable dépendante Y , dite la réponse en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes x_1, x_2, \dots, x_j en choisissant une forme de modèle la plus adaptée aux objectifs de l'étude. Pour cela, le modèle doit bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt. On peut ainsi écrire le modèle pour une réponse donnée (Y) sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ij} x_i^2 + \sum_{i < j}^k x_i x_j \quad \text{Eq. IV.2}$$

Où

Y: Mesurée au cours de l'expérimentation et obtenue avec une précision donnée.

x_i : Le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de réaliser les expériences.

IV.1.4. Méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi vient pour enrichir les méthodes des plans d'expériences en apportant une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires. Elle a pour but de simplifier le protocole expérimental afin de mettre en évidence les effets des facteurs sur la réponse. Elle se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. C'est une technique d'optimisation expérimentale qui utilise les tableaux orthogonaux standards pour former la matrice de l'expérience, qui permet d'obtenir le maximum d'informations à partir du minimum d'expériences. Le plus grand avantage de cette méthode est l'économie des efforts dans la conduite des expériences, le gain du temps expérimental, la réduction des coûts et la découverte rapide des facteurs importants [Anoop, Kumar, 2008]. La méthode de Taguchi permet de déterminer l'effet des différents paramètres sur la moyenne et la variance d'une caractéristique de performance qui définit l'efficacité du processus [Ross, 1996]. Son aspect original réside dans l'utilisation d'une mesure statistique appelée rapport signal sur bruit, (S/N), comme indicateur de la performance de la qualité (produit et/ou procédé) [Phadke, 1989, Kirati 2020]. La variabilité d'une propriété est due au "facteur de bruit", qui est un facteur difficile à contrôler, cependant, le facteur le plus facile à contrôler est appelé "facteur de contrôle". La variabilité peut être exprimée par le rapport signal sur bruit (S/N). Cette méthode utilise des expériences moins nécessaires pour étudier tous les niveaux de tous les paramètres d'entrée et à filtrer certains effets dus à la variation statistique [Meshkani et al 2015]. Ces rapports S/N sont destinés à

être utilisés comme mesures de l'effet des facteurs de bruit sur les caractéristiques de performance.

Les rapports S/N tiennent compte à la fois de la variabilité des données de réponse et de la proximité de la réponse moyenne à la cible. Les caractéristiques du rapport S/N peuvent être divisées en trois catégories données par les équations. (IV.3) à (IV.5), lorsque la caractéristique est continue :

- (i) Le nominal est la meilleure caractéristique

$$S/N = 10 \log \frac{\bar{y}}{S_y^2} \quad \text{Eq. IV.3}$$

- (ii) Plus petit est la meilleure caractéristique

$$S/N = -10 \log \frac{1}{n} (\sum y_i^2) \quad \text{Eq. IV.4}$$

- (iii) Plus grande est la meilleure caractéristique

$$S/N = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Eq. IV.5}$$

Où :

- \bar{y} : La moyenne des données observées;
 S^2 : La variation de y;
 n : Le nombre total d'expériences ;
 y_i : Le résultat expérimental de la ième expérience.

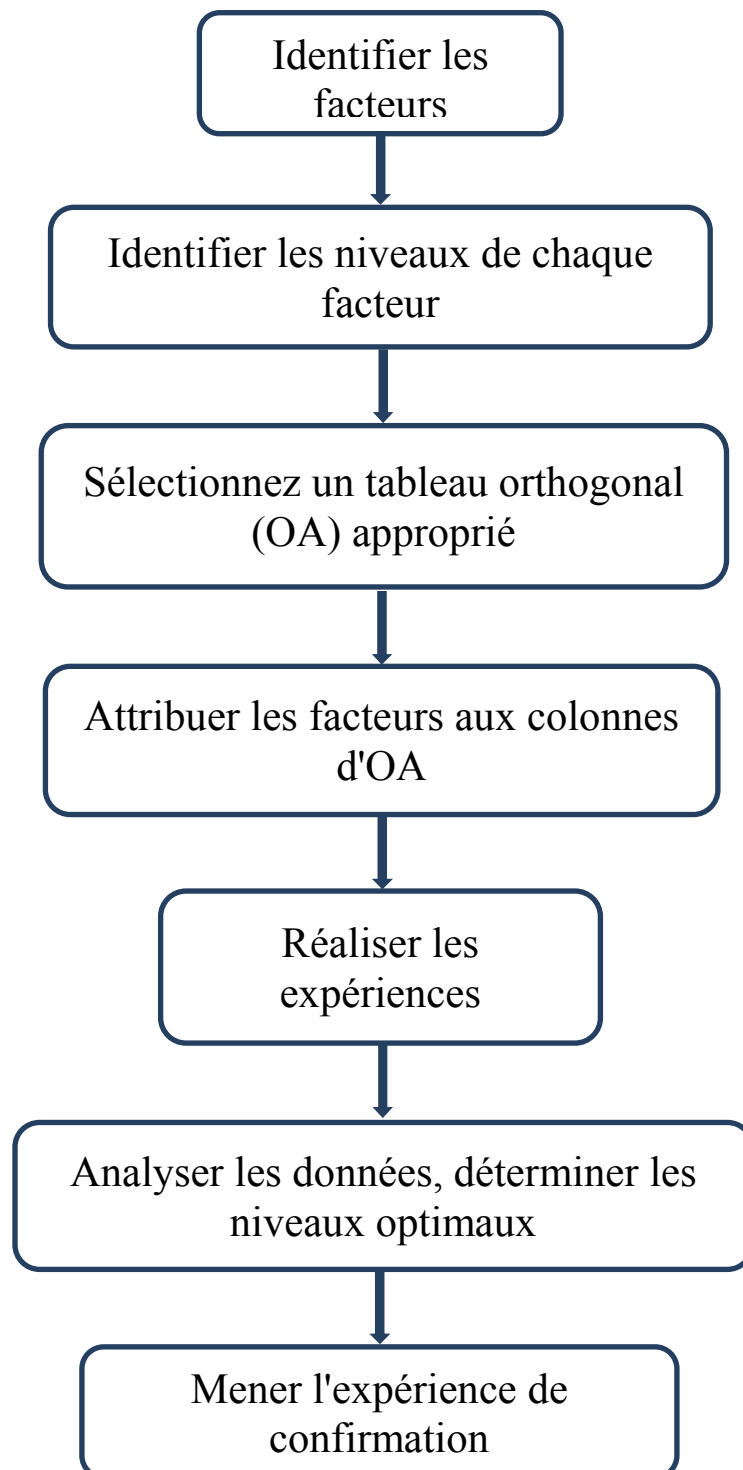


Figure IV.4 Représentation schématique des principales étapes de la mise en œuvre de la méthode de Taguchi.

IV.1.4.1. Validation du modèle mathématique

La validation du modèle mathématique est l'une des étapes fondamentales des plans d'expériences. Avant d'accepter le modèle postulé, il est impératif de vérifier que ce dernier décrit correctement la variation de la réponse étudiée en fonction des facteurs sélectionnés, c-à-dire de comparer le résultat théorique d'une expérience calculée par le modèle, avec le résultat réel d'un essai.

- Si la réponse réelle est très proche de la réponse prédite, le modèle est valide.
- Si la réponse réelle est éloignée de la réponse prédite, le modèle est non valide.

IV.1.4.1.1. Analyse de la variance ANOVA

L'analyse de la variance (ANOVA) est une technique mathématique basée sur une approche des moindres carrés. Elle est utilisée pour estimer l'influence des effets et des interactions simultanées sur les variations constatées de la réponse. Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle et la significativité des coefficients [Pillet, 1997].

➤ Le coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination R^2 peut être défini comme étant la fraction de la variabilité de la réponse expliquée par le modèle. Il permet de juger la qualité d'une régression linéaire par une valeur comprise entre 0 et 1. Plus le coefficient de détermination est proche de 1 ($\geq 0,75$), plus le modèle est meilleur avec un très bon pouvoir prédictif. Ce coefficient mesure le pourcentage de la variation totale expliquée par le modèle, donné par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{\text{Variation expliquée}}{\text{variation total}} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq. IV.6}$$

Ou: \hat{y} : Réponse calculée ou prédite

➤ Coefficient de détermination $R^2_{\text{ajusté}}$

Le coefficient $R^2_{\text{ajusté}}$ tient compte des degrés de liberté du modèle et s'affranchit ainsi du nombre d'expériences. $R^2_{\text{ajusté}}$ varie entre 0 et 1, est donné par la relation suivante:

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - P)}{\sum(y_i - \bar{y})^2 / (N - 1)} \quad \text{Eq. IV.7}$$

Où:

(N-P) : degré de liberté somme des carrés des résidus ou variation inexplicée par le modèle.

(N-1) : degré de liberté somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne.

➤ **Probabilité P (p-value)**

La valeur de P, exprime la probabilité pour un modèle statistique, utilisée pour quantifier la significativité statistique d'un résultat, permettant de connaître l'effet d'un facteur. Si la valeur $p < 0.05$ on considère que l'effet est significatif, sinon, l'effet du facteur est non significatif.

L'effet d'un facteur est obtenu aussi, en calculant la différence entre la moyenne des rapports S/N la plus élevée et la moyenne des rapports S/N la plus basse (Delta). Plus la valeur du delta est grande, plus l'effet du facteur est important.

➤ **Ficher (F-value) et résidus**

Le test Fisher, F, permet de comparer deux variances. Il est donc parfaitement adapté à comparer les deux variances expliquée et inexplicée par le modèle en utilisant la loi statistique de Fisher-Snedecor.

- ❖ Si le F est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne) : les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs.
- ❖ Si le F est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne) : les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus.

IV.2. Synthèse des couches minces Ni-Mo

Dans ce travail, des couches minces Ni-Mo ont été préparées par la méthode d'électrodéposition. Cette méthode est complexe et implique le contrôle d'un grand nombre de paramètres chimiques et opérationnels citons, la composition de l'électrolyte, le pH du bain, la température, les additifs, la densité de courant et le temps de dépôt. L'application de la méthodologie des plans d'expériences est une approche expérimentale appropriée pour optimiser la performance d'un tel processus. Cependant, elle sert à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le temps, le coût et d'augmenter la fiabilité.

L'objectif principal de cette partie est l'optimisation des paramètres d'électrodéposition des dépôts Ni-Mo en utilisant la méthode de Taguchi. La performance de ce procédé a été évaluée par la microdureté des couches Ni-Mo obtenues.

IV.2.1. Mesure de la microdureté

La dureté est définie comme la résistance de l'échantillon à la pénétration d'un corps plus dur. Il s'agit d'une taille anisotrope, variant avec les directions cristallographiques, il est difficile de l'utiliser comme caractéristique absolue, elle est mesurée par l'empreinte laissée par un pénétrateur dans un matériau sous une force donnée. La microdureté des dépôts Ni-Mo élaborés a été déterminée à l'aide d'un micro-duromètre Vickers de marque AFFRI, modèle DM2-D390 (Laboratoire de Mécanique et Structure (LMS) de l'université 08 Mai 1945 de Guelma). Cette technique consiste à appliquer un indenteur (type Vickers) en diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont les faces opposées forment un angle de 136 °. La charge appliquée est de 200 g pendant 15 secondes. Le côté de la cavité est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure étant effectuée à l'aide d'un microscope optique. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle (d) persiste (fig. IV.5 (a)). La dureté Vickers HV est reliée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (F) par la relation suivante :

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad \text{Eq. IV.8}$$

Avec :

F : La force appliquée (Kgf),

d : La diagonale de l'empreinte (μm).

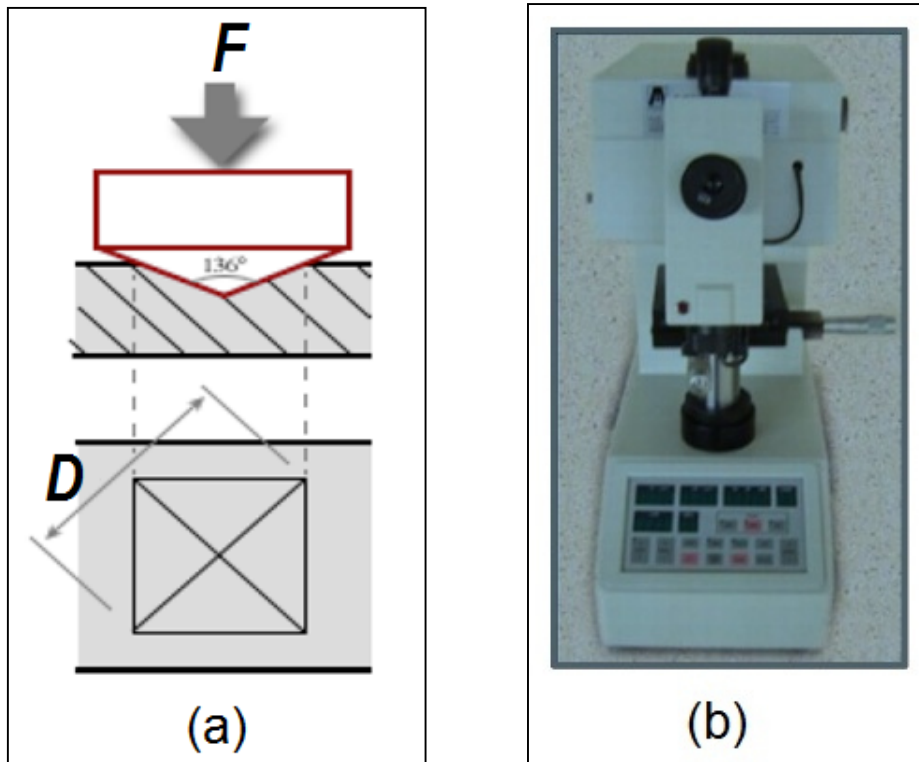


Figure IV.5 :(a) Indenteur type Vickers et son empreinte, (b) Microduromètre Vickers.

Les différents facteurs choisis pour étudier la microdureté des couches minces Ni-Mo par les plans d'expériences en utilisant la méthode de Taguchi ($L_9: 3^3$) sont:

- (A) La densité de courant appliquée,
- (B) Le rapport molaire Mo/Ni,
- (C) La concentration du PVP.

Chaque facteur prend trois niveaux, un niveau bas, un niveau haut et un niveau moyen symbolisé par (-1), (+1) et (0) respectivement. Les différents niveaux de ces variables sont présentés dans le **tableau IV.1**. Le choix des niveaux des variables étudiés est basé sur des données issues des travaux de la littérature [*Abdel-Karim et al, Lehman et al 2012, Allah yarzadeh et al 2011*]. Le bain a été agité mécaniquement (150 tr / min) en utilisant un agitateur magnétique, la température du bain a été maintenue constante à 25 ± 1 ° C et à pH 4. Les paramètres de dépôt (densité de courant, rapport molaire et concentration du PVP) sont modifiés pour trouver les conditions optimales d'un dépôt qui présente la meilleure microdureté.

Tableau. IV.1 Paramètres et leurs niveaux expérimentaux.

Parameters	Niveau1	Niveau 2	Niveau3
(A) Densité de courant (mA/cm ²)	15	25	35
(B) rapport molaire (Mo/Ni)	5	10	15
(C) Concentration de PVP (mol/l)	0	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴

IV.2.2. Résultats et discussions

Dans ce travail, trois niveaux de chaque paramètre ont été utilisés comme indiqué dans le **tableau IV.1**. Les valeurs optimales ont été déterminées en comparant le rapport signal sur bruit (S/N) en utilisant la méthode de Taguchi. Le rapport S/N pour le plus grand est le meilleur s'exprime comme suit :

$$S/N = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Eq. IV.9}$$

Où :

S/N : Est défini comme le rapport "signal/bruit"

y : Est le paramètre de réponse qui est la microdureté (HV) des couches Ni-Mo,

n : Est le nombre de mesures dans chaque test (égal à 1 dans ce travail).

En effet, la méthode de Taguchi utilise les rapports signal sur bruit comme variables de réponse. Selon la relation ci-dessus, maximiser le rapport (S/N) veut dire maximiser le paramètre **y**. Le **tableau. IV.2** montre les résultats expérimentaux des mesures de la microdureté et les valeurs des rapports S/N correspondants.

Tableau. IV.2 Résultats expérimentaux pour les mesures de la microdureté et son rapport S/N.

Exp N°.	A : Densité de courant	B: rapport (Mo/Ni)	C: concentration de PVP	Microdureté (HV)	Rapport S/N
1	15	5	0	168,43	44,528389
2	15	10	0,00005	151,66	43,617421
3	15	15	0,0001	152,53	43,6671054
4	25	5	0,00005	181,93	45,2456987
5	25	10	0,0001	176,66	44,9427645
6	25	15	0	162,3	44,2063704
7	35	5	0,0001	204,23	46,2023907
8	35	10	0	187,3	45,4507555
9	35	15	0,00005	194	45,7560346

IV.2.2.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition

La relation entre la microdureté des couches Ni-Mo obtenues et les facteurs étudiés a été modélisée par une régression linéaire, l'équation de régression de la microdureté et du rapport S/N peut être formulée comme suit:

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C \quad \text{Eq. IV.10}$$

Les constantes (a_0 , a_1 , a_2 et a_3) ont été calculées par le logiciel JMP6 et l'équation finale est:

$$Y_{S/N} = 43,192413 + 0,093271 A - 0,078232 B + 2089,15252C \quad \text{Eq. IV.11}$$

Tableau IV.3 Valeurs moyennes pour les rapports signal/bruit

Niveau	A: Densité de courant	B: Rapport molaire (Mo/Ni)	C: Concentration du PVP
1	43,937	45,359	44,83
2	44,797	44,669	44,87
3	45,802	44,543	44,93
Delta	1,86	0,81	0,1
Rang	1	2	3

Les effets des paramètres d'électrodéposition sur les valeurs moyennes du rapport S/N sont présentés dans le **tableau IV.3**. Selon l'approche de Taguchi, la combinaison optimale représente les niveaux optimums des facteurs ayant la plus grande valeur de la moyenne des rapports S/N quel que soit la caractéristique de qualité [Anoop, Kumar, 2008].

L'influence relative de chaque facteur de contrôle sur la réponse peut être facilement déterminée par la valeur de delta comme indiqué dans le **tableau IV.3**. Par conséquent, le niveau optimal des différents paramètres est le niveau avec la plus grande valeur S/N qui correspond à la plus grande valeur de delta. Sur la base de l'analyse du rapport S/N, les performances optimales de la microdureté ont été obtenues à une densité de courant de 35mA/cm² (niveau 3), un rapport molaire de 5% (niveau 1) et une concentration de 10⁻⁴M (niveau 3).

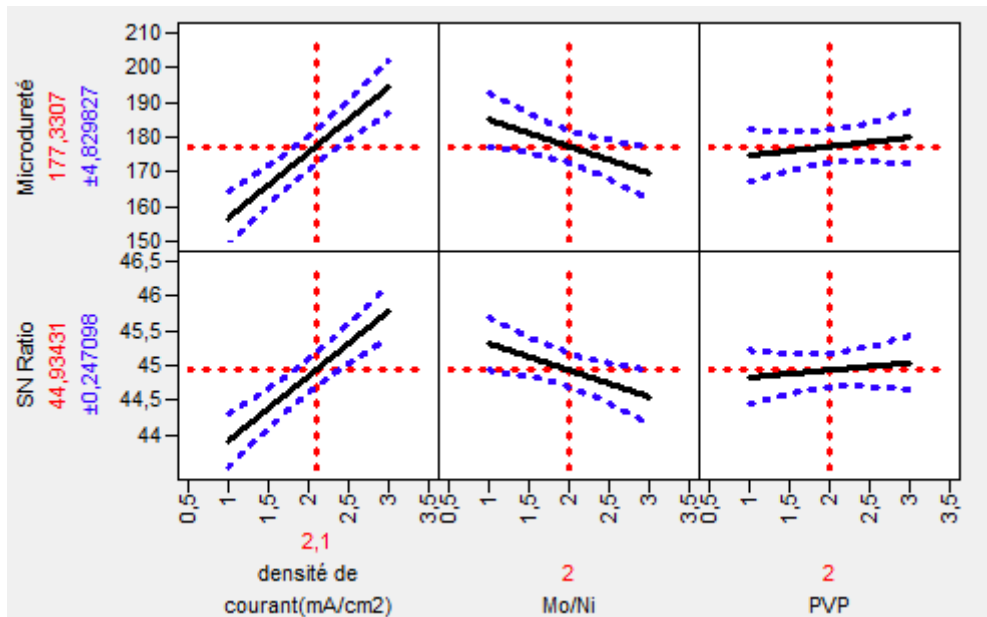


Figure. IV.6 représentation graphique des effets principaux pour les rapports S/N et la microdureté.

La **figure IV.6** illustre les effets des paramètres d'électrodéposition sur les valeurs moyennes de la microdureté et le rapport S/N. Il est observé que la microdureté des couches minces Ni-Mo augmente entre 157.54Kgf/mm² et 195.17 Kgf/mm² avec l'augmentation de la densité de courant de 15mA/cm² (niveau 1) à 35mA/cm²(niveau 3). Les couches Ni-Mo sont plus dures que le Ni pur. Ceci peut être attribué à la présence du Molybdène dans le réseau du Nickel qui a pour effet de diminuer la taille des grains et donc la formation de couches plus denses. *Cai et al.(2009)* ont montré que l'obtention des tailles de grains plus faibles peut entraîner une augmentation de la fraction volumique des joints de grains qui réduisent le mouvement des dislocations, et permettent ainsi d'obtenir une dureté plus élevée. *Han et al.(2010)* ont trouvé que la teneur en Molybdène dans le revêtement de Ni-Mo augmente fortement lorsque la densité de courant moyenne atteint 40 mA/cm². Un comportement

similaire a été présenté par *Lehman et al. (2012)* qui ont suggéré que l'augmentation de la teneur en Mo dans le dépôt est relative à l'augmentation du courant cathodique entre 5 et 25 mA/cm²) et que la microdureté des dépôts Ni-Mo augmente de 6.6 à 7.8 GPa avec la réduction de la taille de cristallites. Par ailleurs, la microdureté des couches Ni-Mo diminue de 184.88 Kgf/mm² jusqu'à 169.1 Kgf/mm² avec l'augmentation du rapport molaire Mo/Ni de 5% à 15%. Cela peut être dû à l'augmentation de la concentration de Na₂MoO₄.2H₂O dans le bain qui conduit à la réduction de la teneur en Mo dans le dépôt [*Han et al 2010*]. En effet, il a été établi que les ions Mo (VI) pourraient être réduits en Molybdène métallique, lorsque la concentration en molybdate dans l'électrolyte est relativement faible et que la vitesse de dépôt du métal stimulant (Ni) est suffisamment élevée [*Lehman et al 2012*]. Pour le facteur PVP une ligne horizontale qui indique que la concentration du PVP n'a aucun effet sur la microdureté des dépôts est observée.

IV.2.2.2. Analyse de la variance (ANOVA)

Tableau IV.4: Résultats de l'ANOVA pour le rapport S/N

Source de variation	Ddl	SCE	SCM	Valeur F	Valeur P	Contribution %
A: densités de courant	2	5,2196979	2,6098489	63,8414	0,0005*	78,94
B: rapport molaire (Mo / Ni)	2	0,9180431	0,4590215	11,2285	0,0203*	13,88
C: [PVP]	2	0,0654684	0,0327342	0,8007	0,4119	0,99
Erreur	2	0,4088017	0,2044008			6,18
Total	8	6,6120111				100

$R^2 = 0.93$; $R_{\text{ajusté}} = 0.90$, $F = 25.08$, SCE: somme des carrés des écarts; SCM: somme des carrés moyenne; * Paramètres de signification ($P < 0,05$)

L'analyse de la variance est une technique de calcul permettant d'estimer quantitativement la contribution relative de chaque paramètre contrôlé, apportée à la réponse globale mesurée en l'exprimant en pourcentage [*Kang, Hadfield, 2001*]. L'ANOVA permet de tester formellement l'importance de tous les principaux facteurs en comparant les carrés moyens avec l'estimation des erreurs expérimentales à des niveaux de confiance spécifiques. [*Anoop, Kumar, 2008*]. L'idée de base de l'ANOVA est que la somme totale des carrés de

l'écart type est égale à la somme des carrés de l'écart type causé par chaque paramètre [OJI et al 2013].

L'analyse de la variance de la microdureté des couches de Ni-Mo a été faite dans le but d'analyser l'effet de la densité de courant, le rapport molaire et la concentration du PVP sur la fonction réponse. Le **tableau IV.4** montre les résultats de la variance pour le rapport S/N. Cette analyse a été faite pour un niveau de signification de 5%, c'est-à-dire un niveau de confiance de 95% [Gottipati, Mishra 2010]. Dans ce tableau, les degrés de liberté (Ddl), la somme des carrés des écarts (SCE), la somme des carrés moyenne (SCM), la valeur de Fisher (*F-value*), la probabilité (P) et le pourcentage de contribution de chaque facteur sont présentés. La valeur de Fisher du modèle est : $F = 25.08$, selon les tableaux statistiques de Fisher-Snedecor [Brereton, 2003], $F_{\text{modèles}} \gg F_{\text{tableau}} = 4.74$. Donc le modèle est extrêmement significatif. Cependant la contribution de chaque paramètre est calculée. On voit que l'effet de la densité de courant (facteur A) est très significatif avec une contribution de 78.94% alors que le rapport molaire (facteur B) est relativement significatif pour une contribution de 13.88%. La concentration de PVP (facteur C) présente la plus faible contribution 0.99%, indiquant que le PVP n'a aucune influence sur la microdureté des couches déposées.

IV.2.2.3. Validation du modèle et analyse résiduelle

Pour vérifier l'adéquation du modèle et vérifier sa précision, il est important de vérifier le coefficient de corrélation multiple (R^2) et le R^2 ajusté ainsi que l'analyse des résidus

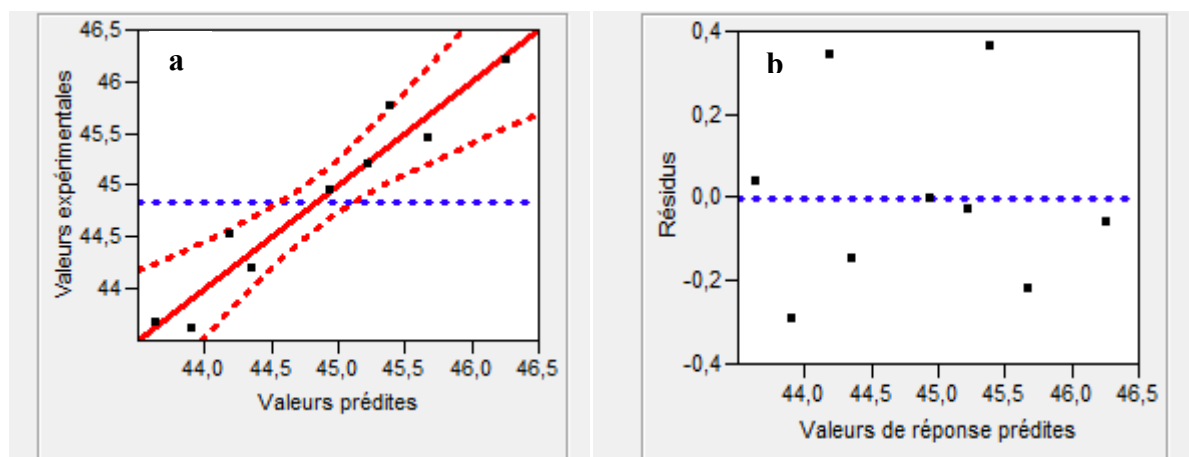


Figure. IV.7 Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour le rapport S/N. **a)** Tracé des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles, **b)** Tracé des résidus étudiés par rapport aux valeurs prédites

La figure IV.7-a montre qu'il y a une corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, car la plupart des points se situent autour de la ligne ce qui indique la précision extrême du modèle. La figure IV.7-b illustre la distribution aléatoire des points entre la limite de 0 à ± 0.4 , ce qui confirme l'hypothèse de la variance constante, et l'adéquation du modèle.

IV.2.2.4. Tests de confirmation

Le test de confirmation expérimental est la dernière étape de la vérification des résultats tirés sur la base de l'approche de conception de Taguchi. Il consiste à prévoir et à vérifier l'amélioration des caractéristiques de la qualité optimisée via une expérience de confirmation dans les conditions optimales des paramètres d'électrodéposition [Anoop, Kumar, 2008]. L'équation de prédiction du rapport S/N prévu à la condition optimale ($Y_{[S/N]prédit}$) est donnée comme suit:

$$Y_{[S/N]prédit} = Y_{[S/N]m} + [Y_{[S/N]A3} + Y_{[S/N]m}] + [Y_{[S/N]B1} + Y_{[S/N]m}] + [Y_{[S/N]C3} + Y_{[S/N]m}] \quad \text{Eq. IV.12}$$

Où :

$Y_{[S/N]prédit}$: La réponse prédite (rapport S/N),

$Y_{[S/N]m}$: Le rapport S/N moyen total,

$Y_{[S/N]A3}$; $Y_{[S/N]B1}$, $Y_{[S/N]C3}$: rapports S/N moyens pour les facteurs aux niveaux désignés

L'équation de prédiction final est:

$$Y_{[S/N]prédit} = 43,192413 + 0,093271 A_3 - 0,078232 B_1 + 2089,15252 C_3$$

Les résultats expérimentaux des rapports signal-bruit (S/N) de la microdureté obtenus par le test de confirmation et prévus par l'équation (IV.12) sont illustrés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Résultats des tests de confirmation pour le rapport S/N avec les paramètres de processus initiaux et optimaux

	Paramètres initiale	Paramètres optimale	
		Prédiction	Expérimentation
HV, (Kgf/ mm²)	204.23	--	318
S/N(HV), (dB)	46.20	46.66	50.05
Amélioration du rapport S/N (dB)	3.85	Taux (%)	55

Une comparaison des résultats des tests de confirmation utilisant la valeur initiale de 204.23 Kgf/mm² (46.2 S/N) et la valeur optimale 318 Kgf/mm² (50.05 S/N) des paramètres de dépôt des revêtements Ni-Mo est présentée dans le **tableau IV.5**. Dans cette étude, une expérience de confirmation a été menée en utilisant les niveaux des paramètres optimaux du procédé (A3B1C3) pour une meilleure microdureté de 318 Kgf/mm² (50.05 S/N) avec un taux d'amélioration de 55%

IV.3. Caractérisation des dépôts Ni-Mo

IV.3.1. Etude structurale

Les diffractogrammes de diffraction obtenus sur les dépôts de Ni et de Ni-Mo préparés en utilisant les conditions : (5% Mo/Ni, 35mA/cm², 10⁻⁴ M PVP) sont représentés sur la **figure IV.8**. Les diagrammes montrent la présence des pics caractéristiques du substrat de Cu de structure CFC qui peut être expliquée par la faible épaisseur de la couche déposée dans certaines zones et la répartition irrégulière des éléments déposés [Bouzit et al 2017]. Le diagramme de la couche de Ni montre la présence des pics caractéristiques de Ni de structure CFC dans trois positions autour de $2\theta=44.58^\circ$, 51.85° et 76.31° . Pour la couche Ni-Mo, on remarque l'absence des pics de diffraction caractéristiques du Ni ou du Mo. Il convient de noter que le diagramme de diffraction de la couche Ni-Mo présente une structure de type amorphe. Il a été rapporté que les revêtements de Ni-Mo obtenus avec une teneur en Mo inférieur à 30 wt. % présentent une structure amorphe [Han et al 2010].

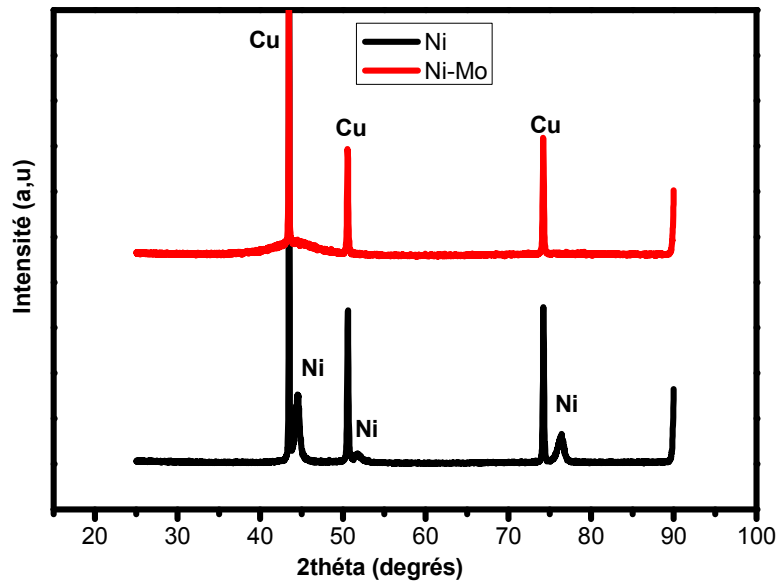


Figure IV.8 Diagrammes de DRX des dépôts Ni-Mo et Ni obtenus à (5% Mo/Ni, 35mA/cm², 10⁻⁴ M PVP)

Afin d'étudier l'effet de la densité de courant sur les propriétés structurales des revêtements Ni-Mo, des dépôts Ni-Mo ont été préparés en utilisant différentes valeurs de la densité de courant (20, 25, 30 mA/cm²).

L'évolution, en fonction de la densité de courant, des diagrammes de DRX des couches minces Ni-Mo est présentée sur la **figure IV.9**. Les diffractogrammes montrent la présence des pics caractéristiques du Cu de structure CFC (substrat). D'autres pics caractéristiques de la phase Ni₄Mo ainsi que ceux du Ni sont observés. Les positions des raies de diffraction du Ni sont légèrement différentes de celles de la structure CFC de Ni pur (JCPDS card04-850) et sont décalées vers les faibles angles de diffraction indiquant la diffusion progressive des atomes de Mo dans la matrice CFC du Ni et conduisant à la formation d'une solution solide Ni(Mo) de structure CFC. Cependant L'augmentation de la densité de courant (20, 25, 30 mA/cm²) est accompagnée, d'un déplacement des pics de Ni(Mo) -CFC vers les faibles angles de diffraction, notons également un léger élargissement des pics de diffraction ainsi qu'une diminution de leurs intensités. L'élargissement des pics est dû à un effet conjoint de la diminution de la taille effective des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations au sein des revêtements. Quant à leur déplacement vers les faibles angles de diffraction, peut-être dû à l'augmentation du paramètre de maille. Il a été rapporté que les couches de Ni-Mo obtenues par électrodéposition sont composées d'une seule phase nanocristalline de structure CFC et que l'augmentation de la teneur en molybdène dans

le dépôt entraîne un élargissement au niveau des pics de DRX ainsi qu'une diminution de leurs intensités à mesure que la structure des couches devient plus fine [Lehman et al 2012]. En effet, de nombreuses études ont souligné qu'une augmentation de la teneur en Mo dans les revêtements entraînerait la transformation progressive de la microstructure des revêtements Ni-Mo d'une structure microcristalline à une phase nanocristalline/amorphe [Chassaing, Quang 1992, Donten et al 2004, Chang Huang et al 2015].

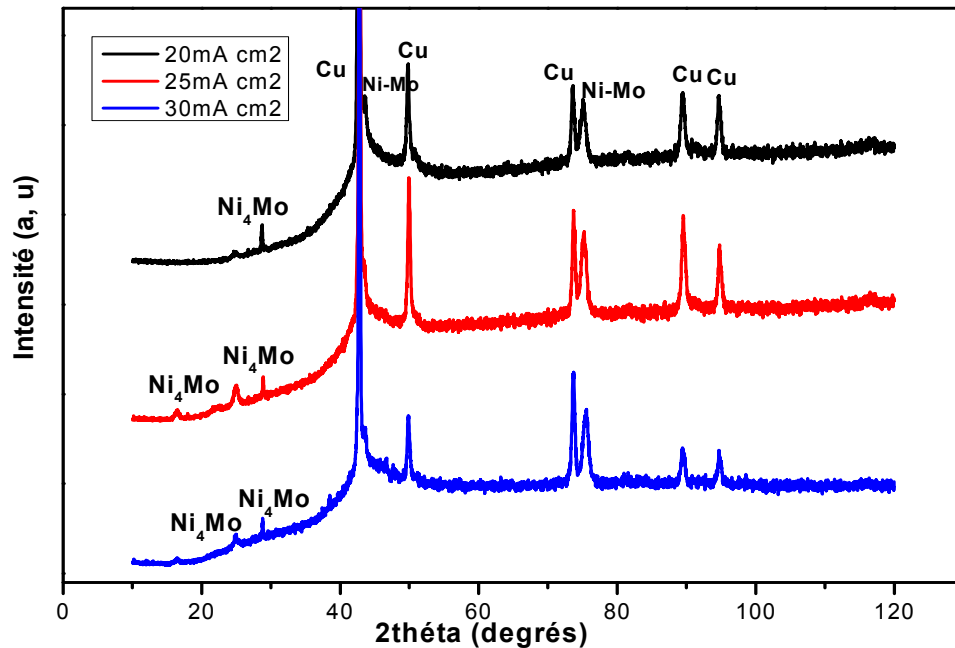


Figure IV.9 : Diffractogrammes des couches minces Ni-Mo obtenues à 20, 25 et 30 mA/cm²

IV.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Afin d'identifier la plupart des molécules existantes dans le dépôt Ni-Mo, la spectroscopie infrarouge est utilisée. Des revêtements de Ni-Mo ont été préparés avec différents rapport molaire Mo/Ni et les spectres infrarouge ainsi obtenus sont illustrés sur la **figure IV.10**. En effet la vibration des bandes caractéristiques des liaisons métalliques M-O et M-O-M apparait dans la zone des faibles fréquences (950-350 cm⁻¹), où "M" est le métal de transition tel que le Ni, Co ou Mo. Il ressort des résultats obtenus que tous les spectres IR révèlent l'existence de 2 bandes essentielles, la première est au voisinage de (452-545) cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongations de la liaison Ni-O-Mo [Tadjarodi et al 2014], quand à la deuxième, elle se trouve dans le domaine (554-600) cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongations de la liaison Ni-O [Pudukudy et al 2015]. Il est clair sur la **figure**

IV.10 que l'évolution des intensités des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Ni-O-Mo et Ni-O est en relation avec l'augmentation du rapport molaire Mo/Ni dans le bain. Cela est peut-être lié à la croissance de la teneur en Mo et en Ni dans le dépôt. Il a été établi que l'augmentation du rapport molaire Mo/Ni de 5% à 40% dans le bain entraîne une augmentation de la teneur de Mo dans le dépôt de 5 at.% jusqu'à 20 at. % avec une électrodéposition préférentielle de métal le moins noble (Ni) par rapport au Mo [Ohgai et al 2013]. En effet, des résultats similaires ont été présentés par Marlot et al. (2002) qui ont trouvé que l'augmentation de la concentration de Na_2MoO_4 (0.004 -0.02M) conduit à une augmentation de la teneur en Mo dans les couches de Ni-Mo déposées. Par contre, d'autres travaux ont montré que l'augmentation de la concentration de Na_2MoO_4 dans le bain entraîne une réduction de la teneur en Mo dans le dépôt [Lehman et al 2012, Han et al 2010].

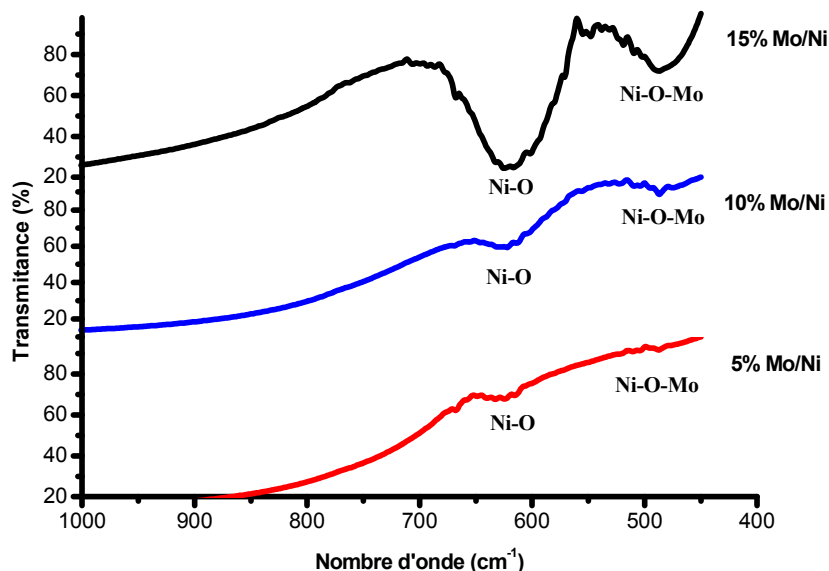


Figure IV.10. Spectres IR des couches Ni-Mo obtenues à différents rapports molaires Mo/Ni : 5%, 10% et 15%

IV.3.3. Analyse morphologique par MEB

La micrographie MEB du dépôt électrolytique Ni-Mo obtenu sous les conditions d'électrodéposition : $25\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{pH}=4$ et 25°C est présentée sur la **figure IV.11**. L'analyse MEB montre que le dépôt présente une surface relativement lisse, compacte qui adhère bien au substrat et recouvrant de manière homogène et uniforme la surface de la cathode. Le dépôt présente également une morphologie en forme de colonnes avec des nodules fins de formes

sphériques sur toute la surface déposée. En effet, la morphologie nodulaire avec différentes tailles des particules a été observée sur des dépôts de Ni-W et Ni-Mo obtenus sous différentes conditions d'électrodéposition [Jesmani et al 2019, Younes et al 2001, Niedbala et al 2009].

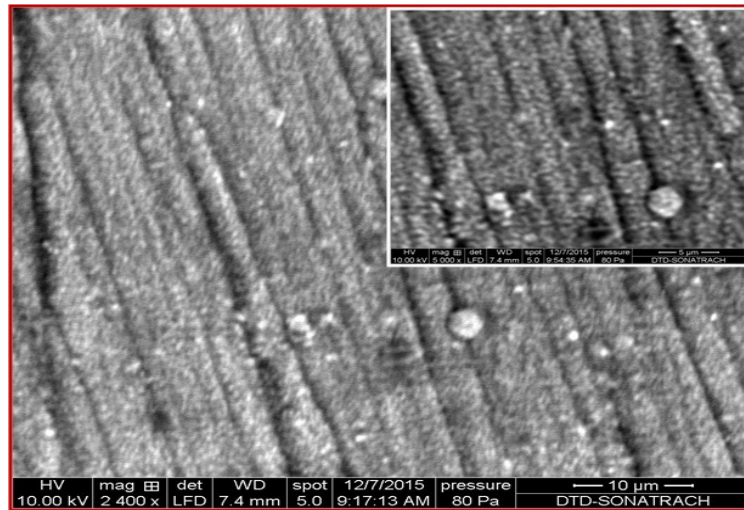


Figure IV.11 Micrographie de la couche Ni-Mo obtenue à 5% Mo/Ni, 25mA/cm², pH 4 et 25°C.

La morphologie du dépôt électrolytique Ni-Mo obtenu à (15% Mo/Ni, 20mA/cm², pH = 4 et 25°C) est présentée sur la **figure IV.12**. L'analyse MEB montre que le dépôt est compact avec une surface relativement lisse. Les particules présentent une forme plus ou moins sphérique. La morphologie des particules se présente sous forme de chou-fleur et est composée par des agglomérats nodulaires. Ce type de morphologie est fréquemment observé dans les revêtements nanocristallins obtenus par électrodéposition [Bastos et al 2006, Cruz et al. 2007, Balaraju et al 2007]. Durant l'électrocristallisation, la compétition entre la croissance et la nucléation des grains peut déterminer la granulométrie du métal déposé. Cependant on observe sur la **figure IV.12**, la présence de quelques gros nodules résultants de l'agglomération des nodules fins. Ce comportement peut être lié au mode de croissance rapide et à la vitesse de nucléation lente, car dans le cas d'une nucléation progressive les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps et les grains métalliques prennent des positions aléatoires.

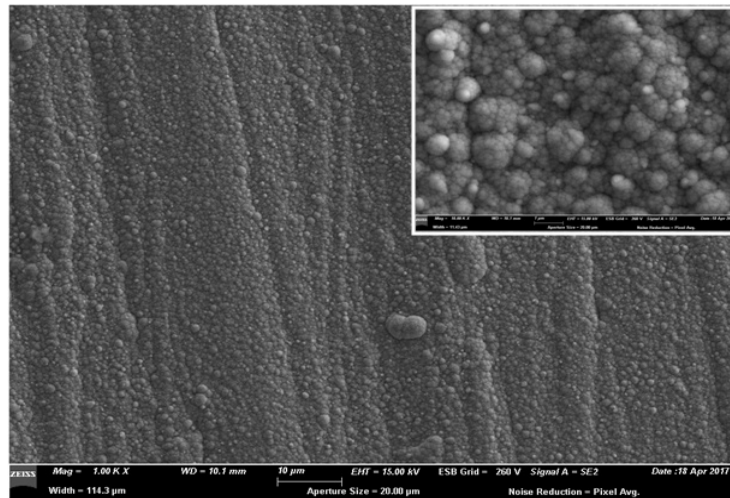


Figure IV.12 Micrographie de la couches Ni-Mo obtenu à 15% Mo/Ni, 20mA/cm², pH 4 et 25°C

IV.3.4. Composition chimique par EDX

Le spectre EDX du dépôt Ni-Mo est représenté sur la **figure IV.13**. L'analyse EDX montre la présence des pics caractéristiques des atomes de Nickel et de Molybdène. Ceci confirme la réduction électrochimique des ions de Ni et de Mo et la déposition des atomes correspondant sur le substrat en Cu. Le spectre montre aussi la présence des pics de carbone (C) qui peut être liée à l'addition du PVP et du citrate dans le bain. Cependant, l'analyse chimique par EDX montre que la teneur en Ni dans le dépôt est dominante avec un pourcentage de 82.44 wt. % alors que la teneur en Mo est de l'ordre de 15.05 wt.%. En effet, il a été rapporté que dans le domaine de pH de 2 à 4, la solution contient principalement des espèces de NiCitH, en plus des ions de Nickel qui favorise l'électrodéposition du Ni, ce qui indique que la co-déposition induite favorise la déposition du Ni par rapport à celle du Mo [Allam, 2018].

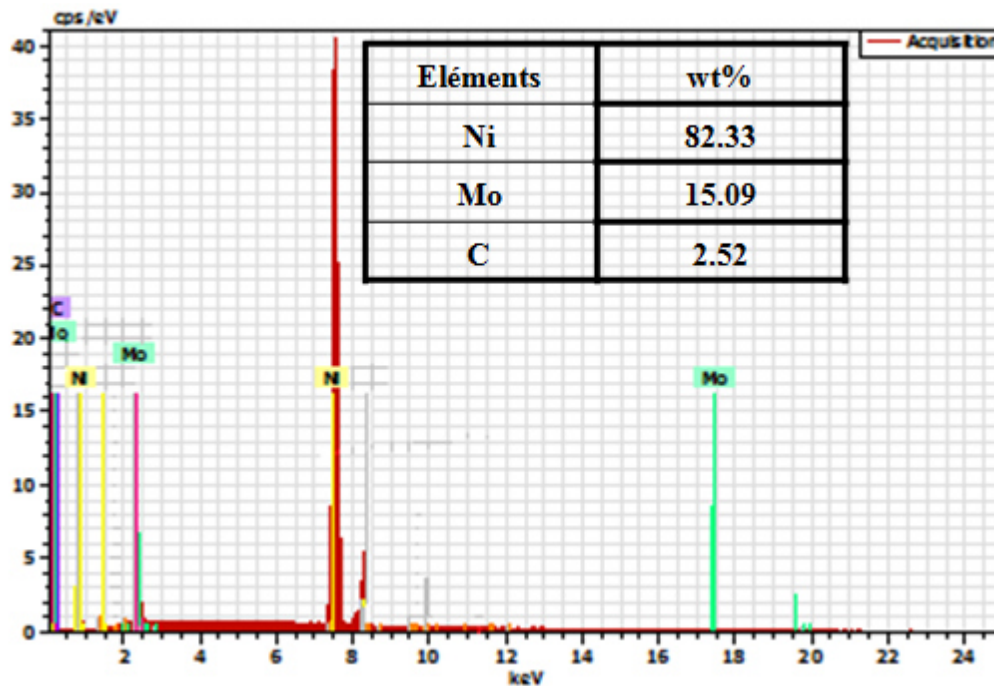


Figure IV.13. Spectre EDX du revêtement Ni-Mo obtenu à 10% Mo/Ni, 25mA/cm², pH 4 et 25°C

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les bases théoriques de la méthodologie des plans d'expérience ainsi que les démarches méthodologiques de la planification expérimentale. Les principales étapes de la mise en œuvre de la méthode de Taguchi pour l'optimisation des différents facteurs qui influent la caractéristique désirée ont été également présentées.

- Selon l'approche de Taguchi, la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition sélectionnés pour S/N (Microdureté) est A3B1C3. Le modèle développé pour la réponse S/N (Microdureté) présente des valeurs des coefficients $R^2 = 0.93$ et $R_{\text{ajusté}} = 0.90$ indiquant la bonne précision du modèle. Selon les tests de confirmation, la microdureté augmente de 7.69%, par rapport aux conditions initiales.
- L'analyse structurale par DRX des dépôts de Ni et Ni-Mo obtenu à (5% Mo/Ni, 35mA/cm², 10⁻⁴ M PVP) a montré la présence des pics caractéristiques de la structure cubique à face centrée du Ni pour le dépôt de Ni et une phase amorphe pour le dépôt Ni-Mo.

Les profils des pics de DRX des couches minces Ni-Mo obtenues par électrodéposition en variant la densité de courant ont montré la formation de la phase Ni₄Mo et une solution solide Ni(Mo). Avec l'augmentation de la densité de courant, un léger élargissement des pics ainsi qu'une diminution de leurs intensités ont été observés indiquant la diminution de la taille effective des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations au sein des couches Ni-Mo. Ces déformations ont été attribuées à l'augmentation de la teneur en Mo dans les couches Ni-Mo.

- Les spectres IR des dépôts de Ni-Mo obtenus avec différents rapports molaires Mo/Ni ont révélés la présence des bandes caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons Ni-O-Mo et Ni-O observées dans les deux domaines (452-545) cm⁻¹ et (554-600) cm⁻¹ respectivement et que l'évolution des intensités de leurs bandes est relative à l'augmentation du rapport molaire Mo/Ni dans le bain.
- L'analyse MEB montre que le dépôt obtenu à (25mA/cm², pH=4 et 25°C) présente une surface relativement lisse, compact qui adhère bien au substrat. Le dépôt présente une morphologie en forme de colonne avec des nodules fins de forme sphérique sur toute la surface déposée tandis que le dépôt obtenu à (15% Mo/Ni, pH=4 et 25°C) présente une morphologie sous forme de chou-fleur et est composée par des agglomérats nodulaires.
- L'analyse chimique par EDX confirme la présence des pics caractéristiques des atomes de Ni et de Mo avec des pourcentages respectifs de 82.33wt. % et 15.09wt. % montrant ainsi la prédominance du Ni dans le dépôt préparé. L'analyse montre aussi la présence des pics de Carbone (C) qui peut être liée à l'addition du PVP dans le bain.

Chapitre V : Etude de l'effet des paramètres de déposition sur les couches minces Ni-Mo-W

Ce chapitre porte principalement sur la synthèse par voie électrolytique des couches Ni-Mo-W et leurs caractérisations par différentes techniques. Nous présenterons, dans la première partie de ce chapitre, l'étude de l'effet du pH sur la morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches Ni-Mo-W électrodéposées et aussi leurs propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène. La deuxième partie sera destinée à l'étude de l'influence de la combinaison pH-[WO₄²⁻] sur la composition, la morphologie et la structure et la microstructure des couches Ni-Mo-W électrodéposées ainsi que leurs propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène. La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la concentration de [WO₄²⁻] sur la composition chimique, la structure ainsi que la morphologie des couches Ni-Mo-W.

V.1 Effet du pH sur les couches minces Ni-Mo-W

V.1.1 Conditions opératoires et composition des bains utilisés pour la préparation des couches minces Ni-Mo-W

Dans cette partie, les solutions électrolytiques utilisées pour la préparation des dépôts sont des solutions à base de citrate de sodium di-hydraté tri-sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme électrolyte support, dont la composition est mentionnée dans le **tableau V.1**.

Tableau V.1 : Conditions opératoires et compositions des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W (Influence de pH)

Composition du bain	Concentration	Conditions opératoires
Sulfate de nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.12M	D = 35 mA/cm ² T = 25°C t = 10 min Vitesse d'agitation = 150 trs / min pH =(5.5, 6.5 et 7.5)
Citrate de sodium dihydraté $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15M	
Tungstate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05M	
Molybdate de potassium dihydraté $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.006M	
Acide borique H_3BO_3	8g/l	
PVP	10^{-4}M	

V.1.2 Caractérisation des couches minces Ni-Mo-W

V.1.2.1 Analyse chimique

L'analyse élémentaire de la composition chimique des couches Ni-Mo-W est réalisée par (EDX). Les spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W obtenues en utilisant différentes valeurs du pH sont représentés sur la **figure V.1**. Les pics caractéristiques des atomes de Ni, Mo, W et également ceux du cuivre (substrat) sont présents dans tous les spectres. Ceci confirme la réduction électrochimique des ions de Ni, Mo, W et la déposition des atomes correspondants sur le substrat en Cu.

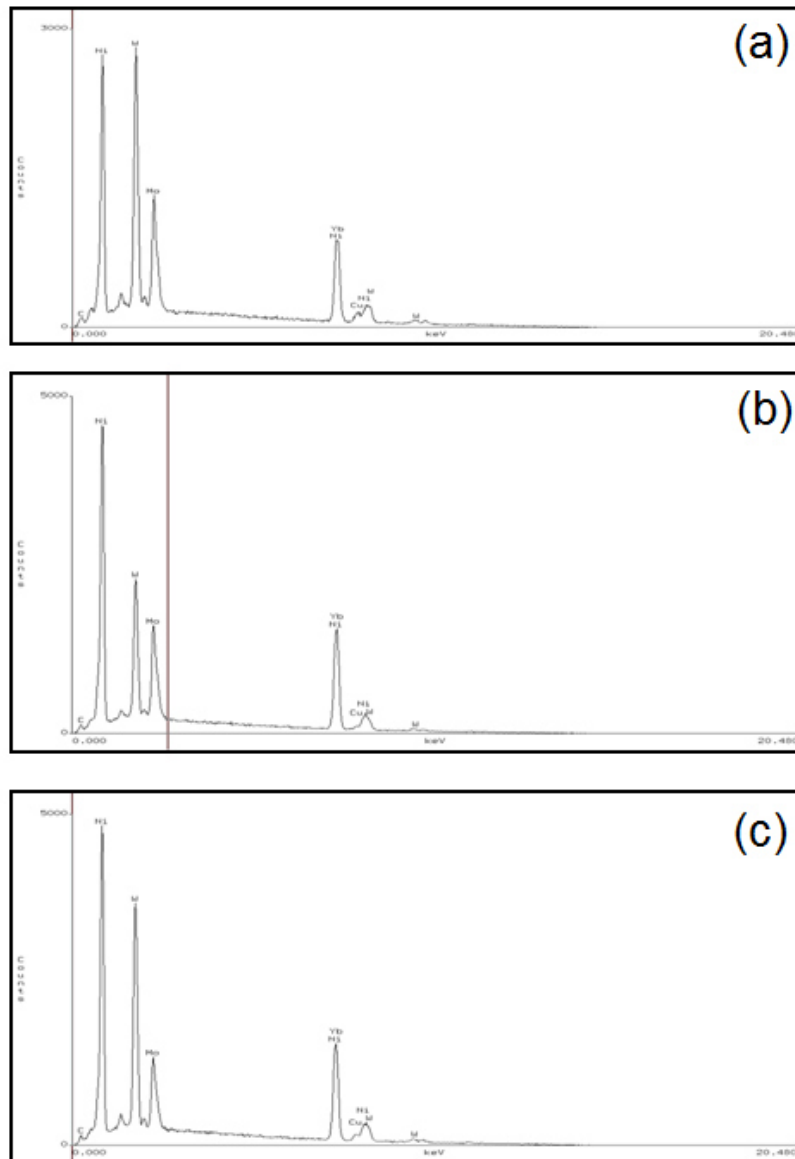
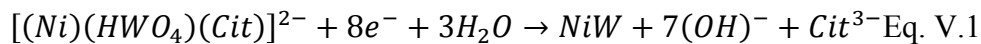


Figure V.1 : Analyse chimique EDX des couches minces Ni-Mo-W préparées à différentes valeurs du pH :**(a)** 5.5, **(b)** 6.5, **(c)** 7.5.

La **figure V.2** et le **tableau V.2** représentent les variations de la composition chimique des couches minces déposées en fonction du pH. On constate clairement que le Ni est l'élément majoritaire dans tous les dépôts élaborés. De plus, il est remarqué qu'avec l'augmentation du pH, le pourcentage atomique du Ni diminue de 81 at. % jusqu'à 56 at. %. Dans un bain de citrate à pH faible [pH = 3 à 4], la solution contient principalement des espèces de NiCitH et des ions libres de Ni. Il a été établi que lorsque le pH du bain augmente, les complexes sont progressivement déprotonés et les ions de Ni disparaissent [Rode et al 2005]. Ce qui explique la diminution du pourcentage atomique du Ni dans les couches déposées. Cependant, il convient de souligner que l'augmentation du pH de la solution de 5.5

à 7.5 entraîne une augmentation des teneurs en Mo et en W dans les dépôts comme le montre la **figure V.2**. Ainsi, l'augmentation de la valeur du pH entraîne une variation des pourcentages atomiques de W et de Mo dans les dépôts entre (9.05 et 18.38 at. %) et (7.95 et 17.10 at. %) respectivement. Un comportement similaire a été observé par **Tsyntsar** *et al.* (2012) qui ont trouvé que l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} avec l'augmentation du pH [pH = 5 à 8.5] conduit à une augmentation de la teneur de W dans les alliages déposés en appliquant la même densité de courant [Tsyntsar *et al.* 2012]. Par ailleurs, Cesiulis, et al ont montré que l'électro-réduction des ions WO_4^{2-} en W est associée à l'augmentation du pH de la solution [Cesiulis *et al* 2003]. On peut ainsi conclure que l'augmentation du pH favorise le dépôt du W et du Mo.

Selon Cruywagen et al en présence d'ions de citrate, les ions de tungstate WO_4^{2-} et de molybdate MoO_4^{2-} forment des complexes sous la forme de $[(WO_4)_p (Cit)_q H_r]^{(2p+3q-r)-}$ et $[(MoO_4)_p (Cit)_q H_r]^{(2p+3q-r)-}$ respectivement où le nombre de protons, r dépend de la valeur du pH [Cruywagen *et al* 1995, 1991]. A pH= (4 à 6.5) les complexes prédominants sont respectivement $[(WO_4) (Cit) H_2]^{3-}$ et $[(MoO_4) (Cit) H_2]^{3-}$. Pour des valeurs du pH = (7 à 8.5), les complexes prédominants sont respectivement $[(WO_4) (Cit) H]^{4-}$ et $[(MoO_4) (Cit) H]^{4-}$. Un nouveau schéma proposé par Eliaz et Gileadi selon lequel le dépôt de l'alliage Ni-W se produit par la réduction d'un précurseur ternaire au cœur de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode selon la réaction suivante [Eliaz *et al* 2005]:



Les propriétés chimiques du W sont sensiblement similaires à celles du Mo et leurs alliages avec le Ni sont généralement obtenus à partir d'un même type d'électrolyte. Ainsi, le mécanisme proposé par Eliaz et Gileadi serait valable pour l'alliage Ni-Mo selon la réaction suivante :



Cependant, pour une solution à faible concentration de $K_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0.006M) en comparaison avec celle de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0.05M), les teneurs du Mo et du W dans les dépôts sont presque identiques indiquant une co-déposition induite préférée du Mo par rapport au W.

Tableau V.2 : Composition chimique des couches minces Ni-Mo-W.

pH	at.% Ni	at. %Mo	at. %W	at. %Cu
5.5	81	7.95	9.05	1.56
6.5	73	13.33	10.32	2.88
7.5	56	17.10	18.38	8

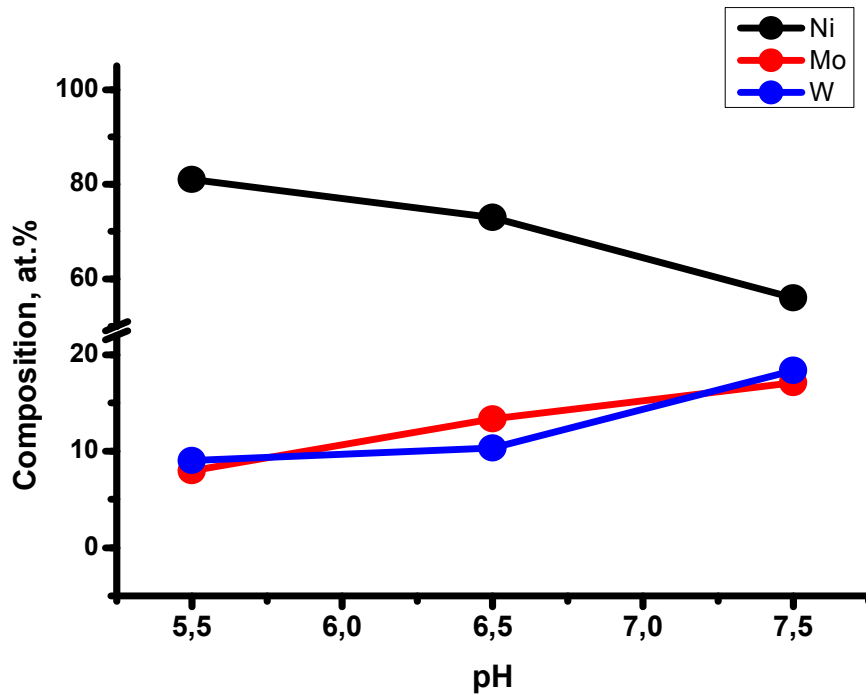


Figure V.2 : Variations de la composition chimique des couches minces Ni-Mo-W en fonction du pH.

V.1.2.2 Analyse structurale

Les diffractogrammes des couches minces Ni-Mo-W obtenues à différentes valeurs du pH sont représentés sur la **figure V.3**. Ces diffractogrammes montrent la présence des pics de Cu de structure CFC caractéristiques du substrat en raison de la faible épaisseur de la couche [Bouzit et al. 2017]. Ces diffractogrammes montrent également la présence d'un large pic autour de $2\theta = 44^\circ$ indiquant la formation d'une structure amorphe mais aucun changement significatif ne peut être détecté sur les diagrammes de DRX lorsque le pH augmente de 5.5 à 7.5. La formation de la structure amorphe peut être liée à la présence des atomes de Mo et de W dans le réseau cristallin du Ni conduisant à la distorsion du réseau cristallin du Ni et la

formation d'une structure amorphe. En effet, il a été montré que lorsque la teneur en W atteint la valeur critique de 20 at.% dans les couches Ni-W, la structure cristalline passe à l'état amorphe. [Królikowski et al 2009, Yamasaki 2000, Zhu et al 2002]. Il a été également rapporté que l'augmentation de la teneur en tungstène (de 1.65 at. % à 24.2 at. %), entraîne une réduction de la taille des grains et la structure nanocristalline est amenée vers un état amorphe et que le paramètre cristallin et la fraction des joints de grains dans le composé Ni-W nanocristallin augmentent avec la croissance de la teneur en tungstène dans le dépôt. [Chianpairot et al 2011, Panagopoulos et al 2015, Nia et al 2016]. De plus, il a été constaté que l'augmentation de la teneur en W dans les dépôts Ni-W entraîne une déformation du réseau cristallin du Ni en raison du rayon atomique de W(0.127nm) supérieur à celui du Ni (0.124 nm). Ce qui explique la transformation de la structure cristalline des dépôts Ni-W à une structure amorphe [Sassi et al 2012]. Par ailleurs, la structure cristalline des dépôts Ni-Mo électrodéposés devient amorphe lorsque la teneur en Mo atteint 20 at.% [Donten et al 2005] et l'augmentation de la teneur en Mo de 22 jusqu' à 25 at. %, conduit à la formation des dépôts Ni-Mo de structure amorphe [Navarro-Flores et al 2005].

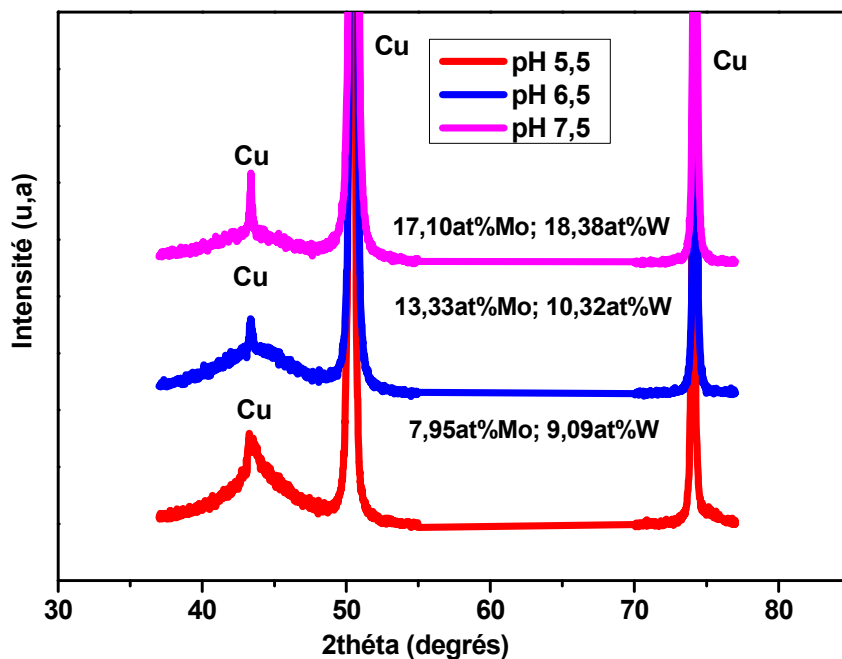


Figure V.3 : Diagrammes de DRX des couches minces Ni-Mo-W pour différentes valeurs du pH : 5.5; 6.5 et 7.5.

V.1.2.3 Analyse morphologique

Les micrographies de la surface des couches minces Ni-Mo-W déposées à différentes valeurs du pH, sont représentées sur la **figure V.4**. Ces micrographies révèlent des différences significatives de la morphologie des couches Ni-Mo-W déposées. Ainsi, la couche déposée à $\text{pH} = 5.5$ (**Figure V.4a**) présente une surface relativement homogène, compacte de faible rugosité avec des particules de forme sphérique. Cependant, lorsque le pH du bain augmente ($\text{pH} = 6.5$ à 7.5) (**Figure V.4 b, c**), la surface des couches Ni-Mo-W devient plus rugueuse et non-uniforme présentant des microfissures qui est la caractéristique des revêtements Ni-Mo contenant plus de 15 at. % de Mo [Donten et al 2005, Jovic et al 2002]. Cela peut être dû soit à la relaxation des contraintes internes des couches déposées, soit à la libération de l'hydrogène piégé dans les dépôts qui entraîne une forte contrainte de tension développant ainsi des microfissures des dépôts Ni-Mo-W.

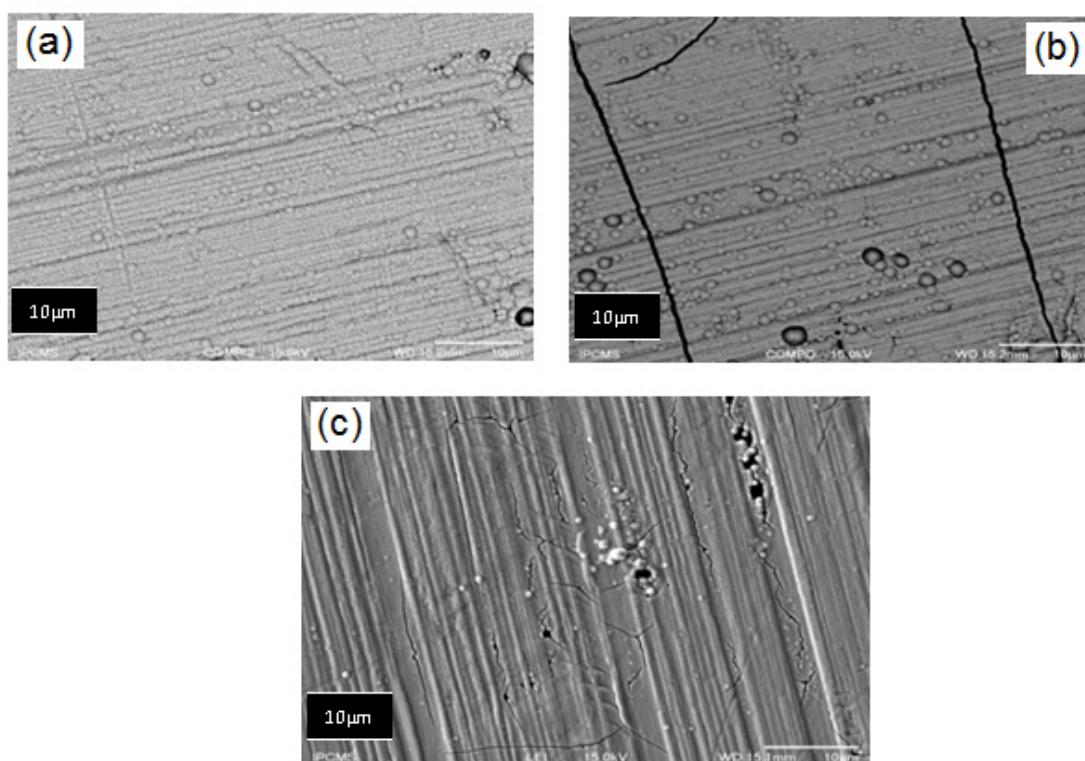


Figure V.4 :Micrographies des couches minces Ni-Mo-W déposées à partir de solutions à différentes valeurs du pH:(a) 5.5, (b) 6.5,(c) 7.5.

V.1.3 Etude électrochimique des couches Ni-Mo-W

V.1.3.1 Analyse par chronopotentiométrie

Le surpotentiel, η , de la réaction de dégagement d'hydrogène des couches minces Ni-Mo-W peut être calculé par l'équation suivante:

$$\eta = E - E_{\text{rev}} - R_s \cdot I \quad \text{Eq. V.3}$$

Où :

E : est la valeur du potentiel appliquée,

E_{rev} : est la valeur calculée du potentiel d'équilibre de RDH dans les solutions correspondantes, R_s : est la résistance électrolytique déterminée à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE. Le terme $R_s \cdot I$ représente la chute ohmique.

L'ensemble des valeurs obtenues sont regroupées dans le **tableau V.3**.

Tableau V.3: Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenues pour différentes valeurs du pH.

pH	E(mV)	$R_s(\Omega)$	$\eta(\text{mV})$	$\eta_{\text{réel}}(\text{mV})$
5.5	-1450	25.46	470	224
6.5	-1441	27.82	460	192
7.5	-1373	25.98	390	142

La **figure V.5** montre les chronopotentiogrammes des couches minces Ni-Mo-W obtenues à différentes valeurs du pH. On constate clairement que l'augmentation du pH de 5.5 à 7.5 est accompagnée d'une augmentation du potentiel de réduction de (-1450 mV à -1373mV), ce qui signifie que l'activité catalytique pour la RDH augmente également et par conséquent le surpotentiel de la RDH des couches Ni-Mo-W diminue [Krstajić et al 2008]. La plus faible valeur du surpotentiel ($\eta_{\text{réel}} = 142 \text{ mV}$) est enregistrée pour la couche Ni-Mo-W obtenue à pH = 7.5. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de la teneur du Mo et du W dans le dépôt. **Halim et al (2012)**, révèlent que les dépôts Ni-Mo contenant une teneur en Mo comprise entre 11 et 15 at.% présentent une faible valeur du surpotentiel et par conséquent une meilleure activité catalytique pour la RDH.

Il a été également trouvé que la teneur en Mo dans les revêtements Ni-Mo-W peut considérablement influencer le surpotentiel de la RDH et que le revêtement Ni-Mo-W avec 39

wt. % Mo présente le plus faible surpotential (80mV à 80°C) et la meilleure activité catalytique pour la RDH [Jinping et al 2015]. L'étude des propriétés catalytiques vis-à-vis de la RDH des électrocatalyseurs de Ni pur et Ni-Mo préparés sous différentes conditions opératoires a montré que les dépôts Ni-Mo sont plus favorables que le Ni pur et que la RDH est fortement associée à la présence du Mo dans les dépôts [Lehman et al 2012].

Ces résultats indiquent également que le dépôt Ni-Mo-W obtenu à pH = 7.5 donne le plus faible surpotential correspondant à une meilleure activité catalytique. Il a été prouvé que l'état métastable des couches amorphes peut améliorer considérablement l'activité catalytique des électrodes [Jinping et al 2015]. La performance améliorée de l'activité électrocatalytique des couches Ni-Mo-Cu vis à vis de la RDH a été attribuée à sa composition chimique et sa microstructure [Xia et al 2014].

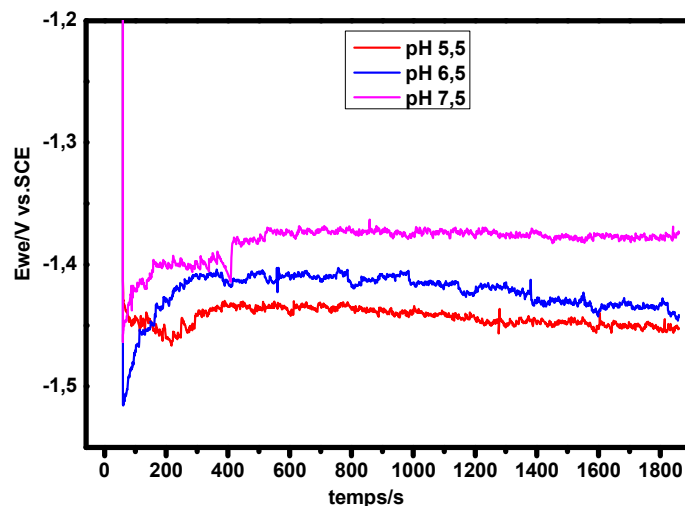


Figure V.5: Chronopotentiogrammes des couches minces Ni-Mo-W obtenues à différentes valeurs du pH.

V.1.3.2 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE a été utilisée pour explorer l'interface électrode/électrolyte et les processus correspondants qui se produisent à la surface des électrocatalyseurs.

L'impédance mesurée "Z" peut être décrite par l'équation suivante:

$$Z(\omega) = Z_r - jZ_{im} \quad \text{Eq. V.4}$$

Où :

Z_r et Z_{im} sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance qui pourraient être représentés sous la forme du tracé d'un plan complexe appelé diagramme de Nyquist.

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist et de Bode pour les électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes valeurs du pH et testés dans un milieu de 0.1M NaOH et un domaine de fréquences de 100 KHz jusqu'à 0.1 Hz et un potentiel de 0.982V sont représentés sur les **figures (V.6 a, b)**. Les valeurs de la résistance de transfert de charge déterminées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le **tableau (V.4)**. La figure **V.6-a** montre que les diagrammes de Nyquist sont décrits par un seul demi-cercle pour toutes les couches Ni-Mo-W obtenues à différentes valeurs du pH, indiquant la présence d'une seule constante de temps ce qui signifie que la réaction de dégagement d'hydrogène est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge. On observe aussi que le rayon du demi-cercle qui décrit la résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation du pH de la solution et que la couche Ni-Mo-W obtenue à pH = 7.5 présente le plus faible rayon et par conséquent la meilleure activité électrocatalytique pour la RDH.

Tableau V.4: Paramètres d'ajustement des diagrammes de Nyquist des différentes couches Ni-Mo-W.

pH	$R_{ct}(\Omega.)$	C_{dl} (mF)	R_f
5.5	4124	0.359	47.23
6.5	2541	0.516	67.89
7.5	2438	0.684	90

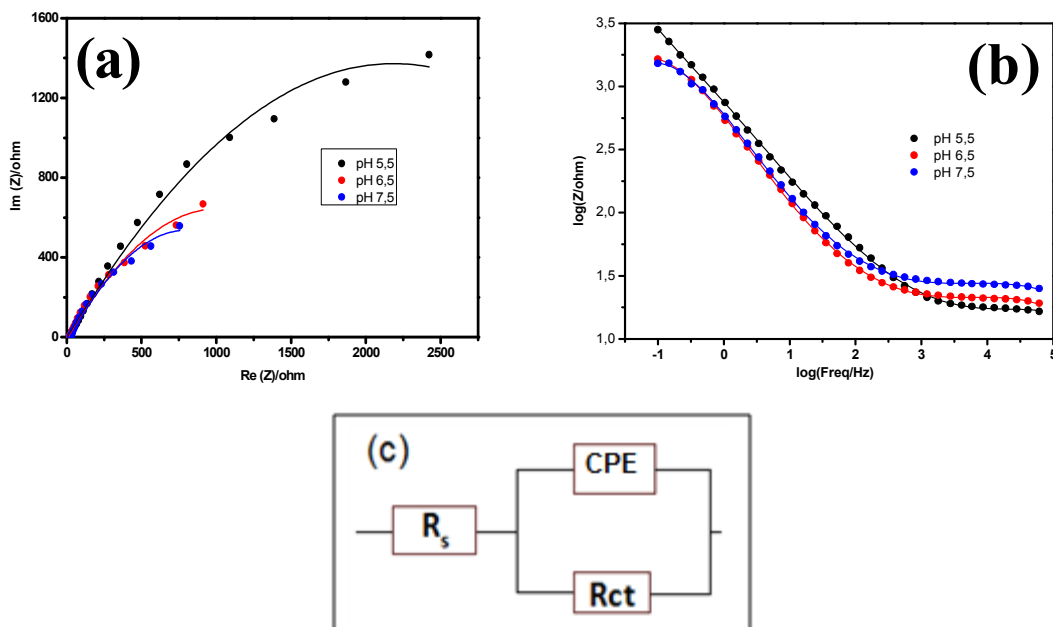


Figure V.6 : (a) Diagrammes de Nyquist et (b) diagrammes de Bode des électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes valeurs du pH, (c) modèle CEE.

V.1.3.3 Modélisation par un circuit électrique équivalent

Les diagrammes de Nyquist obtenus, par SIE, pour les différents électrocatalyseurs Ni-Mo-W ont été ajustés au moyen d'un circuit électrique équivalent (CEE), afin de modéliser l'interface métal/solution et les processus qui ont lieu à la surface de l'électrocatalyseur. Le CEE, (**figure V.6-c**), présente une résistance de transfert de charge faradique (R_{ct}) liée en parallèle avec l'élément de phase constante (CPE) ou C_{dl} conjointement en série avec la résistance de la solution (R_s). Selon la relation entre les paramètres d'ajustement, la capacité de la double couche, C_{dl} , a été déterminée afin d'évaluer l'effet de la rugosité de surface sur la capacité catalytique des électrocatalyseurs Ni-Mo-W synthétisés. Le facteur de rugosité, R_f , est défini comme le rapport entre la C_{dl} calculée pour les électrocatalyseurs Ni-Mo-W et celle de la double couche d'une électrode de Ni idéalement lisse égale à 20 F.cm^{-2} [Niedbala et al 2009]. On constate clairement que l'augmentation du pH de la solution entraîne une diminution de la résistance de transfert de charge R_{ct} (**tableau V.4**). De plus, il est remarqué que la couche Ni-Mo-W obtenue à $\text{pH} = 7.5$ présente la plus faible valeur de $R_{ct} = 2438\Omega$ indiquant la facilité du transfert des électrons ainsi que la cinétique de la RDH au niveau de l'interface catalyseur/électrolyte. De plus, les plus grandes valeurs de C_{dl} et R_f associées à la plus faible valeur de R_{ct} sont enregistrées pour la couche Ni-Mo-W obtenue à $\text{pH} = 7.5$ indiquant la plus grande surface électrochimique active pour la RDH. Il convient de noter que les résultats de la SIE sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des courbes de polarisation galvanostatique. On peut ainsi confirmer que la couche Ni-Mo-W contenant (56 at.% Ni 17.10at.% Mo et 18.38at.% W), présente les meilleures valeurs de la surtension, de la résistance de transfert de charge, de la capacité de double couche et de la rugosité et par conséquent elle peut être considérée comme un bon électrocatalyseur pour la RDH.

V.2 Effet de la concentration de $[\text{WO}_4^{2-}]$ et du pH sur les couches minces Ni-Mo-W

V.2.1 Conditions opératoires et composition du bain utilisées pour la préparation des couches Ni-Mo-W

Tableau V.5 Conditions opératoires et composition des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W. (Influence du pH- $[\text{WO}_4^{2-}]$)

Composition du bain	Concentration	Conditions opératoires
Sulfate de nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.12M	$D = 20 \text{ mA/cm}^2$
Citrate de sodium dihydraté $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15M	$T = 25^\circ\text{C}$
Tungstate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1M)	$t = 20 \text{ min}$
Molybdate de potassium dihydraté $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.006M	Vitesse d'agitation : 150 trs / min
Acide borique H_3BO_3	8g/l	
PVP	10^{-4}M	$\text{pH} = (4 \text{ et } 7.5)$

V.2.2 Caractérisation des couches minces Ni-Mo-W

V.2.2.1 Analyse chimique

Les spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} et deux valeurs différentes du $\text{pH} = 4$ et 7.5 sont représentés sur la **figure V.7**. La présence des pics caractéristiques du Ni, Mo et W confirme la réduction électrochimique des ions de Ni, de Mo et de W et la déposition de leurs atomes correspondants sur le substrat en Cuivre. Cependant, Les spectres montrent aussi l'apparition des traces de C et O et des pics de Cu liés au substrat. La présence de l'oxygène est expliquée par le fait que toutes les expériences ont été effectuées à l'air libre et la présence des atomes de C dans les dépôts peut être liée à l'addition du PVP et du citrate dans le bain.

L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W préparées à $\text{pH} = 4$, présentée dans le **tableau V.6**, montre que le Ni est l'élément prédominant dans tous les dépôts obtenus et que sa teneur augmente entre 86.46 et 92.30 at.% avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} . En effet, il est bien établi que dans une solution acide, l'électrodéposition du Ni est thermodynamiquement favorable [Boubatra et al 2012]. De plus, la teneur en Mo dans les

dépôts diminue de 8.8 at.% à 3.23 at.% avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} entre 0.01 et 0.025 M puis demeure presque constante. Toutefois, une faible variation de la teneur en W entre 2.53 et 3.20 at.% peut également être observée. Un tel comportement a été observé pour les revêtements Ni-W où l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} dans le bain n'a entraîné aucune variation de la teneur en W dans les revêtements [Navarro-Flores et al 2005].

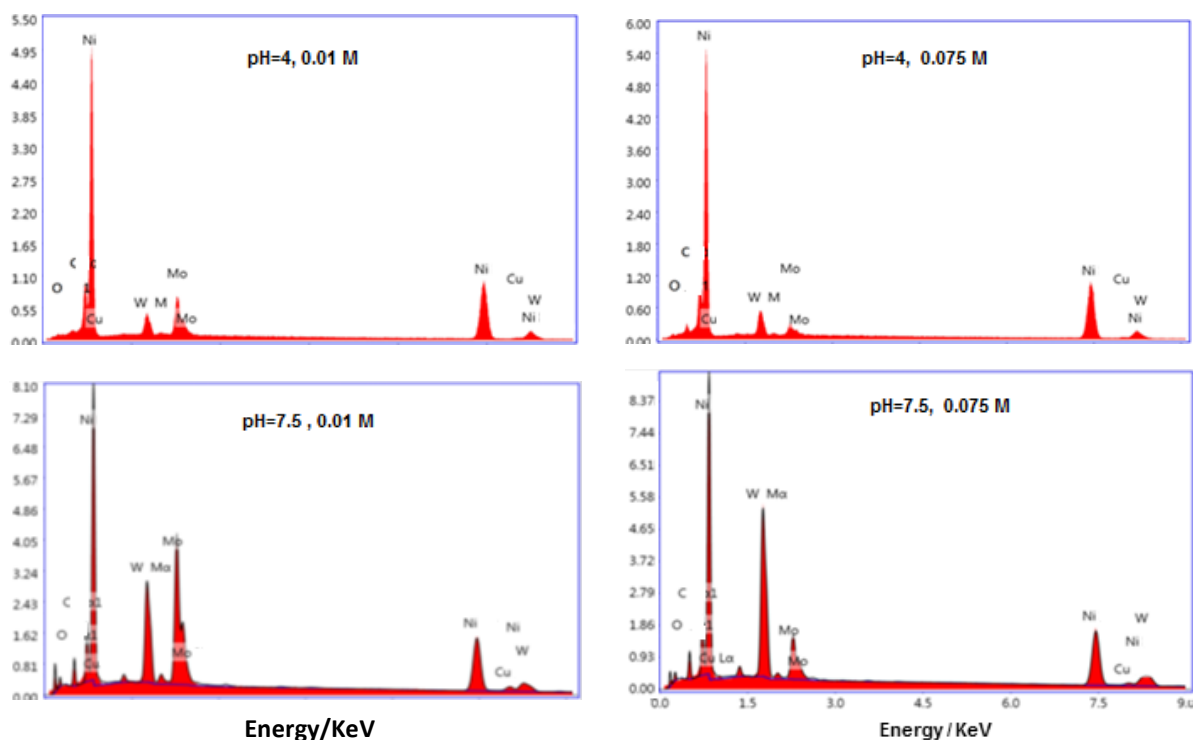


Figure V.7 : Spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W déposées sous différentes conditions opératoires.

Tableau V.6: Composition chimique des couches minces Ni-Mo-W.

Echantillons	pH =4			pH=7.5		
	Ni. at. %	Mo. at. %	W. at. %	Ni. at. %	Mo. at. %	W. at. %
0.01 M	86.46	8.8	2.53	55.7	21	8.0
0.025 M	91.43	3.23	2.7	44.6	14.8	12.2
0.05 M	92.3	2.73	2.2	56.4	10.4	15.4
0.075 M	92.1	2.6	3.2	64.3	7.3	15.9
0.10 M	91.6	2.63	3.2	65.4	6.3	16.3

On peut également constater que la teneur en Mo dans les dépôts est supérieure à celle du W indiquant une co-déposition induite préférentielle du Mo par rapport au W. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par d'autres travaux de recherche [Abuin et al 2019, Allam et al 2017]. Pour les couches Ni-Mo-W obtenues à pH = 7.5 (**tableau V.6**) et avec l'augmentation de la concentration des ions WO_4^{2-} dans le bain, il est remarqué que la teneur en Ni reste majoritaire dans les dépôts et varie entre 44.60 et 65.40 at.%, une augmentation de la teneur en W de 8.0 à 16.30 at.% et une diminution de celle du Mo entre 21 et 6.30 at.% sont également observées. Un comportement similaire a été observé pour les dépôts Ni-Mo-W, où l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} dans le bain entraîne une diminution de la teneur en Mo et une croissance des quantités de Ni et de W dans les dépôts [Allam et al 2017]. Ce comportement peut être attribué à la compétition entre les atomes de Ni, Mo au cours du processus d'électrodéposition.

Il convient de souligner que l'augmentation du pH de la solution de 4 à 7.5 conduit à une réduction de la teneur en Ni et une augmentation des teneurs en Mo et en W dans les dépôts comme le montre la **figure V.8**. En fait, on constate clairement que la déposition du W et du Mo dépend des valeurs du pH et que la valeur du pH = 7.5 favorise la déposition du W et du Mo en comparaison avec la valeur du pH = 4. En effet, dans une étude de Cesiulis et al, il a été trouvé que l'électro-réduction des ions WO_4^{2-} en W est associée à l'augmentation du pH de la solution [Cesiulis et al 2003]. De plus, dans l'électrodéposition des revêtements ternaires Zn-Ni-Mo à partir d'une solution de citrate en utilisant trois valeurs de pH (4.5, 5.7 et 7.5), la teneur en Mo dans les dépôts augmente de manière significative jusqu'à une valeur de 32.3 wt. % à pH = 7.5 [Szczygie, Laszczyńska, 2014].

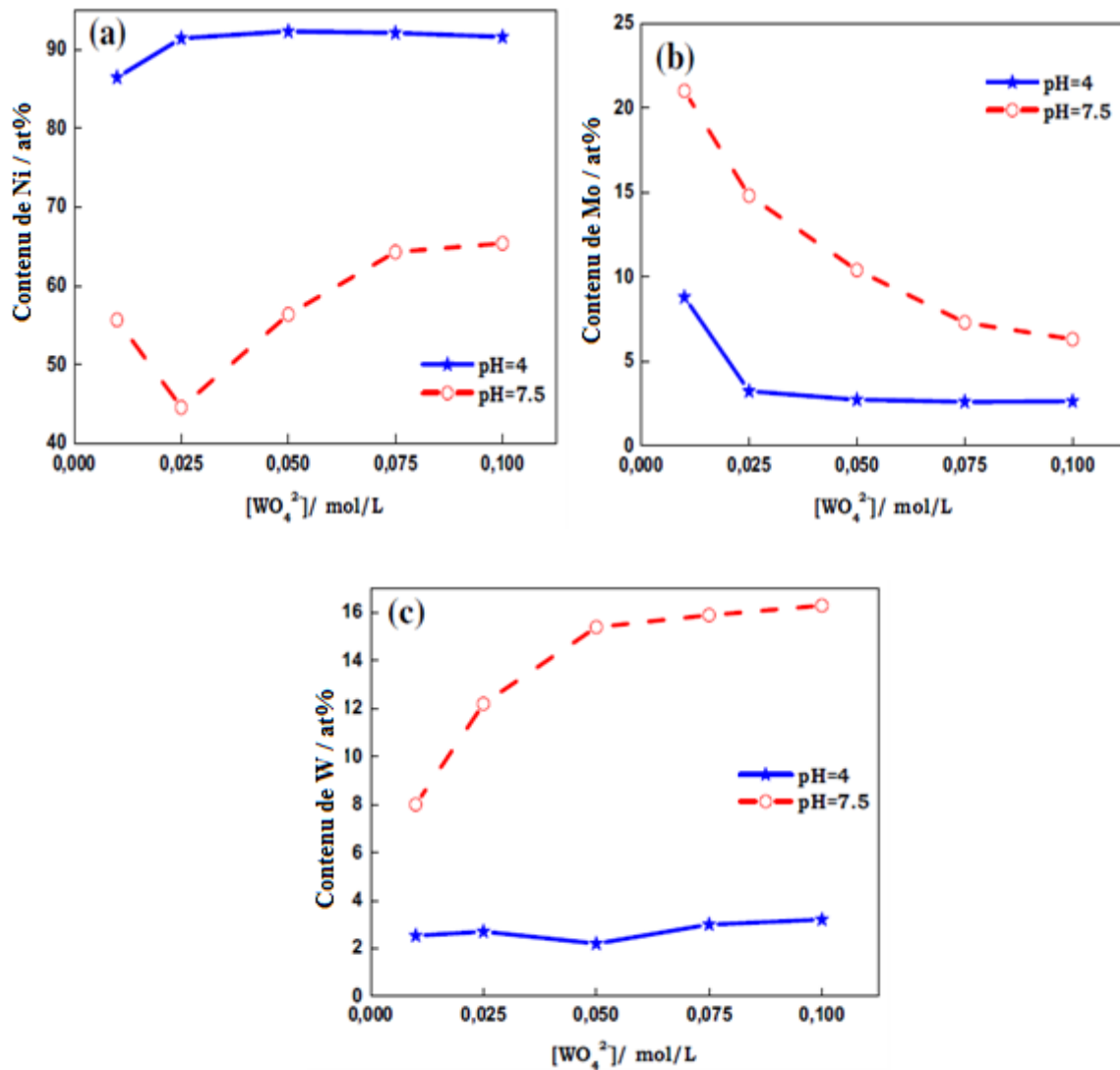


Figure V.8: Effets de la concentration des ions $[\text{WO}_4^{2-}]$ et du pH sur les teneurs en Ni, Mo, W dans les dépôts.

V.2.2.2 Analyse structurale

V.2.2.2.1 Analyse structurale des couches minces Ni-Mo-W obtenues à pH=4

La formation des phases et la structure cristalline des couches Ni-Mo-W ont été déterminées par une analyse approfondie des diagrammes de DRX présentés sur la **figure V.9**. Les diffractogrammes des couches Ni-Mo-W obtenues à pH 4 présentent une structure bien cristallisée caractérisée par des pics de diffractions étroits liés aux phases de structure CFC du Cu et du Ni. Trois pics de diffraction avec différentes intensités, liés aux plans (111), (200) et (220) du Ni-CFC sont légèrement inférieures à celles de la phase CFC du Ni pur montrant un décalage des pics vers les faibles angles de diffraction. Ceci est dû à la diffusion progressive des atomes de Mo et de W dans la matrice de Ni conduisant à la formation d'une

solution solide Ni (Mo, W) de structure CFC. On constate aussi la présence d'un autre pic de diffraction autour de la position $2\theta = 41.6^\circ$ sur les diffractogrammes des couches minces Ni-Mo-W dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la teneur en W dans les dépôts. L'étude structurale des revêtements Ni-W nanocristallins obtenues par **Yari et al**, montre la présence d'un pic similaire dans les spectres de DRX qui a été attribué à la formation des oxydes ou des carbures de W [Yari et al 2013].

Un autre comportement révélé par les spectres de DRX est l'effet de la texture cristalline. Il est remarqué que le pic (111) présente l'intensité la plus élevée par rapport aux autres pics suggérant que les dépôts sont texturés selon les plans {111} du Ni. À partir de la concentration des ions WO_4^{2-} de 0,025 M, les diffractogrammes montrent une diminution continue de l'intensité des raies (220) ainsi que leur élargissement avec la diminution de la teneur en Mo dans les dépôts. On constate également un déplacement des pics vers des angles inférieurs avec les changements simultanés des teneurs en W et en Mo dans les dépôts. Ce comportement peut être lié à l'expansion du réseau du Ni par la dissolution des atomes de W et de Mo dans la matrice de Ni.

V.2.2.2.1.1. Paramètres cristallins

Les valeurs des paramètres cristallins de la solution solide Ni(Mo,W) de structure CFC ont été déterminées en utilisant l'équation suivante:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. V.5}$$

Où :

a : Paramètre cristallin ;

hkl : Indices de Miller

Θ : Angle de diffraction ;

λ : Longueur d'onde des RX.

Les valeurs du paramètre cristallin de la solution solide Ni (Mo, W), regroupées dans le **(tableau V.7)** et présenté dans la **(figure V.10)** augmentent de 3.553 à 3.582 Å avec l'augmentation de la concentration des ions WO_4^{2-} . Ces valeurs demeurent supérieures à celle du cristal parfait du Ni ($a_0 = 3.5238$ Å, carte JCPDS N° 04-850). Ces différences dans les valeurs des paramètres cristallins sont probablement liées à:(i) l'expansion du réseau de Ni par la dissolution des atomes de Mo et de W (ii) la différence entre les rayons atomiques du W

(1.41 Å) et du Mo (1.39 Å) qui sont supérieurs à celui du Ni (1.24 Å). Il a été établi que l'augmentation du paramètre cristallin dans les dépôts Ni-Mo obtenus en modifiant la densité de courant et le temps de dépôt peut être due à l'augmentation de la teneur en Mo dans les dépôts [Karolus et al 2004]. Par ailleurs, L'expansion du paramètre de réseau de la solution solide de substitution Ni(W) avec l'augmentation de la teneur en W a été observée pour les revêtements Ni-W obtenus par électrodéposition sur un substrat en acier à partir d'un électrolyte de sulfate-citrate [Lee et al 2015].

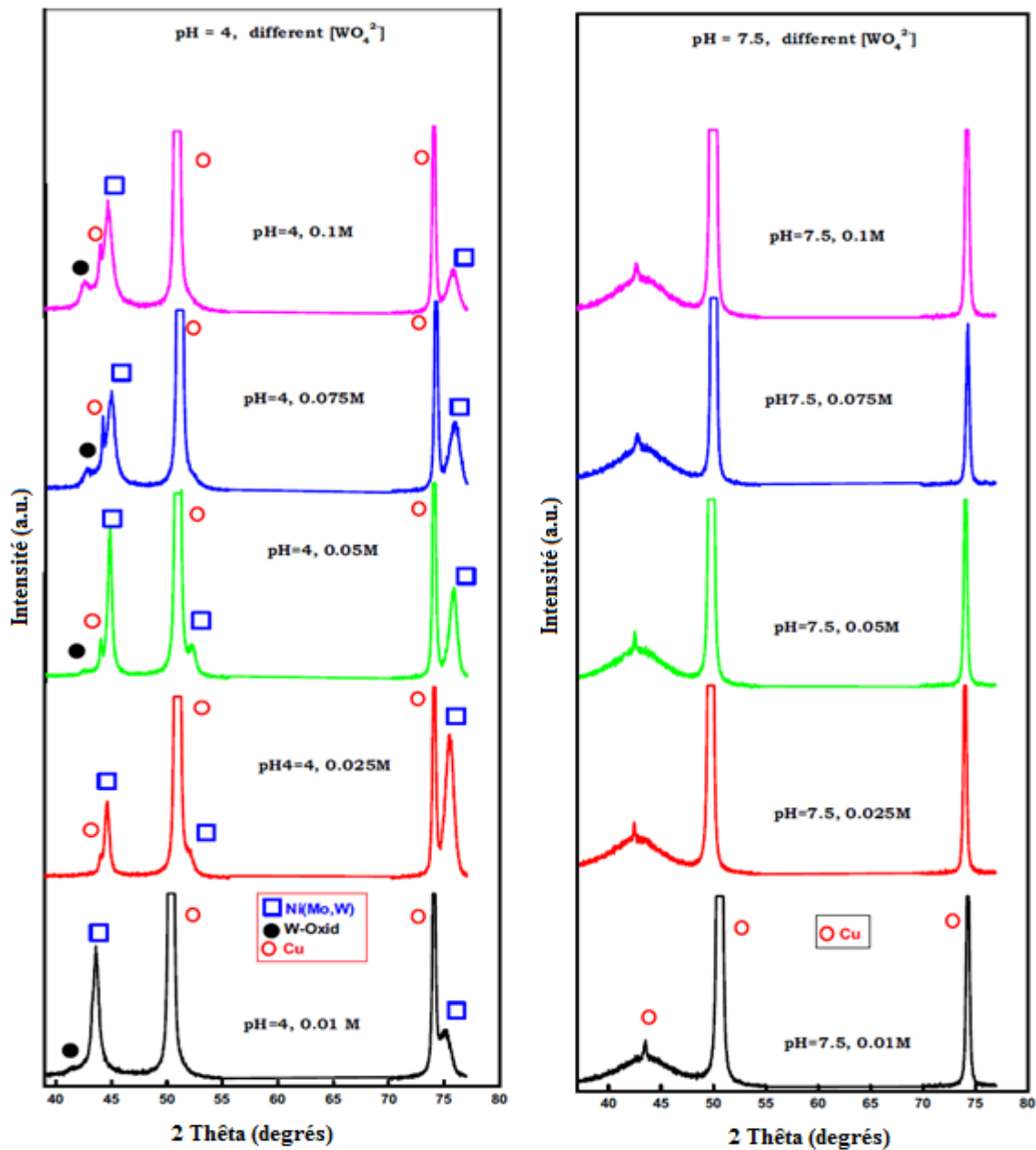


Figure V.9 : Diffractogrammes des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} et différents pH.

V.2.2.2.1.2 Taille des cristallites

Un élargissement des pics ainsi qu'une diminution de leurs intensités, sont observées sur les spectres de DRX (**figure.9**). Ceci est lié à la diminution de la taille moyenne des cristallites des solutions solides obtenues. L'évolution de la taille des cristallites des couches Ni-Mo-W a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer (**Eq. III.2**) et les valeurs correspondantes sont présentées dans le **tableau V.7** et la **figure V.10**. Il est remarqué que la taille des cristallites diminue entre 12.5 et 9 nm avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} dans le bain. On peut ainsi affirmer que les couches Ni-Mo-W préparées à pH = 4 présentent un caractère nanocristallin. Toutefois, il convient de noter que la formation des solutions solides au cours du processus de l'électrodéposition est principalement due au mécanisme de nucléation/croissance instantanée et que la taille nanométrique des cristallites pourrait être obtenue lorsque les phénomènes de nucléation sont favorisés par rapport à la croissance.

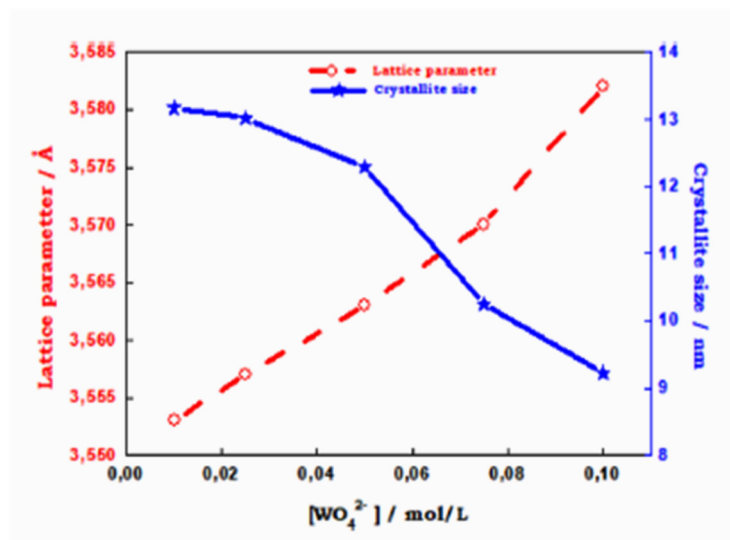


Figure V.10 : Variation de paramètre de maille et de la taille des cristallites en fonction de la concentrations de WO_4^{2-} à pH 4

V.2.2.2.2 Analyse structurale des couches minces Ni-Mo-W obtenues à pH= 7.5

Les diagrammes de DRX des couches Ni-Mo-W préparées à différentes concentrations des ions WO_4^{2-} et pH=7,5 sont représentés sur la **figure V.9**. On distingue la présence des pics de Bragg du Cu de structure CFC lié au substrat et d'un pic élargi autour de la position ($2\theta = 44^\circ$) typique de la formation d'une structure amorphe. Il convient de noter qu'aucun changement significatif ne peut être détecté avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} .

Ceci indique que la présence des atomes de Mo et de W dans le réseau cristallin du Ni conduit à la distorsion du réseau cristallin, la perturbation de la périodicité et la formation d'une structure amorphe. En effet, il a été rapporté que les teneurs en Mo et en W dans les dépôts Ni-Mo, Ni-W et Ni-Mo-W pourraient influencer la structure cristalline des films déposés et que la formation des structures amorphes et/ou cristallines dépend de la teneur en Mo et en W dans les dépôts [Yari et al 2013, Jinping et al 2015, Lehman et al 2012]. Il a été également prouvé que lorsque la teneur en Mo est inférieure à 12-13 at.%, les dépôts Ni-Mo présentent une structure cristalline alors que pour une teneur en Mo supérieure à 18 at. %, un mélange de phases de structure cristalline et amorphe est obtenu [Safizadeh et al 2015]. Selon une étude réalisée par Navarro et al, l'augmentation de la teneur en Mo de 22 jusqu'à 25 at. %, conduit à la formation d'une structure amorphe des films électrodéposés [Navarro-Flores et al 2005].

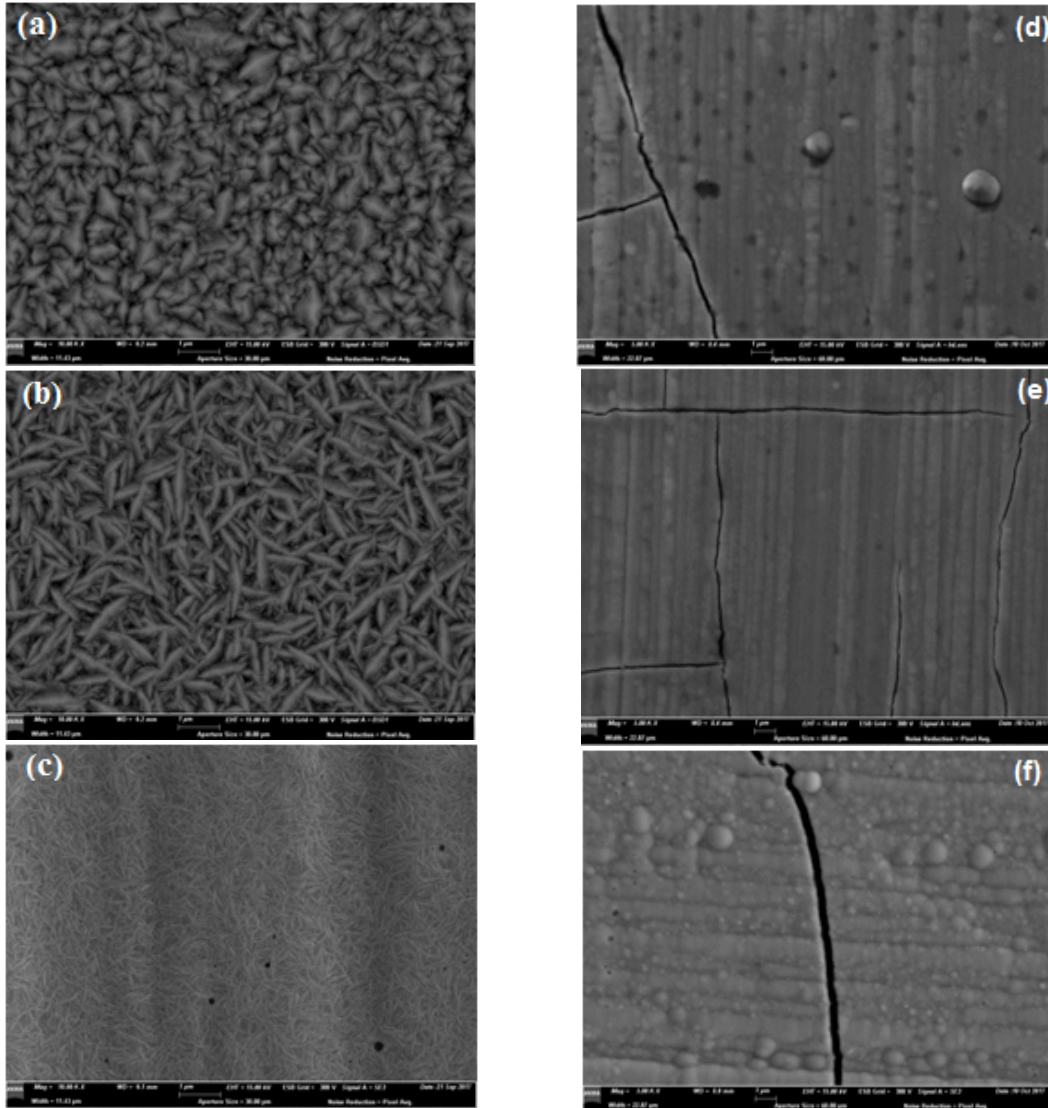
Tableau V.7 : Valeurs du paramètre cristallin et de la taille des cristallites des couches Ni-Mo-W obtenues à pH= 4.

Échantillon	a(Å)	L(nm)
0.01 M	3,553	13.17
0.025 M	3,557	13,02
0.05 M	3,563	15.29
0.075 M	3,571	9.25
0.10 M	3,582	9.22

V.2.2.3 Analyse morphologique

Les micrographies des couches minces Ni-Mo-W sont présentées sur la **figure V.11**. On observe clairement que la morphologie de la surface des couches déposées est influencée par les effets simultanés de la concentration en ions WO_4^{2-} et le pH de la solution. Il est remarqué que les dépôts obtenus à pH = 4 (**figure V.11-a**) présentent une surface homogène avec des particules en forme d'aiguilles et des tailles relativement grandes qui deviennent plus minces avec l'augmentation de la concentration des ions WO_4^{2-} dans le bain. Cette différence de taille et de morphologie des particules entre les différents dépôts obtenus est probablement due à la prépondérance du mécanisme de croissance par rapport à celui de la nucléation au cours du processus de déposition. A pH = 7.5 (**Figure V.11-b**), les dépôts présentent une morphologie en forme de colonnes avec des nodules fins de forme sphérique sur toute la

surface déposée. En effet, la morphologie nodulaire avec différentes tailles de particules a été observée sur les dépôts Ni-W et Ni-Mo obtenus sous différentes conditions d'électrodéposition [Jesmani et al 2019, Younes et al 2001, Niedbala et al 2009].



FigureV.11 :Micrographies des couches Ni-Mo-W obtenues à:pH=4 (a: 0.01M, b: 0.05M, c: 0.1M); pH=7.5 (d: 0.01M, e: 0.05M, f: 0.1M).

On constate également l'apparition de microfissures dans tous les dépôts qui peut être associée à la présence des contraintes internes provoquées par le couplage interfacial entre le film et le substrat. De plus, les fissures sont de plus en plus élargies et prononcées avec l'augmentation de la teneur en W dans les dépôts. Ceci peut être dû à la relaxation des contraintes internes dans les dépôts probablement causés par la libération ultérieure de l'hydrogène au cours du processus de déposition. En effet, dans certains systèmes, des contraintes internes peuvent être générées au cours du processus d'électrodéposition, ce qui

peut provoquer la fissuration des dépôts tels que les revêtements Ni-Mo-P contenant 18 at.% de Mo et 1 at.% de P [Abdel Hamid et al 2012].

Les micrographies en coupe transversale des revêtements Ni-Mo-W obtenus à pH = 7.5 sont présentées sur la **figure V.12**. On observe clairement que les dépôts présentent une structure poreuse, uniforme et régulière avec la présence claire des fissures.

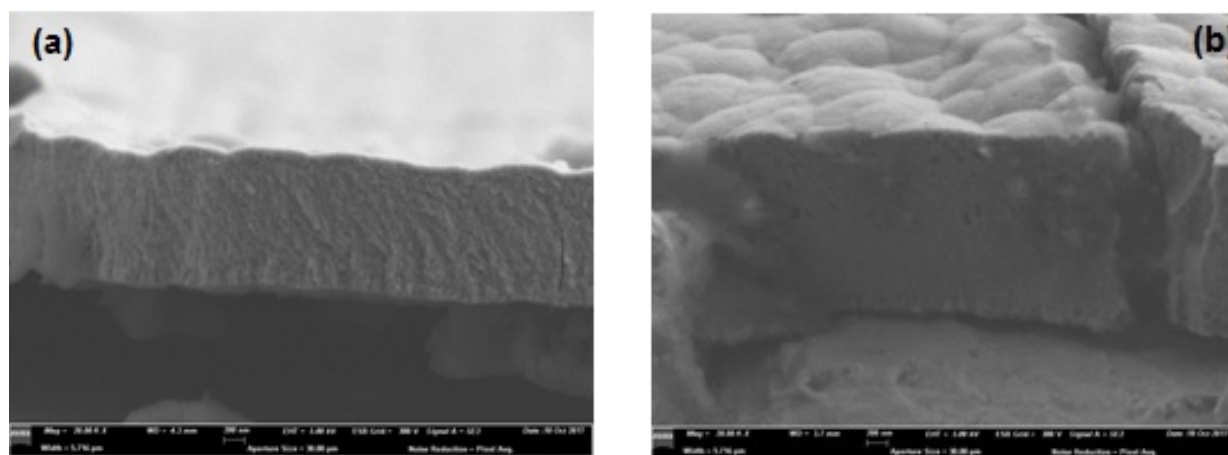


Figure V.12 :Micrographies en coupe transversale des couches Ni-Mo-w déposées à pH=7.5 (a: 0.01M, b: 0.1M).

V.2.3 Etude électrochimique

L'activité catalytique pour la RDH des différentes couches Ni-Mo-W a été étudiée par la détermination des valeurs du surpotentiel à partir des courbes de chronopotentiométrie (**figure V.13**) et des résultats obtenus par SIE.

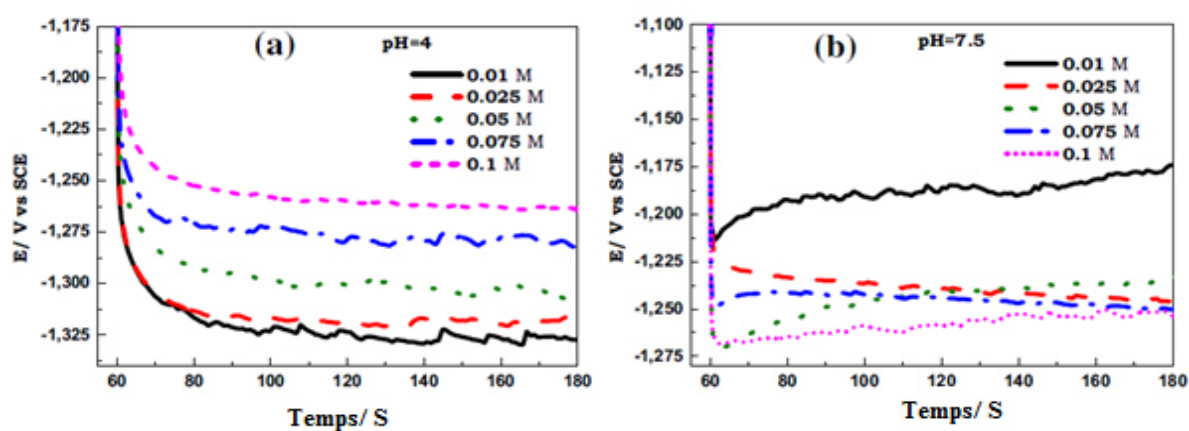


Figure V.13 :Chronopotentiogrammes des électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes concentrations de WO_4^{2-} et différentes valeurs du pH.

V.2.3.1 Analyse par chronopotentiométrie

Le surpotentiel, η , de la RDH a été calculé selon l'équation (Eq. V.3). Les valeurs obtenues sont regroupées dans les **tableaux V.8 et V.9**.

Tableau V.8 : Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenues à pH = 4.

Échantillon	E (mV)	R _s (Ω)	η (mV)	R _{ct} (Ω)	C _{dl} (mF)	R _f
0.01 M	-1327	6.92	279.25	2971	0.436	57.36
0.025 M	-1295	6.29	253.20	2512	0.361	47.50
0.05 M	-1298	6.32	255.89	1696	0.799	105.13
0.075 M	-1267	7.30	215.65	1258	0.749	98.55
0.10 M	-1266	4.22	243.90	1548	1.223	160.92

Tableau V.9 : Paramètres électrochimiques des couches Ni-Mo-W obtenues à pH = 7.5.

Echantillons	E (mV)	R _s (Ω)	η (mV)	R _{ct} (Ω)	C _{dl} (mF)	R _f
0.01 M	-1170	8.56	106.68	1 066	3.897	512.76
0.025 M	-1187.1	1.475	191.0875	1 309	0.222	29.21
0.05 M	-1206.4	5.05	176.425	1 076	3.65	480.26
0.075 M	-1205.2	3.667	188.3635	1 943	0.226	29.73
0.10 M	-1234.6	4.776	207.228	1 842	3.146	413.94

On constate clairement que les valeurs du surpotentiel estimées pour les couches Ni-Mo-W obtenues à pH= 4 diminuent avec l'augmentation de la concentration en ions WO₄²⁻ et atteignent une valeur minimale pour une concentration de WO₄²⁻= 0.075 M qui correspond au dépôt obtenu avec des teneurs en W et Mo d'environ 3.1 at. % et 2.6 at.% respectivement. Les valeurs du surpotentiel enregistrées sur les dépôts Ni-Mo-W obtenus à pH = 7.5 augmentent et la valeur minimale obtenue, correspondant à la meilleure activité électrocatalytique pour la RDH, est enregistrée à une concentration des ions WO₄²⁻ de 0.01M. D'après les résultats de l'analyse chimique par EDX, on peut affirmer que le maximum de la teneur en Mo et le minimum des teneurs en Ni et en W obtenues sous les conditions expérimentales que nous avons utilisées et à pH = 7.5 conduisent à une valeur minimale du surpotentiel pour la RDH. Cela suggère que l'incorporation des atomes de W et de Mo dans le réseau du Ni peut provoquer la formation de sites plus actifs pour la RDH.

Ces résultats indiquent également que l'électrocatalyseur préparé avec une structure amorphe et une morphologie poreuse, comme indiqué ci-dessus par les résultats de la DRX et de la MEB, présente la plus faible valeur du surpotentiel correspondant à une activité catalytique élevée. Il est bien établi que les films obtenus avec des surfaces poreuses sont favorables à la catalyse car ils fournissent une interface à grande surface entre le catalyseur et l'électrolyte conduisant à une activité catalytique élevée [Benck et al 2012]. En revanche, les alliages amorphes présentent des propriétés catalytiques performantes en relation avec leurs propriétés intrinsèques. En effet, le contrôle continu de la composition et de la structure cristalline correspondante permettent d'ajuster les performances catalytiques pour obtenir l'activité souhaitée. Par ailleurs les caractères isotropes et homogènes des alliages amorphes permettent une dispersion uniforme des sites actifs dans un environnement chimiquement identique conduisant au développement de catalyseurs à haute sélectivité [Pei et al 2012].

V.2.3.2 Analyse par SIE

Les diagrammes de Nyquist et Bode des électrocatalyseurs Ni-Mo-W préparés à pH = 4 et 7.5 et testés dans un milieu de 0.1M NaOH en utilisant un domaine de fréquence de 100 KHz à 0.1 Hz et un potentiel de 0.982 V sont illustrés sur la **figure V.14**.

On observe que les diagrammes de Nyquist sont décrits par un seul demi-cercle pour toutes les couches Ni-Mo-W obtenues à pH 4 et 7.5 dans le domaine de fréquences étudié, indiquant la présence d'une seule constante de temps. Cela indique que le processus de la RDH est contrôlé par la cinétique de transfert de charge. De plus, il est remarqué que le rayon du demi-cercle des diagrammes de Nyquist dépend des conditions d'élaboration des couches. La comparaison des rayons des demi-cercles des dépôts Ni-Mo-W obtenus à pH = 4 et pH = 7.5 montre que les dépôts Ni-Mo-W obtenus à pH = 7.5 et à une concentration en ions de $\text{WO}_4^{2-} = 0.01 \text{ M}$ présente le plus faible rayon.

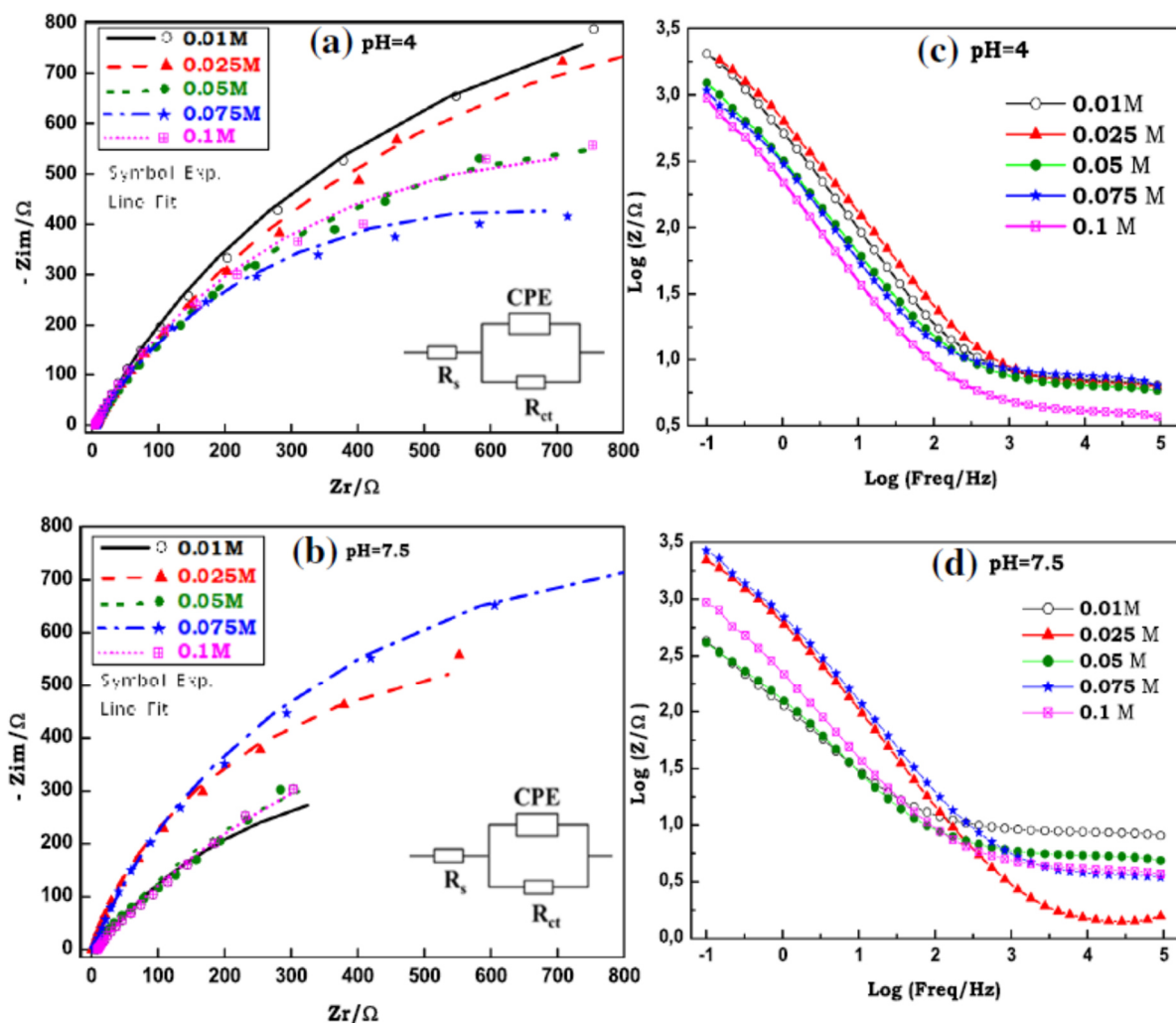


Figure V.14: Résultats EIS des électrocatalyseurs Ni-Mo-W obtenus à différentes concentrations de WO_4^{2-} et pH, (a, b) Diagrammes de Nyquist, (insert a, b) circuit CEE, (c, d) diagrammes de Bode.

Généralement, la diminution du rayon du demi-cercle des diagrammes de Nyquist indique une augmentation du taux de dégagement d'hydrogène car, le rayon du demi-cercle est directement proportionnel à la résistance au flux d'électrons à l'interface de l'électrode.

V.2.3.3 Modélisation par un circuit électrique équivalent

Les données obtenues par SIE des différents catalyseurs Ni-Mo-W ont été ajustées au moyen d'un circuit électrique équivalent (CEE), afin de modéliser l'interface métal/solution et les processus qui ont lieu à la surface de l'électrocatalyseur et d'extraire les paramètres correspondants. Le diagramme CEE, (**insert-figure V.14-a, -b**), présente une résistance de transfert de charge (R_{ct}) liée en parallèle avec l'élément de phase constante (CPE)

conjointement en série avec la résistance de la solution (R_s). Tous les paramètres d'ajustement calculés sont rassemblés dans les **tableaux V.8 et V.9**.

On constate clairement que l'augmentation de la concentration en ions WO_4^{2-} entraîne une diminution de la résistance au transfert de charge des dépôts Ni-Mo-W obtenus à pH = 4, suggérant un transfert rapide des électrons qui facilite la cinétique de la RDH au niveau de l'interface catalyseur/électrolyte. Par ailleurs, les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent avec l'augmentation de la concentration en ions WO_4^{2-} pour les dépôts préparés à pH = 7.5, mais les valeurs obtenues sont inférieures à celles enregistrées pour les dépôts Ni-Mo-W obtenus à pH = 4. On peut affirmer que la plus petite valeur de R_{ct} associée aux plus grandes valeurs de C_{dl} et R_f , correspondent au dépôt obtenu à pH = 7.5 et 0.01 M de WO_4^{2-} . En effet, la valeur la plus élevée de R_f , indique que électrocatalyseur présente une surface active importante pour le processus de dégagement d'hydrogène. Ces résultats peuvent confirmer que la composition spécifique $Ni_{55.7}Mo_{21}W_8$ présente les meilleures valeurs de surtension, de résistance de transfert de charge, de capacité de la double couche et de rugosité et par conséquent fournir une énergie d'adsorption d'hydrogène appropriée conduisant à une évolution améliorée de H_2 [Elias et al 2018].

V.3 Effet de la concentration de $[WO_4^{2-}]$ sur les couches minces Ni-Mo-W

V.3.1 Conditions opératoires et composition des bains utilisés pour la préparation des couches Ni-Mo-W

Tableau V.10 : Conditions opératoires et composition des bains pour l'électrodéposition des couches minces Ni-Mo-W. (Influence de $[WO_4^{2-}]$)

Composition du bain	Concentration	Conditions opératoires
Sulfate de nickel hexahydraté $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.12M	D = 20 mA/cm ² T = 45°C
Citrate de sodium dihydraté $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	0.15M	
Tungstate de sodium dihydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	(0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1M)	t = 20 min
Molybdate de potassium dihydraté $K_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.006M	Vitesse d'agitation : 150 trs / min pH = 4
Acide borique H_3BO_3	8g/l	
PVP	$10^{-4}M$	

V.3.2 Caractérisation des couches Ni-Mo-W

V.3.2.1 Analyse chimique

L'analyse élémentaire de la composition chimique des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} réalisée par (EDX). Les spectres EDX illustrés sur la **figure V.15** montrent la présence des pics caractéristiques des atomes de Ni, de Mo, de W et également ceux du Cu liés au substrat. Ceci confirme la réduction électrochimique des ions de Ni, de Mo et de W et la déposition des atomes correspondants sur le substrat en Cuivre.

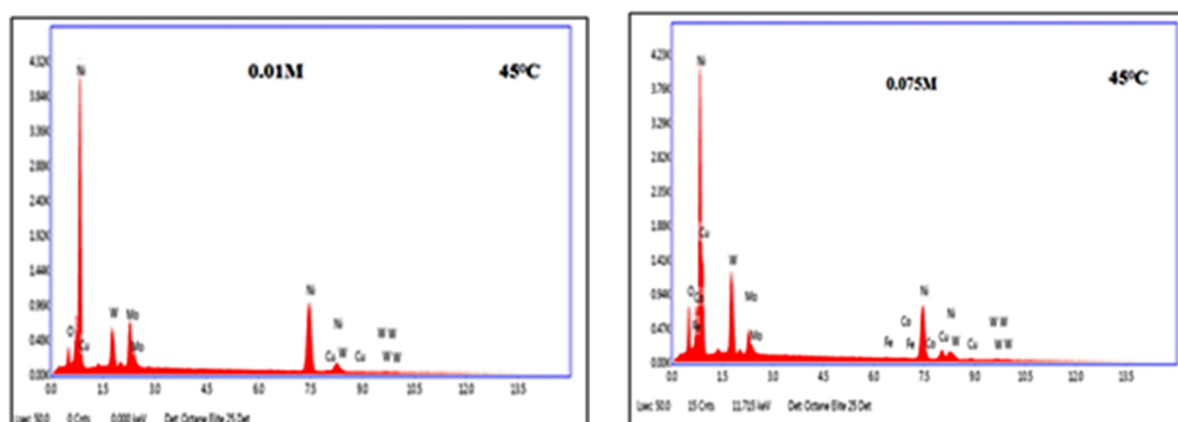


Figure V.15 : Spectres EDX des couches minces Ni-Mo-W déposées.

Tableau V.11: Composition chimique des couches Ni-Mo-W déposées.

Echantillon	T= 45°C		
	Ni. at. %	Mo. at. %	W. at. %
0.01 M	83.9	6.3	2.0
0.025 M	85.6	5.0	3.8
0.075 M	66.3	2.9	4.6
0.10 M	52.6	2.8	1.1

Les résultats de l'analyse chimique des couches minces Ni-Mo-W obtenues à T= 45°C présentés dans le **tableau V.11** et la **figure V.16**, montrent que le Ni est l'élément majeur dans tous les dépôts. De plus, il est remarqué que les teneurs en Ni et en Mo diminuent avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} de (83.9 at.% à 52.6 at.%) et (6.3 at.% à 2.8

at.%) respectivement. La teneur en W augmente dans les dépôts de (2 at.% à 4.6 at.%). Un comportement similaire a été observé pour les dépôts Ni-W, où l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} dans le bain entraîne une augmentation de la teneur en W dans les dépôts [Younes et al 2003].

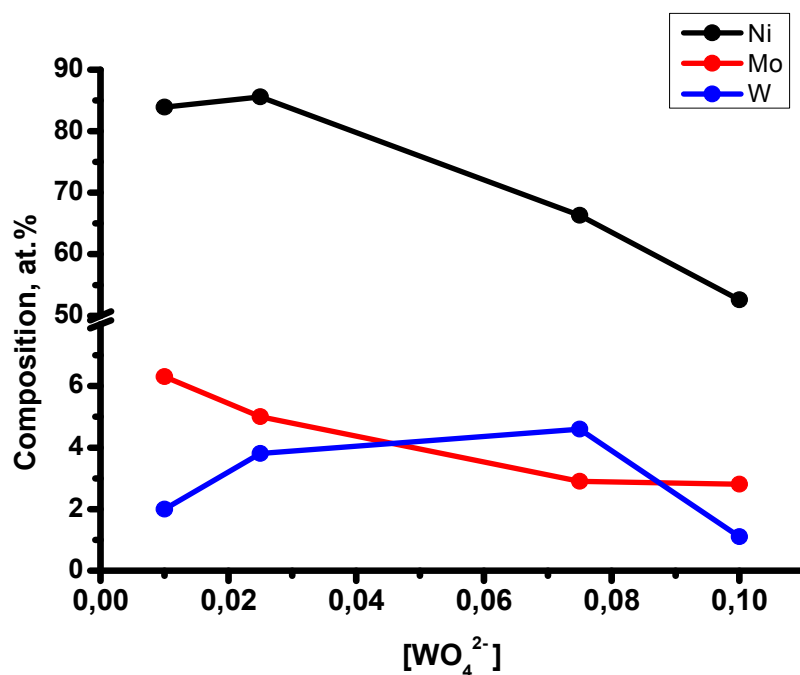


Figure V.16 : Effet de $[WO_4^{2-}]$ sur les teneurs en Ni, Mo et en W dans les dépôts Ni-Mo-W.

V.3.2.2 Analyse structurale

Les diagrammes de DRX des couches Ni-Mo-W préparées à différentes concentrations de WO_4^{2-} et à $T=45^\circ C$ sont représentés sur la **figure V.17**. On constate clairement la présence des pics de Bragg du Cu de structure CFC caractéristique du substrat. Toutefois, d'autres pics de diffraction caractéristiques de la solution solide Ni(Mo,W) de structure CFC sont également observés. Il est observé que l'intensité des pics continue à augmenter au fur et à mesure que la teneur en W dans les dépôts augmente. Par ailleurs, une diminution continue de l'intensité des raies (220) est observée ainsi que leur élargissement avec la diminution de la teneur en Mo dans les dépôts.

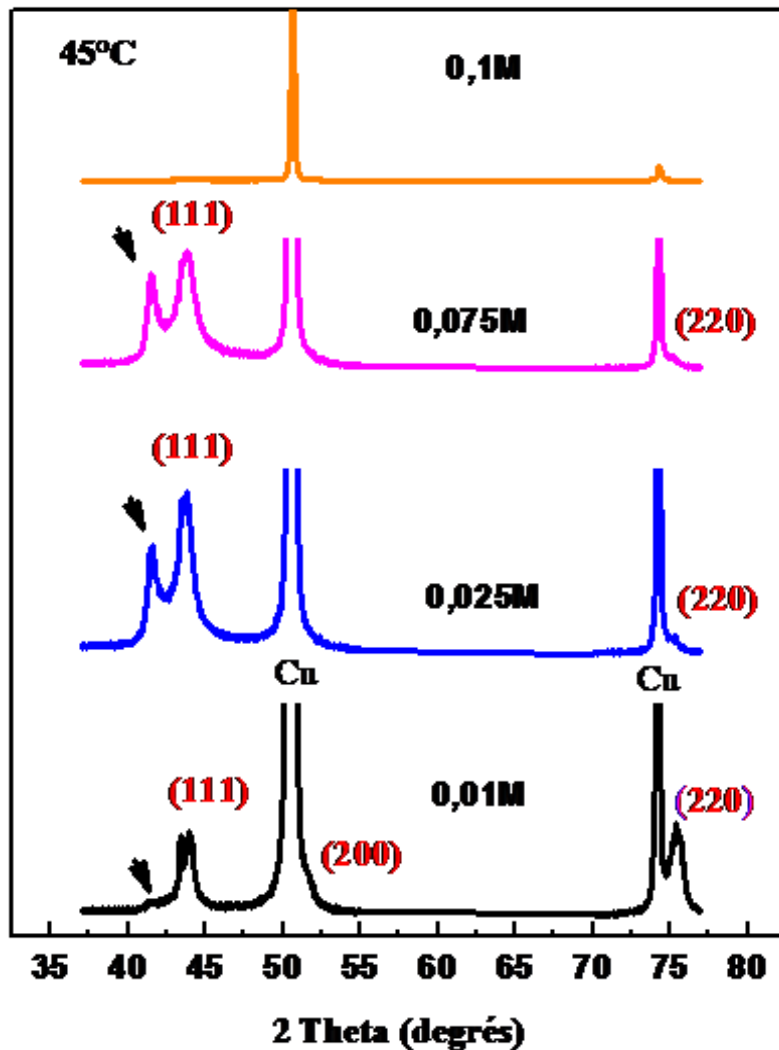


Figure V.17 :Diffractogrammes des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} .

La taille des cristallites est déterminée par la relation de Scherrer en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense. Ainsi les valeurs de la taille des cristallites des couches Ni-Mo-W obtenues à 45°C sont regroupées dans le **tableau V.12**. On constate clairement que la taille des cristallites diminue entre 8,5 et 6 nm avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} . Cette réduction de la taille des cristallites est probablement liée à la prédominance du processus de nucléation par rapport à celui de la croissance [Gómez et al 2006].

Tableau V.12 : Taille des cristallites des couches Ni-Mo-W obtenues à 45°C.

Échantillon	L(nm)
0.01 M	8.5
0.025 M	7.2
0.075 M	6.04

V.3.2.3 Analyse morphologique

Les micrographies MEB des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} sont illustrées sur la **figure V.18**. Les surfaces des dépôts obtenus à 45°C sont relativement lisses et uniformes avec des particules de forme sphérique. Cependant, avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} , on observe la présence de quelque gros grains résultants de l'agglomération des grains plus fins. Ce comportement peut être lié au mode de croissance rapide et à la vitesse de nucléation lente, car dans le cas d'une nucléation progressive les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps et les grains métalliques prennent des positions aléatoires.

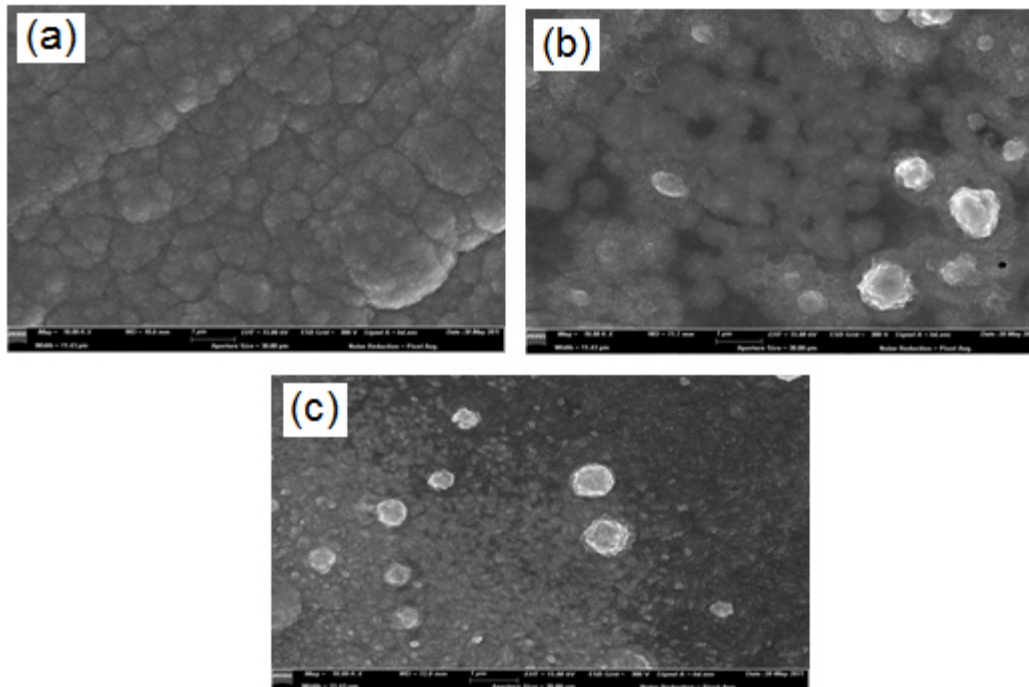


Figure V.18 : Micrographies MEB des couches Ni-Mo-W obtenues à T°= 45°C (a: 0.025M, b: 0.075M, c: 0.1M).

Le changement de la morphologie des particules constituant les dépôts a été également observé sur les micrographies, en coupe transversale, des couches minces Ni-Mo-W représentées sur la **figure V.19**. Il est constaté que pour les dépôts élaborés avec une concentration de (0.01 à 0.075M), l'épaisseur de la couche est presque la même dans les différentes parties des dépôts (entre 4.08 et 4.93 μm) et la surface des dépôts est raisonnablement uniforme et légèrement rugueuse (**figures V.19-a,b,c**). Lorsque la concentration de WO_4^{2-} augmente (0.1M) l'épaisseur de la couche diminue de 4.93 à 2.25 μm et la surface est bonne et uniforme avec un aspect plus lisse et moins granulaire.

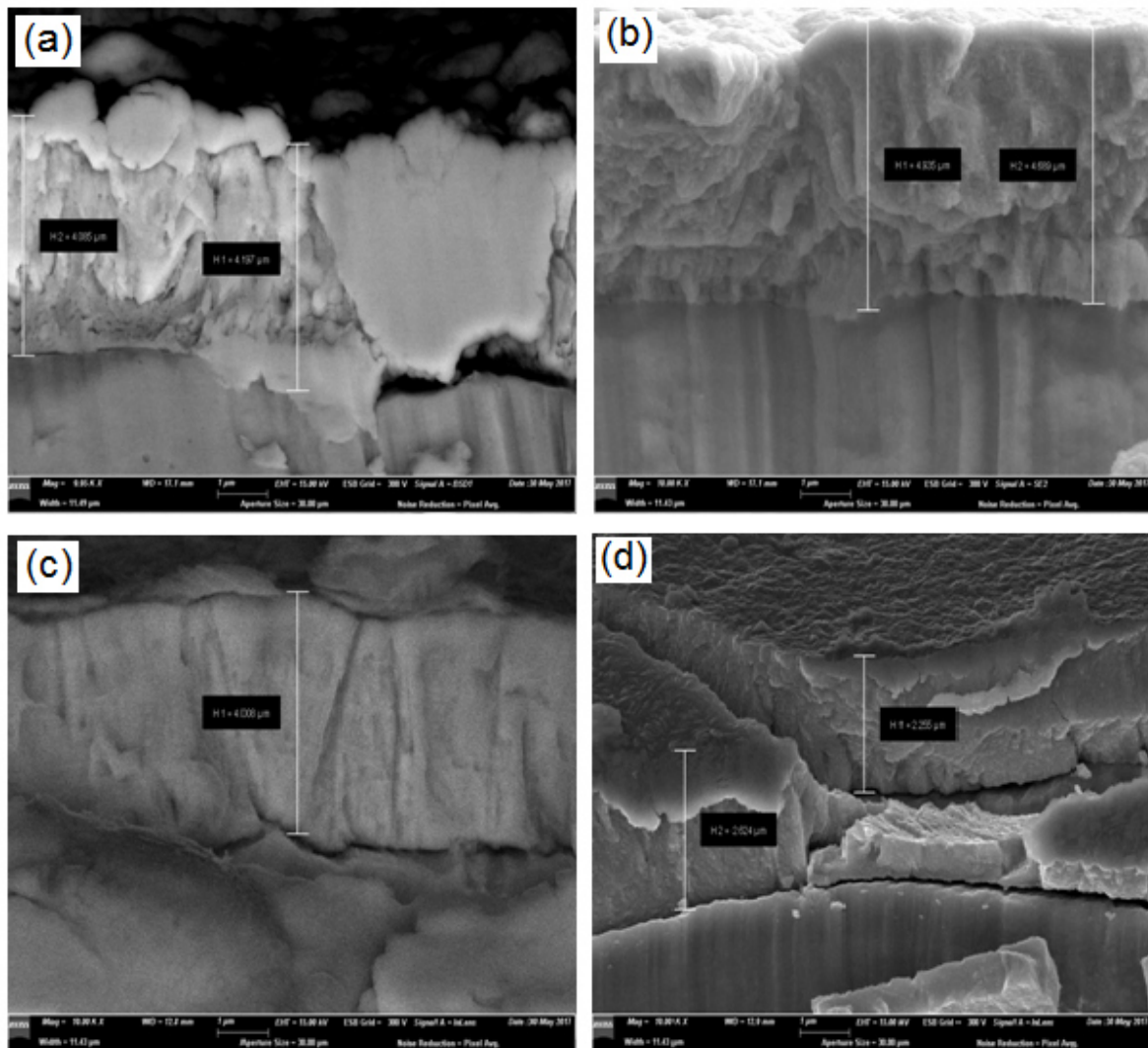


Figure V.19 : Micrographies en coupe transversale des couches Ni-Mo-W déposées à différentes concentrations de WO_4^{2-} :(a) 0.01M(b) 0.025M, (c) 0.075M, (d) 0.1M et 45°C.

V.4 Conclusion

Des couches minces Ni-Mo-W ont été préparées par électrodéposition en fixant la concentration de WO_4^{2-} dans le bain à 0.05M et en faisant varier le pH de la solution (pH= 5.5, 6.5, 7.5). L'effet du pH sur la composition chimique, la morphologie, la structure et la microstructure des couches élaborées ainsi que les propriétés catalytiques de la RDH ont été étudiées.

- L'analyse chimique par EDX des couches Ni-Mo-W a confirmé la présence des pics caractéristiques des atomes de Ni, de Mo et de W dont les pourcentages varient de (81 à 56 at.%), (7.95 à 17.10 at.%) et de (9.05 à 18.38 at.%) respectivement avec la variation du pH montrant la prédominance de Ni dans les couches Ni-Mo-W préparées.
- Les Micrographies (MEB) montrent que la couche déposée à pH = 5.5 présente une surface relativement homogène, compacte de faible rugosité; et le dépôt est caractérisé par une morphologie sphérique. Les couches déposées à (pH =6.5 à 7.5) présentent une morphologie considérablement plus rugueuse et non-uniforme présentant des microfissures. La diffraction des rayons X montre que toutes les couches Ni-Mo-W déposées présentent une structure amorphe et qu'aucun changement significatif n'a été détecté sur les diagrammes de DRX lorsque le pH augmente de 5.5 à 7.5.
- Les mesures de chronopotentiométrie et SIE montrent que la couche Ni-Mo-W obtenue à pH 7.5 contenant (56 at.% Ni 17.10at.% Mo et 18.38at.% W), présente les meilleures valeurs de la surtension, de résistance de transfert de charge, de capacité de double couche et de rugosité et par conséquent une meilleure activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH).

Des couches Ni-Mo-W ont été préparées par électrodéposition en variant la concentration de WO_4^{2-} dans le bain (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1M) et en faisant varier le pH de la solution (pH= 4, 7.5). L'effet de la combinaison pH- $[\text{WO}_4^{2-}]$ sur la composition chimique, la morphologie, la structure et la microstructure des couches élaborées ainsi que les propriétés catalytiques de la RDH ont été étudiées.

- L'analyse EDX des couches Ni-Mo-W a confirmé la présence des atomes de Ni, de Mo et de W dans le dépôt. L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W préparées à pH 4 et 7.5 montre que le Ni est l'élément prédominant dans tous les dépôts et que sa teneur augmente

entre (86,46 et 92,30 at. %) et entre (55.7 et 65.4 at. %) respectivement avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} .

- Les Micrographies (MEB) ont montré que les couches Ni-Mo-W préparées à $\text{pH}=4$ présentent une surface homogène avec une morphologie en forme d'aiguilles. Les particules ont une taille relativement grande et deviennent plus minces avec l'augmentation de la concentration des ions WO_4^{2-} dans le bain. A $\text{pH} = 7.5$, la surface des dépôts présente une morphologie en forme de colonnes avec des nodules fins de forme sphérique sur toute la surface déposée ainsi que l'apparition de microfissures avec l'augmentation de la concentration de WO_4^{2-} . La coupe transversale des couches Ni-Mo-W obtenues à $\text{pH} = 7,5$ montre une structure poreuse, uniforme et régulière avec la présence des fissures.
- L'analyse structurale par DRX a montré la présence des pics caractéristiques de la structure cubique à faces centrées du Ni et la formation d'une solution solide nanocristalline Ni(Mo,W) de structure CFC dans les couches Ni-Mo-W avec une orientation préférentielle le long des plans (111). La formation des solutions solides Ni (Mo, W) peut être liée à l'incorporation des atomes de Mo et de W dans la matrice du Ni.
- Les tests électrochimiques réalisés sur les couches Ni-Mo-W en utilisant la méthode de chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la composition spécifique $\text{Ni}_{55.7}\text{Mo}_{21}\text{W}_8$ présente les meilleures valeurs de surtension, de résistance de transfert de charge, de capacité de double couche et de rugosité.
- L'analyse EDX des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} (0.01, 0.025, 0.075, 0.1M) à la température $T= 45^\circ\text{C}$ a confirmé la réduction électrochimique des ions de Ni, Mo et de W indiquant la prédominance du Ni. L'analyse structurale par DRX a montré la formation de la solution solide nanocristalline Ni(Mo,W)-CFC par l'incorporation des atomes de Mo et de W dans la matrice du Ni entraînant une réduction de la taille des cristallites des couches.
- La morphologie de surface des couches Ni-Mo-W montre qu'elles adhèrent parfaitement au substrat, avec une surface relativement lisse, homogène et compacte et des particules de forme sphérique. Pour des concentrations de WO_4^{2-} (0.01 à 0.075 M), la surface des dépôts est plus lisse avec une épaisseur moyenne uniforme et de l'ordre de $4 \mu\text{M}$.

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur une étude expérimentale des couches minces à base de Ni. Des dépôts Ni-Mo et Ni-Mo-W ont été réalisés par électrodéposition sur un substrat en cuivre à partir d'un bain de citrate de sodium.

Dans une première partie, nous avons porté notre attention sur l'application de la méthode de Taguchi pour optimiser les paramètres du processus d'électrodéposition (densité de courant, rapport molaire Mo/Ni, [PVP]) et établir un modèle mathématique exprimant la relation entre les conditions expérimentales et les propriétés mécaniques (Microdureté) des couches Ni-Mo. Les résultats obtenus sont montrés que la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition sélectionnés pour une meilleure microdureté est A3B1C3 (35mA/cm²; 5% Mo/Ni; 10⁻⁴M [PVP]) et le modèle développé présente un R²= 0.93 et un R_{ajusté}= 0.90 indiquant une bonne précision du modèle. Nous nous sommes également intéressés à l'analyse chimique, la caractérisation morphologique et structurale des couches Ni-Mo obtenues.

L'analyse structurale, par DRX, a montré la formation d'une solution solide Ni(Mo) et la présence de la phase Ni₄Mo dans les couches Ni-Mo déposées. L'augmentation de la densité de courant a entraîné une diminution de la taille des cristallites ainsi qu'une augmentation du taux de microdéformations au sein des couches Ni-Mo qui ont été attribuées à l'augmentation de la teneur en Mo dans les couches Ni-Mo.

L'analyse chimique révèle la présence des atomes de Ni et de Mo avec des pourcentages respectifs de 82.44 wt.% et 15.05 wt.% dans le dépôt préparé. La micrographie MEB montre que le dépôt obtenu à 25mA/cm², pH=4 et 25°C présente une surface relativement lisse avec une morphologie en forme de colonnes avec des nodules fins de forme sphérique. Le dépôt préparé à 15% Mo/Ni, 20mA/cm², pH = 4 présente une morphologie de type chou-fleur.

Les spectres IR ont montré la présence des bandes caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons Ni-O-Mo et Ni-O observées dans les domaines (452-545) cm⁻¹ et (554-600) cm⁻¹ respectivement et que l'évolution des intensités de leurs bandes est relative à l'augmentation du rapport molaire Mo/Ni dans le bain.

Dans la deuxième partie, on s'intéresse à la formation des dépôts ternaires Ni-Mo-W. Nous avons étudié l'influence de la variation du pH de la solution (5.5, 6.5, 7.5), l'effet de la

Conclusion générale

concentration des ions WO_4^{2-} ainsi que l'influence simultanée du pH (4 et 7.5) et de la concentration en ions WO_4^{2-} (0.01, 0.25, 0.05, 0.075, 0.1M) sur la morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches Ni-Mo-W électrodéposées. Les propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène des couches minces Ni-Mo-W préparées sous différentes conditions d'élaborations ont été présentées et discutées.

L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes valeurs de pH confirme la réduction électrochimique des ions de Ni, de Mo et de W en atomes correspondants, et la prédominance du Ni dans les couches Ni-Mo-W préparées. Les résultats de la DRX montrent que toutes les couches Ni-Mo-W déposées présentent une structure amorphe et que la variation du pH n'a entraîné aucun changement significatif sur les diagrammes de DRX.

L'analyse morphologique des couches Ni-Mo-W montre que la couche déposée à pH = 5.5 présente une surface relativement homogène, compacte et de faible rugosité avec des particules de forme sphérique. Les couches déposées à (pH = 6.5 à 7.5) présentent une surface rugueuse et non-uniforme. Les résultats obtenus par chronopotentiométrie et SIE prouvent que la couche obtenue à pH = 7.5 contenant (56 at.% Ni 17.10at.% Mo et 18.38at.% W) présente une meilleure activité catalytique pour la RDH.

L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W obtenues par la variation simultanée de la concentration de WO_4^{2-} et du pH de la solution établit la présence des atomes de Ni, de Mo et de W indiquant la prédominance du Ni par rapport aux autres éléments (Mo et W). Les Micrographies (MEB) montrent que les couches Ni-Mo-W préparées à pH= 4 présentent une surface homogène avec une morphologie en forme d'aiguille. Alors qu'à pH = 7.5 les dépôts présentent une morphologie en forme de colonnes avec des nodules fins de forme sphérique sur toute la surface déposée. La coupe transversale des couches Ni-Mo-W obtenues à pH = 7,5 présentent une structure poreuse, uniforme et régulière avec la présence des fissures.

Les résultats de la DRX montrent la présence de la structure cubique à face centrée de Ni et la formation des solutions solides nanocristallines Ni(Mo,W)-CFC dans les couches Ni-Mo-W avec une orientation préférentielle selon les plans (111).

Les tests électrochimiques réalisés sur les couches Ni-Mo-W en utilisant la méthode de chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique confirment que la

Conclusion générale

RDH se déroule via un mécanisme de transfert de charge et que le dépôt préparé à $\text{pH} = 7.5$ et $[\text{WO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ M}$ de composition spécifique $\text{Ni}_{55.7}\text{Mo}_{21}\text{W}_8$ et de structure amorphe avec une morphologie poreuse présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la RDH.

L'analyse chimique des couches Ni-Mo-W obtenues à différentes concentrations de WO_4^{2-} (0.01, 0.025, 0.075, 0.1M) à la température $T = 45^\circ\text{C}$ confirme la présence des pics caractéristiques de Ni, Mo et W et la prédominance du Ni dans les dépôts. Les résultats de la DRX montrent la formation de la solution solide nanocristalline Ni(Mo,W)- CFC. L'analyse par MEB montre que les couches Ni-Mo-W obtenues présentent des particules de forme sphérique avec une épaisseur moyenne uniforme de l'ordre de $4 \mu\text{m}$.

En perspectives, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres opératoires tels que le temps de déposition et la nature du substrat, sur les propriétés structurales, microstructurales, morphologiques et électrocatalytique des couches Ni-Mo-W.

- [Aaboubi, 2011] **O. Aaboubi.** Hydrogen evolution activity of Ni-Mo coating electrodeposited under magnetic field control. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4702-4709.
- [Abdel Hamid et al 2012] **Z. Abdel Hamid, H.B. Hassan.** Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. *Journal of Surface and Coatings Technology*, 212(2012) 37–45.
- [Abdel-Karim et al. 2012] **R. Abdel-Karim, J. Halim, S. El-Raghy, M. Nabil, A. Waheed.** Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni-Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 530 (2012) 85–90.
- [Abuin et al 2019] **G. Abuin, R. Coppola, L. Diaz.** Ni-Mo Alloy electrodeposited over Ni substrate for HER on water electrolysis. *Journal of Electrocatalysis*, 10 (2019) 17–28.
- [Ait Ahcen 2007] **T. Ait Ahcen,** Elaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi₂O₃, (Thèse de Doctorat), Université Mentouri- Constantine (2007), Algérie.
- [Allahyarzadeh et al. 2011] **M.H. Allahyarzadeha, B. Roozbehani, A. Ashrafi.** Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni–Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. *Journal of Electrochimica Acta*, 56 (2011) 10210– 10216.
- [Allam et al. 2017] **M. Allam, M. Benaïcha, A. Dakhouche.** Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx (2017) 1-12.
- [Allam, 2018] **M. Allam.** Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique, (Thèse de Doctorat), Université Mouhamed Boudiaf-M'sila (2018), Algérie.
- [Anoop, Kumar, 2008] **C.A. Anoop, P. Kumar.** Application of Taguchi Methods and ANOVA in GTAW Process Parameters Optimization for Aluminium Alloy 7039. *Journal of Engineering and Innovative Technology*, 2(2008) 54-58.
- [Bairachna, 2011] **T. Bairachna.** Electrodeposition of NiW, NiWMo and NiMo Alloy thin films and NiW nanowires, (Thèse de Doctorat), Northeastern University Boston (2011), Massachusetts.
- [Balaraju et al. 2007] **J.N. Balaraju, V.E. Selvi, V.K. William Grips, K.S. Rajam.** Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni–P based

- alloys. *Journal of Electrochemical Acta*, 52 (2007) 1064–1074.
- [Balat et al. 2009] **M. Balat, M. Balat.** Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3589 – 3603.
- [Bastos et al. 2006] **A. Bastos, S. Zaefferer, D. Raabe, C. Schuh.** Characterization of the microstructure and texture of nanostructured electrodeposited Ni-Co using electron backscatter diffraction (EBSD). *Journal of Acta Materialia*, 54(2006) 2451–2462.
- [Benavente et al. 1996] **J. Benavente, J.R. Ramos-Barrado, A. Cabeza.** Electrical behavior of an inorganic film from ac and dc measurements. *Journal of Colloid And Interface Science*, 180(1996) 116–121.
- [Benck et al 2012] **J.D. Benck, Z. Chen, L.Y. Kuritzky, A.J. Forman, T.F. Jaramillo.** Amorphous molybdenum sulfide catalysts for electrochemical hydrogen production: Insights into the origin of their catalytic activity. *Journal of Catalysis*, 2(2012) 1916–1923.
- [Boubatra et al 2012] **M. Boubatra, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia.** The influence of pH electrolyte on the electrochemical deposition and properties of nickel thin films. *Journal of Ionics*, 18 (2012) 425–432.
- [Bouzit, 2018] **F.Z. Bouzit.** Synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni Nanostructurées, (Thèse de Doctorat), Université 8 Mai 1945 Guelma(2018), Algérie.
- [Bouzit et al 2017] **F.Z. Bouzit, A. Nemaicha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer.** Morphology and rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities. *Journal of Surface & Coatings Technology*, 315 (2017) 172–180.
- [Bard, 2000] **A.J. Bard.** Electrochemical methods: fundamentals and applications. *John Wiley & Sons, Inc. New York*, (2000) 225-5945.
- [Brenner, 1963] **A. Brenner.** Electrodeposition of alloys, principle and practice, *Academic Press, New York and London* (1963).
- [Brereton, 2003] **R.G. Brereton.** Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant. *John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England* (2003).
- [Budevski et al 2000] **E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz.** Electrocrystallization nucleation and growth phenomena. *Journal of Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2559–2574.
- [Cai et al. 2009] **F. Cai, X. Huang, Q. Yang, D. Nagy.** Effect of microstructure on the solid particle erosion properties of Ni plating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(2009) 305–311.

- [Caroline, 2014] **R. Caroline.**Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau,(Thèse de Doctorat),Université Paris Sud - Paris XI(2014), France.
- [Cesiulis et al 2003] **H. Cesiulis, E.J. Podlaha-Murphy.** Electrolyte considerations of electrodeposited Ni-W alloys for microdevice fabrication. *Journal of Materials science*, 9 (2003)329–333.
- [Chang Huang et al. 2015] **P.C. Huang, K.H. Hou, G.L. Wang, M.L. Chen, J.R. Wang.** Corrosion resistance of the Ni-Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters. *Journal of Electrochemical Science*, 10(2015) 4972 - 4984.
- [Chao et al 2019] **T. Chao, Y. Hu, X. Hong, Y. Li.** Design noble metal electrocatalysts on an atomic level. *Journal of Chem. Electro. Chem*,6(2019) 289–303.
- [Chassaing, Quang, 1992] **E. Chassaing, K. Vu Quang.** Properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings.*Journal of Surface and Coatings Technology*, 53(1992)257-265.
- [Chen et al 2017] **Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M.G. Willinger, E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova.** The easier the better preparation of efficient photocatalysts-metastable poly(heptazineimide) salts. *Journal of Advanced Materials*,29 (2017)32.
- [Chianpairot et al 2011] **A. Chianpairot, G. Lothongkum, C.A. Schuh, Y. Boonyongmaneerat.** Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt. %NaCl solutions. *Journal of Corrosion Science*, 53(2011) 1066–1071.
- [Chu et al 2012] **S. Chu, A. Majumdar.** Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Journal of Nature*, 488 (2012) 294–303.
- [Cruywagen et al 1991] **J.J. Cruywagen, L. Kruger, E.A. Rohwer.** Complexation of Tungsten (VI) with citrate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*,(1991) 1727-1731.
- [Cruywagen et al 1995] **J.J. Cruywagen, E.A. Rohwer, G.F.S. Wessels.** Molybdenum (VI) complex formation-8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate. *Journal of Polyhedron*,14(1995) 3481- 3493
- [Cruz et al. 2007] **M. Cruz, J. Morales, L. Sánchez, J.S. Peña, F. Martín.**Electrochemical properties of electrodeposited nicked phosphide thin films in lithium cells. *Journal of Power Sources*, 171(2007) 870–878.
- [Detor et al.2007] **A.J. Detor, C.A. Schuh.** Microstructural evolution during the heat treatment of nanocrystalline alloys. *Journal of Materials Research Society*, 22 (2007)3233-3248.

- [Djaghout, 2016] **I. Djaghout.** Etude de l'influence des Additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, (Thèse de Doctorat), Université 8 Mai 1945 Guelma(2016), Algérie.
- [Dong et al. 2009] **C.F. Dong, H.B. Xue, X.G. Li, H.B. Qi, Y.F. Cheng.** Electrochemical corrosion behavior of hot-rolled steel under oxide scale in chloride solution. *Journal of Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4223–4228.
- [Donten et al. 2004] **M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek.** Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths. *Journal of Electrochimica Acta*, (2004) 1-8.
- [Elias et al 2018] **L.Elias, A.C. Hegde.** A comparative study on the electrocatalytic activity of electrodeposited Ni-W and Ni-P alloy coatings. *Journal of Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 21156–21161.
- [Eliaz et al 2005] **N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi.** Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Journal of Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2893–2904.
- [Fohret al 2014] **G. Fohr, B. Fortemps, T. Janny, R. Kane.** Évaluation des risques sanitaires liés au tungstène .Atelier Santé-Environnement, Ecole Nationale de la santé publique, Rennes(2014), France.
- [Fukushima et al. 1979] **H.Fukushima, T. Akiyama, S. Akagi, K. Higashi.** Role of iron-group metals in the induced codeposition of molybdenum from aqueous solution. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 20 (1979) 358-364.
- [Gamburg et al 2011] **Y.D. Gamburg, G.Zangari.** Theory and practice of metalelectrodeposition. *New York Dordrecht Heidelberg London*(2011).
- [Godon, 2010] **A. Godon.** Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, (Thèse de Doctorat), Université de La Rochelle(2010), France.
- [Gomez et al 2000] **E. Gómez, A. Liorente, E. Vallés.** Obtention and characterisation of cobalt-copper electrodeposits from a citrate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2000) 19–26.
- [Gomez et al 2003] **E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés.** Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt- molybdenum electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 556 (2003) 137-145.
- [Gomez et al 2004] **E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés.** Electrodeposition of soft-magnetic cobalt–molybdenum coatings containing low molybdenum percentages. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 29–36.
- [Gomez-a et al] **E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés.** Electrodeposition of zinc-iron alloys I.

Références bibliographiques

- 2000] Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469 (2000) 139–149.
- [Gong et al. 2015] **M. Gong, D.Y. Wang, C.C. Chen, B.J. Hwang, H. Dai.** A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Journal of Nano Research*, 9 (2015) 28–46.
- [Gottipati, Mishra 2010] **R. Gottipati, S. Mishra.** Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. *Journal of Chemical Engineering*, 160 (2010) 99–107.
- [Goupy, 2006] **J. Goupy.** Les plans d'expériences. *Revue MODULAD*, 34(2006) 74-116.
- [Goupy, 1996] **J. Goupy.** La méthode des plans d'expériences: Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. *Ed, Dunod(1996.)*
- [Guettaf, 2015] **T. Guettaf.** Elaboration et caractérisation des revêtements des Nickel et de ces composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytique en présence d'un inhibiteur de corrosion, (Thèse de Doctorat), Université de Mohamed Kheider-Biskra (2015), Algérie.
- [Gutierrez et al 2006] **O.Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova.** SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis Today*, 116 (2006) 485–497.
- [Gómez et al 2006] **E. Gómez, J. García-Torres, E. Vallés.** Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594 (2006) 89–95.
- [Hamada, 2017] **A. Hamada.** Optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, (Thèse de Doctorat), Université de Batna 2, (2017) Algérie.
- [Han et al 2010] **Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei.** A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5194–5201.
- [Hongqiang, 2009] **H. Hongqiang.** Enhancing hydrogen production in microbial electrolysis cells through development of platinum-free cathode and improvement of Reactor Design, (Thèse de Doctorat), Oregon State University(2009), USA.
- [Hu et al 2019] **C. Hu, L. Zhang, J. Gong.** Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting A- review. *Journal of Energy Environmental Science*, 12(2019) 2620–2645.
- [Huang, 1997] **C. H. Huang.** A study of the effects of diammonium citrate on

- electroformed nickel-tungsten alloy. *Journal of Surface Finishing*, 84(1997) 62.
- [Huet et al. 1998] **F. Huet.** Impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries A-review. *Journal of Power Sources*, 70 (1998)59-69.
- [Hurwitz, 1960] **H. Hurwitz, I.Gierst.** Théorie et applications de la méthode chronopotentiométrique avec courant imposé croissant proportionnellement à la racine carrée du temps. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2 (1960) 128-141.
- [Ider, 2018] **M. Ider.** Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles (Thèse de Doctorat), Université Hassan II de Casablanca-Maroc, Université du Maine (2018), France.
- [Inzelt et al. 1994] **G. Inzelt, G. Láng.** Model dependence and reliability of the electrochemical derived from the measured impedance spectra of polymer modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 378(1994) 39-49.
- [Jafari et al. 2012] **M. Jafari, M.H. Abbasi, M.H. Enayati, F. Karimzadeh.** Mechanical properties of nanostructured Al₂₀₂₄-MWCNT composite prepared by optimized mechanical milling and hot pressing methods. *Journal of Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 205–210.
- [Jakšić et al. 2000] **J.M. Jakšić, M.V. Vojnović, N.V. Krstajić.** Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes. *Journal of Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4151–4158.
- [Jesmani et al. 2019] **S. M. Jesmani, H. M. Semnani, H. A. Pour, R. Amini.** The effect of pH on electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-Mo/Ni coating using 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide. *Journal of Materials Research Express*, 6 (2019) 1065e2.
- [Jinping et al. 2015] **F. Jinping, C. Shuang, C. Jianshe, L. Kuiren, H. Qing.** Electrochemical properties of pulse plating amorphous Ni-Mo-W alloy coating in alkaline medium, *Journal of Rare Metal Materials and Engineering*, (2015) 0538-0543
- [Jovic et al 2002] **V.D. Jovic, B.M. Jovic, G.R. Stafford.** Composition and morphology changes and their influence on hydrogen evolution on Ni-Mo and Fe-Mo alloys electrodeposited by DC and pulsed current. *Materials Science and Engineering Laboratory NIST, AESF SUR/FIN® 2002 Proceedings*.
- [Juškenas et al. 2006] **R. Juškenas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitienė, V. Karpavičienė, V. Kapočius.** XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy. *Journal of Applied Surface Science*, 253 (2006) 1435–1442.
- [Kanani, 2004] **N. Kanani.** Electroplating – Basic principles, processes and

- practrice, Elsevier, (2004) 353 p.
- [Kang, Hadfield, 2001] **J. Kang, M. Hadfield.** Parameter optimization by Taguchi methods for finishing advanced ceramic balls using a novel eccentric lapping machine. *Bournemouth University(2001), Dorset, BH1 3NA, United Kingdom.*
- [Karolus et al 2004] **M. Karolus, E.L. agiewka.** Crystallite size and lattice strain in nanocrystalline Ni–Mo alloys studied by Rietveld refinement. *Journal of Alloys and Compounds*, 367(2004) 235–238.
- [Kirati, 2020] **W. Kirati.** Etude expérimentale et optimisation des paramètres d'électrodéposition des couches minces Cobalt-Argent en utilisant la méthodologie des plans d'expériences, (Thèse de Doctorat), Université 8 Mai 1945 Guelma (2020), Algérie.
- [Konieczny et al. 2008] **A. Konieczny, K. Mondala, T. Wiltowski, P. Dydob.** Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 264 – 272.
- [Koponen, 2015] **J. Koponen.** Water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems– A Review, Lappeenranta University of Technology, LUT School of Energy Systems(2015).
- [Kriz et al 1995] **J.F. Kriz, H. Shimada, Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, A. Nishijima.** Nickel-containing catalysts for hydroprocessing of aromatic oils. *Journal of Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier*, 0016-2361(1995)00150-6.
- [Królikowski et al 2009] **A. Królikowski, E. Płońska, A. Ostrowski, M. Donten, Z. Stojek.** Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys. *Journal of Solid State Electrochem*, 13(2009) 263–275.
- [Krstajić et al 2008] **N.V. Krstajić, V.D. Jović, Lj. Gajić-Krstajić, B.M. Jović, A.L. Antozzi, G.N. Martelli.** Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International journal of Hydrogen Energy* 33(2008)3676-3687.
- [Kubiszta et al. 2007] **J. Kubiszta, A. Budniok, A. Lasia.** Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1211-1218.
- [Kumar et al. 2003] **K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh.** Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Journal of Acta Materialia*, 51 (2003) 5743–5774.
- [Kumar et al. **S.S. Kumar, V. Himabindu.** Hydrogen production by PEM water

Références bibliographiques

- 2019] electrolysis A review. *Journal of Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019) 442–454.
- [Kundu et al 2013] **A. Kundu, J. N. Sahu, G. Redzwan, M.A. Hashim.** An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell. *Journal of Hydrogène Energy*, 38 (2013)1745–1757.
- [Lasia, 1989] **A. Lasia.** Applications of the potential step charging technique to the hydrogen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 266 (1989) 57-68.
- [Lasia et al 2010] **A. Lasia.** Hydrogen evolution reaction, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. *John Wiley & Sons*(2010).
- [Lee et al 2015] **S. Lee, M. Choi, S. Park, H. Jung, B. Yoo.** Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-W Thin Films with Alternate W-Rich and W-Poor Multilayers. *Journal of Electrochimica Acta*, 153 (2015) 225–231
- [Lehman et al. 2012] **E. Beltowska-Lehman, P. Indyka.** Kinetics of Ni–Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Journal of Thin Solid Films*, 520 (2012) 2046–2051.
- [Lewis et al. 2006] **N.S. Lewis, D.G. Nocera.** Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Journal of the National Academy of Sciences*, 104 (2006) 20142.
- [Li et al. 2013] **J.M. Li, C. Cai, L.X. Song, J.F. Li, Z. Zhang, M.Z. Xue, Y.G. Liu.** Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. *Journal of Transaction Nonferrous Met. Soc. China*, 23(2013) 2300–2306.
- [Liebscher et al 1999] **H. Liebscher.** Some practical aspects of the electrodeposition of iron group metal alloys. *Journal of Physical Chemistry*, 208(1999)183-194.
- [Lima-Neto et al 2010] **P. Lima-Neto, A.N. Correia, G.L. Vaz, P.N.S. Casciano.** Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2010)1968-1976.
- [Mamoon et al. 2015] **M. Mamoon Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish.** Hydrogen production by water electrolysis: A Review of alkaline water electrolysis, PEM Water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 4 (2015)2249 – 8958.
- [Marković et al 2001] **N. Marković, T. Schmidt, V. Stamenković, P. Ross.** Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces A- review. *Journal of Fuel Cells*, 1(2001) 105–116.

- [Marlot et al. 2002] **A. Marlot, P. Kern, D. Landolt.** Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes. *Journal of Electrochimica Acta*, 48 (2002) 29-36.
- [Mech et al. 2013] **K. Mech, P. Zabinski, M. Mucha, R. Kowalik.** Electrodeposition of catalytically active Ni-Mo alloys. *Archives of metallurgy and materials*, 58 (2013).
- [Meshkani et al. 2015] **F. Meshkani, M. Rezaei, M. Jafarbegloo.** Applying Taguchi robust design to the optimization of the synthesis parameters of nanocrystalline Cr-free Fe-Al-Cu catalyst for high temperature water gas shift reaction. *Journal of Materials Research Bulletin*, 70 (2015) 229–235.
- [Messaoudi, 2014] **Y. Messaoudi,** Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, (Thèse de Doctorat), Université Ferhat Abbas-Sétif(2014), Algérie.
- [Meudre, 2015] **C. Meudre.** Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine, (Thèse de Doctorat), Université de Franche-Comté(2015), France.
- [Mishra et al. 2004] **R. Mishra, R. Balasubramaniam.** Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Journal of Corrosion Science*, 46 (2004) 3019–3029.
- [Navarro et al 2005] **E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic.** Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226 (2005) 179–197.
- [Nenastina et al 2007] **T. Nenastina, T. Bairachnaya, M.V.ed, V. Shtefan, N. Sakhanenko.** Electrochemical synthesis of catalytic active alloys. *Journal of Functional Materials*, 14(2007) 395-400.
- [Nia et al 2016] **N.S. Nia, J. Creus, X. Feugas, C. Savall.** Influence of metallurgical parameters on the electrochemical behavior of electrodeposited Ni and Ni-W nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Surface Science*, (2016) 1-35
- [Niedbala et al. 2009] **J. Niedbala.** Electroevolution of hydrogen on the polythiophene-modified Ni-Mo composite layers. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 118 (2009) 46–50.
- [Ohgai et al. 2013] **T. Ohgai, Y. Tanaka, R. Washio.** Nanocrystalline structure and soft magnetic properties of nickel-molybdenum alloy thin films electrodeposited from acidic and alkaline aqueous solutions. *Journal of Solid State Electrochem*, 17 (2013) 743–750.
- [OJI et al. 2013] **J.O. OJI, P.H. Sunday, O.M. Petinrin, A.R. Adetunji.** Taguchi optimization of process parameters on the hardness and impact energy of

- aluminium alloy sand castings. *Leonardo Journal of Sciences*, (2013) 1-12.
- [Oniciu et al 1991] **L. Oniciu, L. Muresan.** Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 565-57.
- [Paganin et al. 1998] **V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez.** Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Electrochimica Acta*, 43 (1998)3761-3766.
- [Paloukis et al. 2008] **F. Paloukis, S. Zafeiratos, V. Drakopoulos, S. G. Neophytides.** Electronic structure modifications and HER of annealed electrodeposited Ni overlayers on Mo polycrystalline surface". *Journal of Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8015–8025.
- [Panagopoulos et al 2015] **C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, M.G. Tsoutsouva.** Corrosion of nanocrystalline Ni-W coated copper. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 5 (2015) 65-72.
- [panauvic, 1998] **M. Paunovic.** Fundamentals of electrochemical deposition. *Journal of Electrochemical Society*, (1998) 373 p.
- [Pei et al 2012] **Y. Pei, G. Zhou, N. Luan, B. Zong, M. Qiao, F.F. Tao.** Synthesis and catalysis of chemically reduced metal–metalloid amorphous alloys. *Journal of Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 8140–8162.
- [Peighambardoust et al. 2010] **S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi.** Review of the proton exchange membranes for fuelcell applications. *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 9349 -9384
- [Pejcic et al. 2006] **B. Pejcic, R. De Marco.** Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization. *Journal of Electrochimica Acta*, 51(2006) 6217–6229.
- [Phadke, 1989] **Phadke, S. Madhav.** Quality Engineering Using Robust Design. Englewood Cliffs. *New Jersey Prentice Hall*, (1989).
- [Pillet, 1992] **M. Pillet.** Introduction aux plans d'expériences par la méthode Taguchi *Les Editions d'organisation, Paris*(1992).
- [Pillet, 1997] **M. Pillet.** Les plans d'expériences par la méthode Taguchi. *Paris : Les Ed. d'Organisation, (1997) ISBN 2-7081-2031.*
- [Podlaha et Landolt 1996] **E.J. Podlaha, D. Landolt.** Induced codeposition I. an experimental investigation of Ni-Mo alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) 885-892.
- [Popczyk et al] **M. Popczyk, J. Kubisztal, A. S. Swinarew, Z. Waskiewicz, A. Stanula,**

- 2020] **B.Knechtle.** Corrosion resistance of heat-treated Ni-W alloy coatings". *Journal of Materials*, 13(2020) 1172.
- [Prioteasa et al 2010] **P. Prioteasa, L. Anicăi, T.Vișan.** Synthesis and corrosion characterization of electrodeposited Ni-Mo alloys obtained from aqueous solutions. *Journal of UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 72 (2010)1454-2331.
- [Priyantha et al. 2004] **N. Priyantha, P. Jayaweera, D.D. Macdonald, A. Sun.** An electrochemical impedance study of alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2004)409–419.
- [Pudukudy et al. 2015] **M. Pudukudy, Z. Yaakob.** Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂microflakes. *Journal of Chemical Engineering*, 262 (2015) 1009–1021.
- [RAJ et al 1992] **I.A. Raj, K.I. Vasu.** Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution : electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 (1992) 471-477.
- [Rashidi et al 2010] **A.M. Rashidi, A. Amadeh.** Effect of electroplating parameters on microstructure of nanocrystalline nickel coatings. *Journal of Materials Science and Technology*, 26(2010) 82-86.
- [Rasmussen et al 2006] **A.A. Rasmussen, P. Møller, M.A.J. Somers.** Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Journal of Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6037–6046.
- [Rode et al 2005] **S. Rode, C. Henninot, M. Matlosz.** Complexation chemistry in nickel and copper-nickel alloy plating from citrate baths. *Journal of Electrochemical Society*, 152(2005) C248-C254.
- [Ross, 1996] **P.J. Ross.** Taguchi techniques for quality engineering: Loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design. *McGraw-Hill, New York(1996)*.
- [Roy et al. 2008] **I. Roy, H.W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J.C. Earthmana, F.A. Mohamed.** Possible origin of superior corrosion resistance for electrodeposited nanocrystalline Ni. *Journal of Scripta Materialia*, 59 (2008) 305–308.
- [Roza et al. 1995] **V.M. Rosa, M.B.F. Santos, E.P. Da Silv.** New materials for water electrolysis diaphragms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(1995)697-700.
- [Sadreddini et al. 2015] **S. Sadreddini, Z. Salehi, H. Rassaie.** Characterization of Ni–P–SiO₂ nano-composite coating on magnesium. *Journal of Applied Surface*

- Science*, 324 (2015) 393–398.
- [Safak et al 2006] **M. Safak, M. Alper, H. Kockar.** Parameters affecting microstructure and magnetoresistance of electrodeposited Co–Cu alloy films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304 (2006) 784–786.
- [Safizadeh et al. 2015] **F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi.** Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review. *International journal of Hydrogen Energy*, (2015) 1-19.
- [Sahraoui, 2011] **T.Sahraoui.** Etude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$, (Mémoire de Magister), Université El Hadj Lakhdar de Batna(2011), Algérie.
- [Sakita et al 2013] **A.M.P. Sakita, E.C. Passamani, H. Kumarc, D.R. Cornejo, C.S. Fugivara, R.D. Noce, A.V. Benedetti.** Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys" *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 141 (2013) 576–581.
- [Sassi et al 2012] **W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki.** Comparative study of protective nickel–tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate–ammonia media. *Journal of Surface & Coatings Technology*, 206(2012) 4235–4241.
- [Sato et al 2002] **T. Sato, H. Takahashi, E. Matsubara, A. Muramatsu.** Local atomic structure and catalytic activities in electrodeposited Mo–Ni alloys. *Journal of Metallurgical and Materials Transactions*, 43(2002) 1525–1529.
- [Shervedani et al. 2006] **R.K. Shervedani, A.H. Mehrjardi, N. Zamiri.** A novel method for glucose determination based on electrochemical impedance spectroscopy using glucose oxidase self-assembled biosensor. *Journal of Bio-electrochemistry*, 69 (2006) 201–208.
- [Sriraman et al. 2006] **K.R. Sriraman, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri.** Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni W alloys. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 418 (2006) 303–311.
- [Sun et al. 2013] **S. Sun, T. Bairachna, E.J. Podlaha.** Induced codeposition behavior of electrodeposited NiMoW alloys. *Journal of Electrochemical Society*, 160(10) (2013).
- [Sun, 2014] **S. Sun.** Induced codeposition of Mo and W from aqueous electrolytes, (Thèse de Doctorat), Northeastern University Boston(2014), Massachusetts.
- [Suresh, 2001] **S. Suresh.** Graded materials for resistance to contact deformation and damage. *Journal of Science*, 292 (2001) 2447.

- [Swygenhoven et al. 2001] **H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet.** Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals. *Physical Review B*, 64 (2001).
- [Szczygieł et Laszczynska, 2014] **B. Szczygieł, A. Laszczynska.** Influence of bath concentration and pH on Electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings. *Journal of Transactions of the IMF*, 92(2014) 196–202.
- [Tadjarodi et al. 2014] **A. Tadjarodi, R. Pradehkorram, M. Imani, S. Ebrahimi.** A simplified microwave-assisted synthesis of NiMoO₄ nanoparticles by using organic driving agent and study of photocatalytic activity. *Iran University of Science and Technology*(2014), Narmak, Tehran, Iran.
- [Tasić et al. 2013] **G.S. Tasić, U. Lačnjevac, M.M. Tasić, M.M. Kaninski, V.M. Nikolić, D.L. Žugić, V.L. Jović.** Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alkaline water electrolyser. *International journal of hydrogen energy*, 38(2013) 4291–4297.
- [Tjong et al 2004] **S.C. Tjong, Haydn Chen.** Nanocrystalline materials and coatings. *Journal of Materials Science and Engineering*, 45 (2004) 1–88.
- [Tsyntsarou et al 2012] **N. Tsyntsarou, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. Podlaha_Murphy.** Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48 (2012) 491–520.
- [Vayenas, 2008] **C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco.** Modern aspects of electrochemistry, 42(2008) *chapitre 4 Springer*.
- [Vincent et al 2018] **I. Vincent, D. Bessarabov.** Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis, A- review. *Journal of sustainable energy review*, 81(2018).
- [Xia et al 2014] **M. Xia, T. Lei, N. Lv, N. Li.** Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2014) 4794-4802.
- [Xu et al. 2010] **W. Xu, K. Scott.** The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12029-12037.
- [Yamasaki, 2000] **T. Yamasaki.** High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition. *Journal of Materials Physics And Mechanics*, 1(2000)127-132.
- [Yari et al 2013] **S. Yari, C. Dehghanian.** Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles. *Journal of Ceramics International*, 39 (2013) 7759–7766.

Références bibliographiques

- [Younes et al. 2001] **O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi.** Electroplating of amorphous thin films of Tungsten/ Nickel alloys. *Langmuir Journal of American Chemical Society*, 17 (2001) 8270-8275.
- [Younes et al 2000] **O. Younes, E. Gileadi.** Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 3(2000) 543-545.
- [Younes et al 2003] **O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi.** The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Journal of Electrochimica Acta*, 48(2003) 2551- 2562.
- [Yu et al 2017] **X. Yu, M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo.** Time-dependent surface structure evolution of NiMo Films electrodeposited under super gravity field as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 16792–16802.
- [Zhu et al 2002] **L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y.S. Diamande, E. Gileadi.** STM/AFM Studies of the evolution of the morphology of electroplated Ni/W alloys. *Journal Applied Surface Science*, 200(2002) 1-14.
- [Zoulias et al. 2004] **E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou, G. N. Karagiorgis.** A review on water electrolysis. *Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Pikermi, Greece. Frederick Research Center (FRC), Nicosia, Cyprus*(2004).

