

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

Université de BLIDA 1  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

**Option : Génie Des Procédés Des Matériaux**

## **THEME**

**ÉLECTRODÉPOSITION DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUE**

**« Fe Ni Mo » SUR UN SUBSTRAT EN CUIVRE**

**POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE**

*Présenté par :*

***ACHOUR KHAOULA***

***MOKRANI KAMILIA***

*Encadré par :*

***Mme. BOUASLA. CHAFIA***

***Mme. HAMITOUCH. HOURIA***

***Année 2022/2023***

## Remerciements

On remercie avant tout Dieu de nous avoir donné la force et la foi afin de réaliser ce travail et le tout puissant qui a éclairé notre chemin tout au long de mes études.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie au centre de recherche BABA Hassen. Nos remerciements vont donc aux responsables de ces deux structures pour la confiance qu'ils nous ont donnée en nous acceptant au sein de leur laboratoire

On adresse notre profonde gratitude à notre promotrice **Dr. BOUASLA CHAFIA** Pour nous avoir proposé ce sujet de recherche, pour nous avoir encadré, pour nous avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'elle nous a apporté, pour la patience et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de ce travail.

On souhaite également remercier notre **CO-promotrice madame HAMITOUCH. HOURIA** pour nous avoir dirigé, aidé et conseillé tout le long de notre travail

Nos vifs remerciements vont aux membres de jury pour avoir accepté de juger notre travail.

Toute notre gratitude à nos professeurs qui ont su patiemment nous inculquer, au fil de toutes ces années, méthodes, connaissances et discipline, et sans lesquels nous n'aurons certainement pas pu mener à bien ce travail.

## **DÉDICACE**

*Je dédie ce modeste travail*

*A Ma mère **NADIA** pour Ses encouragements et Ses prières tout au long de  
mes études.*

*Toute ma **PETITE FAMILLE** en particulier mes frères **Saïd, Tarek, bille,**  
**Youcef, anis***

*A mon cher binôme et amis **KHAOULA** et sa petite famille, je la remercie  
pour son généreux sourire.*

*A mes meilleurs amis : **RANIA, SABRINA, SOUMIA** et **LINDA** pour leur  
soutien, leur conseils, leurs gentillesse et surtout leurs disponibilités.*

*Tout la **promotion master 2** « génie des procédés des matériaux »*

**« KAMILIA »**

## DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes chers parents, ma mère « SAMIA » et mon père « RACHID » pour leur patience, leur soutien, et leurs encouragements, tout au long de mes études.*

*À ma PETITE FAMILLE en particulier, mon petit frère « MOUAD »*

*Et ma sœur « SELMA » et sa petite famille.*

*À mon cher fiancé « HAMZA » je le remercie infiniment pour ses encouragements et son gentillesse.*

*À mon cher binôme et amis « KAMILIA » et sa famille*

*À mes meilleurs amis : « RANIA » « HOUDA » ET « LINDA ».*

*Et toutes personnes qui m'avez soutenu et encourager durant ces années d'études.*

*« KHAOULA »*

## RESUME

L'objectif de notre travail, c'est la déposition des couches minces à base des alliages Ni-Fe et Ni-Fe-Mo par voie électrochimique sur le substrat en cuivre. Pour cela, nous avons conçu et réalisé des dispositifs au sein de laboratoire de CDTA. Les dépôts ont été réalisés en milieu acide en tenant compte de la température ambiante du bain électrolytique dans une variété des paramètres (concentrations en électrolyte et en métaux, vitesse de balayage, pH du bain, le temps d'électrolyse et le voltage). L'électrodéposition a été effectuée par la technique de la voltampérométrie cyclique en variant le potentiel de dépôt en fonction de l'intensité du courant. Nous avons ensuite traité et analysé par la technique de la voltampérométrie à balayage linéaire l'activité catalytique de dégagement d'hydrogène et d'oxygène par les dépôts obtenus.

**Mots clés:** electrodeposition, Couche minces

## ABSTRACT

The aim of our work is the electrochemical deposition of thin films based on Ni-Fe and Ni-Fe-Mo alloys on a copper substrate. To achieve this, we have designed and built devices in the CDTA laboratory. Depositions were carried out in an acidic environment, taking into account the ambient temperature of the electrolytic bath and a variety of parameters (electrolyte and metal concentrations, sweep rate, bath pH, electrolysis time and voltage). Electroplating was carried out using cyclic voltammetry, varying the deposition potential as a function of current intensity. We then processed and analyzed the catalytic activity of hydrogen and oxygen release by the deposits obtained, using the linear scanning voltammetry technique, and finally discussed the results.

## ملخص

ولهذا النحاسية الركيزة على كهروكيميائية Ni-Fe و Ni-Fe-Mo سبائك على تعتمد رقيقة طبقات ترسيب هو عملنا من الهدف الحرارة درجة مراعاة مع حمضي وسط في الترسيبات إجراء تم. CDTA مختبر في الأجهزة وإنتاج بتصميم قمتنا السبب، الحموضة ودرجة المسح، وسرعة والمعادن، الإلكتروليت تركيز) المعلمات من متنوعة مجموعة في الإلكتروليتي للحمام المحيطة تغيير طريق عن الدوري الجهد قياس تقنية باستخدام الكهربائي الترسيب إجراء تم. (والجهد الكهربائي التحليل ووقت الحمام، في تقنية بواسطة والأكسجين الهيدروجين لإطلاق التحفيزي النشاط وتحليل بمعالجة ذلك بعد قمتنا. التيار لشدة كدالة الترسيب إمكانات النتائج ناقشنا وأخيراً عليها، الحصول تم التي الرواسب خلال من الخطي المسح جهد قياس



## Table des matières

<b>CHAPITRE I</b> .....	3
<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	3
<b>I.1 Généralités sur les couches minces</b> .....	3
<b>I .1.1 définition :</b> .....	3
<b>I.1.2 Domaine d’application des couches minces</b> .....	4
<b>I.1.3 Techniques de dépôt de couches minces</b> .....	5
<b>I. 2 Généralités sur l'électrodéposition</b> .....	6
<b>I.2.1 Electrodéposition des couches minces métalliques</b> .....	6
<b>I.2.2 principe</b> .....	6
<b>I.2.3. Cinétique de l'électrodéposition</b> .....	7
<b>I.2.4 La déposition électrolytique d’alliages métalliques (Co-déposition)</b> .....	9
<b>I.2.5 Les propriétés des métaux Ni-Fe-Mo</b> .....	10
<b>I.2.6 Mécanisme de formation de dépôt</b> .....	13
<b>I. 2.7 Nucléation et croissance électrochimique</b> .....	14
<b>I. 2.8 Influence de différents paramètres sur la structure des dépôts</b> .....	16
<b>I.3 Généralités sur l'électrolyse de l'eau</b> .....	19
<b>I.3.1 Le principe</b> .....	19
<b>I.3.2 Les réactions chimiques</b> .....	19
<b>CHAPITRE II</b> .....	22
<b>METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	22
<b>II.1. Matériels et protocole expérimental</b> .....	22
<b>II.1.1. Produits chimiques</b> .....	22
<b>II.1.2 bains électrolytiques</b> .....	22
<b>II.1.3 Préparation du matériau pour la déposition</b> .....	23
<b>II.2 Dispositif expérimental</b> .....	24

<b>II.2.1</b> Appareil de mesures électrochimiques .....	24
<b>II.2.2</b> Cellule électrochimique .....	24
<b>II.2.3</b> Les électrodes .....	25
<b>II.3</b> L'activité catalytique des électrodes préparées dans la production d'hydrogène .....	26
<b>II.4</b> Les techniques électrochimique.....	26
<b>II.5</b> Les techniques de caractérisation .....	29
<b>II.5.1</b> Technique de la Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
<b>CHAPITRE III</b> .....	31
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	31
<b>III.1</b> Etude Electrochimique .....	31
<b>III.1.1</b> Etude d'influence des différents paramètres sur le dépôt Ni-Fe.....	32
<b>III.1.2</b> Electrodéposition des couches Ni-Fe-Mo, Ni-Mo .....	36
<b>III.1.3</b> Etude de l'activité catalytique pour le dégagement de l'oxygène et hydrogène des électrodes préparés Ni-Fe, Ni-Fe-Mo dans un milieu alcalin. ....	37
.....	40
<b>CONCLUSION</b> .....	- 44 -
<b>REFERENCE</b> .....	- 44 -

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: schéma présenté une couche mince déposer sur un substrat.....	4
Figure I.2 : Schéma présenté les principaux procédés de dépôt de couches minces. ....	6
Figure I.3: Schéma présenté une cellule d'électrodéposition. ....	7
Figure I.4: schéma représente la double couche. Interface métal-solution.....	13
Figure I.5: Schéma représentant les Mécanismes de germination/croissance des grains ..	15
Figure I.6: Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c)2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov .....	16
Figure I.7: schéma présenté une cellule électrochimique .....	19
Figure II. 1: dispositif expérimentale de mesure électrochimique.....	24
Figure II. 2: Cellule électrochimique pour l'électrodéposition a trois électrodes . ....	25
Figure II. 3: Cellule électrochimique pour le dégagement d'hydrogène a trois électrodes... .....	26
Figure II. 4: Voltamogramme qui représenté la variation de la densité de courant en fonction de potentiel (technique de la voltampérométrie cyclique) .....	27
Figure II. 5: Voltamogramme qui représenté la variation de la densité de courant en fonction de potentiel (technique de la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)) .....	29
Figure II.6: la technique de la microscopie électronique à balayage .....	30
Figure III.1: Voltamogramme cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant $[NiCl_2]=20g/L$ , $[NH_4Cl]=30g/L$ , $[FeSO_4]=10g/L$ pour les différentes vitesses de balayage à $pH=3,5$ et $T=22^\circ C$ . ....	32
Figure III.2: Voltamogramme cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant $[NiCl_2] = 20g/L$ , $[NH_4Cl]=30g/L$ , $[FeSO_4]=10g/L$ pour les différentes valeurs de $T=22^\circ C$ et Vitesse de balayage= $100mv/s$ . ....	33
Figure III.3: Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant $[NiCl_2] =20g/L$ , $[NH_4 Cl]=30g/L$ , $[FeSO_4]=10g/L$ , pour les	

différentes concentrations de chlorure d'ammonium à pH=3,5 ; T=22°C, Vitesse de balayage= 100 mV/S.....	34
Figure III. 4: Voltampérogrames cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant [NiCl <sub>2</sub> ]=20g/L, [NH <sub>4</sub> Cl]=30g/L, [FeSO <sub>4</sub> ]=10g/L, pour les différentes concentrations de sulfate de fer, a pH=3,5, T=22°C, Vitesse de balayage=100mv/s. ....	35
Figure III. 5: Voltampérogrames cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant [NiCl <sub>2</sub> ]=20g/L, [NH <sub>4</sub> Cl]=30g/L, [FeSO <sub>4</sub> ]=10g/L pour les différentes concentrations de Ni, a pH=3,5, T=22°C, Vitesse de balayage=100mv/s.....	36
Figure III.6: Les Voltampérogrames cycliques sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un (Bain a) contenant, [NiCl <sub>2</sub> ] = 20g/L, [NH <sub>4</sub> Cl]=30g/L, [FeSO <sub>4</sub> ]=10g/L, [NH <sub>4</sub> 6Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O ]=10g/L et dans le (Bain b) contenant [NiCl <sub>2</sub> ] = 20g/L, [NH <sub>4</sub> Cl]=30g/L, [NH <sub>4</sub> 6Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O ]=10g/L, pour les différentes concentrations de molybdène, à pH=3,5, T=22°C, Vitesse de balayage= 100mv/s.....	37
Figure III.7: voltamogramme à balayage linéar (LSV) pour le dégagement sur une électrode de graphite dans 1M d'hydroxide de potassium pour les différentes électrodes préparées .....	39
Figure III.8: voltamogramme à balayage linear (LSV) pour le dégagement, d'oxygène sur une électrode de graphite dans 1M d'hydroxyde de potassium pour les différentes électrodes prépaes.....	41
Figure III.9: voltamogramme à balayage linear (LSV) pour le dégagement d'hydrogène (a), oxygène(b) sur une électrode de graphite dans 1Mpour les différent concentrations d'hydroxyde de potassium à pH=3,5, T=22°C, Vitesse de balayage=100mv/s. ....	42

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physicochimiques du Ni.....	10
Tableau I.2: Principales caractéristiques physicochimiques du Fe .....	11
Tableau I.3: Principales caractéristiques physicochimiques du Mo. ....	12
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés .....	21
Tableau II.2: la composition chimique des bains.....	22
Tableau III.1: Mécanisme réactionnel du HER et OER dans les solutions alcalines.....	37
Tableau III.2: Les potentiels appliqués pour les différents paramètres étudiés dans le dégagement d'hydrogène à -100mA/s, -10mA/s et dans le dégagement d'oxygène à 100mA/s, 20mA/s.....	38

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

En fait, au cours des 50 dernières années, les couches minces ont été utilisées pour la fabrication de revêtements d'appareils électroniques, optiques, pièces décoratives et revêtements durs pour instruments. La technologie des couches minces est une amélioration majeure de nouveaux matériaux tels que les matériaux nanométriques [1].

De nombreuses techniques de dépôt ont été développées pour déposer des couches minces, peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt à savoir : les procédés chimiques CVD (Chemical Vapor Déposition) et les procédés physiques PVD (Physical Vapor Déposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et très cher de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent.

Parmi les meilleures méthodes, le dépôt par voie électrochimique (électrodéposition), qu'est préféré en raison de la flexibilité, la facilité de contrôle et elle est considérée comme une méthode peu coûteuse de fabrication d'une grande variété de matériaux bidimensionnels et tridimensionnels et l'efficacité de fabrication des revêtements. L'électrodéposition des nano revêtements est devenue récemment un sujet de recherche intéressant [2,3].

L'électrodéposition des alliages Ni, Fe a été largement étudiée par plusieurs chercheurs en raison de leurs propriétés uniques, comme un faible coefficient de dilatation thermique, magnétique et un bon comportement de résistance à la corrosion... etc.

La Co-déposition de Fe et Ni sont également d'un grand intérêt car il tombe sous un type anormal particulier, c'est-à-dire des dépôts de Fe moins nobles préférentiellement du bain par rapport au Ni plus noble [4]. La présence de molybdène dans les alliages métalliques augmente leurs intérêts magnétiques et constitue une protection de ces métaux contre la corrosion. Ainsi l'augmentation de la quantité de Mo dans la composition des films métalliques augmente leur résistivité [5].

L'hydrogène est une source d'énergie idéale pour l'avenir qui peut être produit facilement sans provoquer d'effet de serre. De nos jours, la réaction de séparation de l'eau alcaline, est l'une des méthodes efficaces de production d'hydrogène. Cependant, sur le

## Introduction

---

potentiel élevé pour la réaction de dégagement d'hydrogène et le coût élevé des matériaux d'électrode limitent leur application étendue. Même si l'électrolyse de l'eau n'est pas le moyen le moins cher pour la production d'hydrogène, il est préféré en raison de son haut degré de pureté. De plus, une forte consommation d'énergie entrave la réaction d'électrolyse de l'eau, attribuée par une surtension élevée pour la réaction de dégagement d'hydrogène sur la cathode [6].

les matériaux à base de métaux de transition ont été et sont toujours considérés comme des bons électro-catalyseurs, Parmi ses métaux les alliages Ni, Fe et Mo qui présentent des performances électro-catalytiques supérieures pour les réactions de dégagement d'hydrogène avec cela, il a été observé que les revêtements en alliage Ni-Mo présentent un bon comportement anticorrosion, stabilité mécanique et thermique en suivant le mécanisme de Co-déposition induite pour les réactions de dégagement d'hydrogène et l'oxygène alternatifs en raison de leur abondance de terre, de leur faible coût et de leur activité prometteuse. Étant donné que les différents mécanismes de réaction dégagement d'hydrogène et l'oxygène nécessitent des propriétés structurelles et électroniques différentes pour les électro-catalyseurs, les matériaux à base de composés bimétalliques et multi métalliques apparaissent comme des candidats plus prometteurs pour l'électrolyse de l'eau [7].

Pour notre étude on a choisi la déposition électrochimique (électrodéposition) pour l'élaboration de couches minces de Ni, Fe, Mo, en variant les paramètres (concentration, pH, la vitesse de balayage, le temps, voltage) pour trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir des bon revêtements.

Notre mémoire est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre, des généralités sur les couches minces, l'électrodéposition, la production d'hydrogène. Dans le deuxième chapitre qui suit, la procédure expérimentale de préparation des couches minces (l'électrodéposition) et les techniques électrochimiques utilisées. Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus sont exposés et discutés. Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB sont aussi. Enfin les conclusions tirées ainsi quelques perspectives de ce travail sont présentées .

# CHAPITRE I

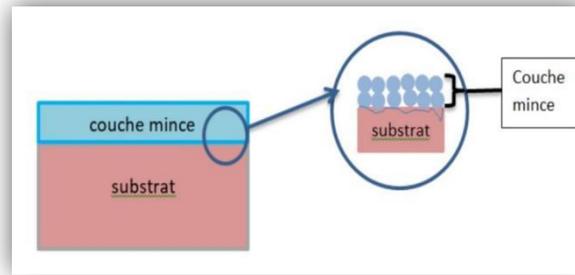
## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le présent chapitre mettra en évidence une revue bibliographique sur le thème de recherche que nous avons développé. Ce chapitre est constitué de trois grandes parties. Dans la première partie, nous avons abordés des notions sur les couches minces (leur définition, les domaines d'application et les techniques de leur élaboration). La seconde partie concerne le procédé d'électrodéposition comme technique d'obtention des couches minces, nous allons présenter (la définition, le principe et le mécanisme de l'électrodéposition, ainsi que les propriétés des métaux déposés). La dernière partie concerne des généralités sur l'électrolyse de l'eau, voire la production de l'hydrogène.

### I.1 Généralités sur les couches minces

#### I.1.1 définition

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques « nm » à quelques « μm » (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [8]. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction, c'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces : les métaux, les alliages métalliques, les composés intermétalliques [9].



**Figure I.1:** schéma présenté une couche mince déposer sur un substrat [10].

### I.1.2 Domaine d'application des couches minces

Les altérations de la surface avaient une finalité visuelle telle que la peinture, le placage doré, l'émaillage, tandis que les applications plus techniques se rapportaient à la métallurgie (cémentation, nitruration...). Les applications plus spécialisées ont évolué dans les secteurs suivants [11] :

✓**Mécanique** : des revêtements tribologiques sont utilisés pour la lubrification sèche, la résistance à l'usure, la corrosion et les abrasions, ainsi que pour les barrières de diffusion.

✓**Chimique** : les revêtements de surface sont orientés vers une meilleure résistance à la corrosion, des revêtements catalytiques, des couches protectrices et des films étanches

✓**Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique permet de réduire la température de surface du métal des ailettes des réacteurs, améliorant ainsi les performances des réacteurs.

✓**Biologiques** : on trouve des micro-capteurs biologiques, des bio puces et des matériaux biocompatibles.

✓**Micro et nanotechnologies** : on utilise des capteurs mécaniques et chimiques, la micro fluidique, des actionneurs, des détecteurs, de l'optique adaptative et de la nano photonique.

✓**magnétique** : on utilise le stockage d'informations (mémoire d'ordinateur), des dispositifs de sécurité et des capteurs.

✓**Décoration** : on trouve des montres, des lunettes, des bijoux.

✓**Microélectronique** : des couches conductrices ou isolantes de plus en plus minces sont mises en place pour créer des types de couches passivâtes (contacts

électroniques), des jonctions PN, des diodes, des transistors, des matériaux piézoélectriques, des lampes LED et des supraconducteurs.

✓**Optique** : les applications esthétiques ont permis le développement de capteurs de rayonnements plus efficaces tels que des couches antireflets dans les cellules solaires, des revêtements de miroirs, des traitements antireflets pour les objectifs d'appareils photo, des photos détectrices, des écrans plats, des applications ophtalmiques, des guides optiques pour les contrôles d'énergie, l'architecture, les véhicules et la conversion d'énergie.

### I.1.3 Techniques de dépôt de couches minces

Il existe un grand nombre de techniques pour préparer des couches minces. Nous ne mentionnerons ici que les plus couramment utilisées pour produire des couches minces selon les techniques PVD et CVD, ainsi que la technique de dépôt par phase liquide CBD (Figure I.2). Les méthodes de dépôt physique sont généralement utilisées en recherche, tandis que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement en raison de leur meilleur rendement et de la qualité des films obtenus.

Historiquement, la première méthode utilisée pour fabriquer des couches minces était la voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat.

Dans ces différentes techniques, les couches sont formées par la condensation de matière préalablement évaporée ou pulvérisée. L'évaporation de la matière source peut également être thermique, due à un bombardement de la cible par un faisceau d'électrons. Cette méthode permet de déposer des métaux, des alliages ou des céramiques. Les couches peuvent également être formées à partir de la condensation des gaz qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat.

Les techniques de dépôt par voie humide nécessitent l'utilisation d'une solution liquide dans laquelle les précurseurs sont préalablement créés. Ensuite, la présence d'un catalyseur favorise la condensation de la matière désirée sur le substrat. Parmi ces techniques, on peut citer les plus connues telles que le procédé électrochimique, le procédé sol-gel et bien sûr le procédé de bain chimique [12].

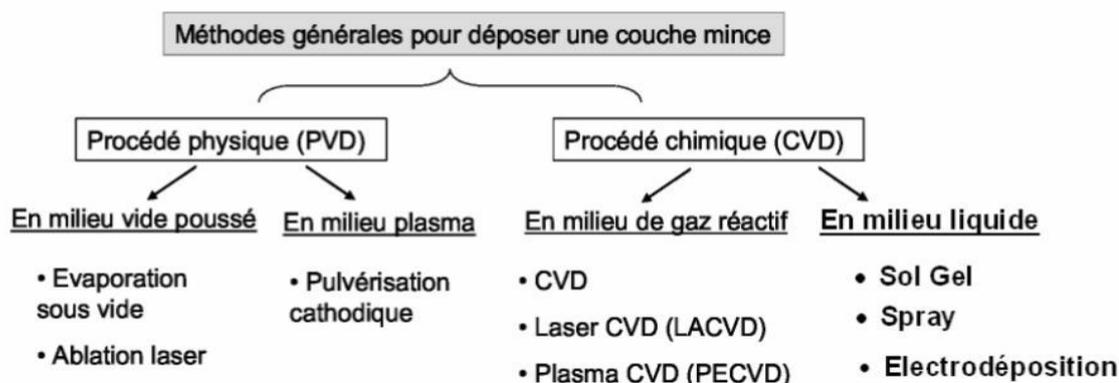


Figure I.2 : Les principaux procédés de dépôt de couches minces [13].

## I. 2 Généralités sur l'électrodéposition

### I.2.1 Electrodeposition des couches minces métalliques

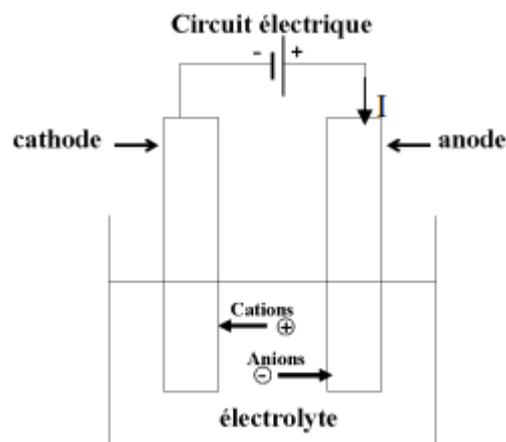
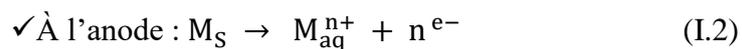
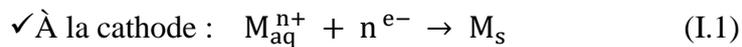
L'électrochimie est une méthode de choix pour la synthèse des nanomatériaux à basse dimensionnalité telles que les couches minces. En effet, la synthèse par dépôt électrochimique présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration sous vide [14] :

- ✓ Simplicité de mise en œuvre
- ✓ Faible coût permettant des applications à l'échelle industrielle
- ✓ Dépôt à température ambiante et à pression atmosphérique
- ✓ Gamme des vitesses de synthèse importante
- ✓ Croissance des couches uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique jusqu'à quelques millimètres sur de grandes surfaces
- ✓ Contrôle facile des différents paramètres comme l'épaisseur et la stœchiométrie des couches grâce aux nombreuses variables chimiques (électrolyte) et électrochimiques (potentiel ou densité de courant appliqués).

### I.2.2 principe

La technique de l'électrolyse est employée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Le processus de réalisation d'un dépôt électrolytique est facile à comprendre la solution électrolytique contient des ions métalliques provenant du matériau à déposer. La réaction consiste à réduire ces ions

métalliques en utilisant des électrons fournis par la source de courant. En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans un bain électrolytique, un champ électrique est créé, orientant les mouvements des ions (les cations se déplacent vers la cathode et les anions vers l'anode). Ce processus peut être décrit de manière générale, selon les réactions suivantes [15].



**Figure I.3:** Cellule d'électrodéposition [16].

### I.2.3. Cinétique de l'électrodéposition

La densité de courant électrique est un paramètre mesurable qui influe sur la vitesse de formation d'un dépôt. La relation entre ce paramètre et le potentiel de l'électrode permet de comprendre les mécanismes réactionnels. Si la cinétique d'une réaction électrochimique est ralentie, cela se manifeste par une surtension, dont l'ampleur est proportionnelle au ralentissement de la cinétique. Lorsqu'une électrode est intégrée dans une cellule électrochimique, à laquelle un courant électrique est appliqué, son potentiel diffère du potentiel d'équilibre. Si  $E_{\text{eq}}$  présente le potentiel d'équilibre de l'électrode (en l'absence d'un courant externe) et  $E_i$  le potentiel de la même électrode lors de l'application du courant électrique externe, la différence entre ces deux potentiels  $\eta$  est appelée la surtension ( $\eta$ ) [17].

$$\eta = E(i) - E_{\text{eq}} \quad (\text{I.3})$$

La surtension dépend de l'intensité du courant qui traverse l'électrode, selon la différence de potentiel (d.d.p) appliquée entre l'électrode du travail et l'électrode de référence, trois cas peuvent être distingués

- ✓  $\eta = 0$  le système est en équilibre (aucune réaction ne se produit)
- ✓  $\eta > 0$  l'électrode est le siège d'une réaction d'oxydation
- ✓  $\eta < 0$  l'électrode est le siège d'une réaction de réduction

### I.2.3.1 Loi de faraday

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

$$m = \frac{ITM}{nF} \quad (\text{I.4})$$

**I** : Intensité du courant de l'électrolyse utilisé pour déposer le métal.

**F** : Constant de Faraday.

**m** : Masse peut être exprimée en fonction de la masse volumique  $p$  du métal et de la surface  $S$  du substrat.

$$m = p \cdot S \cdot \varepsilon \quad (\text{I.5})$$

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

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (\text{I.6})$$

### I.2.3.2 Loi de Nernst

Quand une électrode constituée d'un élément  $M$  est immergée dans une solution électrolytique contenant un sel de  $M$  avec un ion  $n+$ , il y a un échange d'électrons à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, qui reflète un équilibre entre le métal et l'ion métallique.



La réduction de l'ion  $n^{+} M$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément. L'équation (I.8) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 (M^{n+} / M) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (I.8)$$

**E<sub>0</sub>** : potentiel standard du couple Ox/Red (V)

**R** : constante des gaz parfaits (8.314 J.K-1.mol-1)

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

**n** : nombre d'électrons mis en jeu

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

**A** : activité du réactif ou du produit ( $a=\gamma$  \*concentration [mol.L<sup>-1</sup>], où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

En appliquant un potentiel  $E_i$  différent de celui d'équilibre  $E_{eq}$ , on encourage la réaction (I.7) à se produire soit dans la direction de la réduction soit dans la direction de l'oxydation sur l'électrode métallique. Notamment, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , l'ion métallique en solution est réduit et le métal se dépose sur l'électrode [18].

#### **I.2.4 La déposition électrolytique d'alliages métalliques (Co-déposition)**

La théorie de la Co-déposition de deux ou de plusieurs métaux est particulièrement intéressante, car la tendance actuelle de l'ingénierie et de la technologie implique le remplacement des métaux par leurs alliages, qui présentent généralement un plus grand spectre de propriétés, Cela est particulièrement vrai dans la technologie l'électrodéposition [19].

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, ils doivent être présents sous forme ionique et avoir un potentiel de déposition similaire. Toutefois, la formation d'un alliage par déposition électrolytique n'est possible que si les potentiels de déposition des différents éléments métalliques présents sous forme ionique dans l'électrolyte sont proches les uns des autres (différence de potentiel  $\Delta E < 0,2V$ ), ce potentiel dépendant du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour

rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minéraux) [20].

### I.2.5 Les propriétés des métaux Ni-Fe-Mo

Chaque métal possède des caractéristiques spécifiques qui expliquent qu'ils vont être choisis en priorité par rapport à d'autres

#### I.2.5.1 Propriétés de nickel

Le nickel est un métal gris-blanc, brillant, résistant et avec une texture fibreuse en cas de cassure. Il appartient à la 4ème ligne et à la 10ème colonne de la classification périodique de Mendeleïev, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 8ème colonne du bloc d. Il se range avec le Cobalt et le Fer dans le groupe VIII (métaux de transition) [21]. Il est malléable (peut être facilement déformé par laminage), ductile, magnétique jusqu'à environ 353°C. Ses principales propriétés physicochimiques sont présentes dans le tableau I.1 :

**Tableau1.1:** Principales caractéristiques physicochimiques du Ni [22].

Propriétés/Élément	Nickel
Symbole	Ni
Numéro atomique	28
Masse volumique	8 900 kg/m <sup>3</sup> (varie entre 8.85 et 8,9 kg/dm <sup>3</sup> ).
Masse atomique (g. Mol <sup>-1</sup> )	58,6934
module d'Young d'élasticité	21 400 daN/ mm <sup>2</sup> (214 GPa)
température de fusion	1 455 °C
Dureté (Mpa)	660
Rayon atomique (Å)	1.21
État d'oxydation	1,2,3
Conductivité Thermique (W. K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	74 à 95

À l'abrasion dans l'industrie mécanique, le placage de métaux et même de matières isolantes avec du nickel est une pratique courante depuis longtemps. Le nickel est sans

aucun doute le métal le plus utilisé en galvanoplastie, à côté du cuivre. Le revêtement mince reste l'application la plus répandue (95%) du nickelage en raison de sa résistance à la corrosion et de son aspect décoratif associé au chromage décoratif, d'où la multitude de procédés de nickelage brillant et nivelant utilisés dans l'industrie (mécanique, technologique, instrumentale, etc.). Les dépôts épais de nickel sont utilisés pour l'électroformage, tandis que dans l'industrie chimique, ils sont utilisés pour protéger les surfaces en contact avec des milieux alcalins et autres. Les couches barrières sont également une application importante, empêchant la diffusion des composants du substrat dans le dépôt sus-jacent et vice versa. Le nickel est parfois utilisé comme revêtement résistant à l'usure et à l'abrasion dans l'industrie mécanique.

### I.2.5.2 Propriété de fer

Le métal fer se présente sous une couleur blanc argenté avec des reflets gris. Est un élément chimique qui possède le symbole Fe et le numéro atomique 26. Le fer appartient au groupe des éléments de transition, il se situe à la 4ème ligne et à la 8ème colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Il a un comportement réducteur, Il est le plus répandu dans la vie quotidienne en tant que matériau ferromagnétique ou sous forme pure d'alliages. Bien que le fer pur soit ductile, l'incorporation d'éléments d'addition en très faible quantité modifie considérablement ses propriétés mécaniques.

**Tableau I.2:** Principales caractéristiques physicochimiques du Fe [23].

Propriétés/Élément	Fe
Point de fusion $\theta_f$	1538°C
<b>Structure cristalline</b>	
CC (ferrite $\delta$ ) $\theta_f$	Entre 1538°C et 1394°C
CC (ferrite $\alpha$ ) entre 912°C et l'ambiante	Entre 912°C et l'ambiante
Cc (austénite $\gamma$ ) entre 1394°C et 912°C	Entre 1394°C et 912°C
Masse volumique $\rho$	40
Module de Coulomb G	81600 N/mm <sup>2</sup> ; (T=20°C)
Limite d'élasticité Re	100 à 170 mpa
Allongement à la rupture A %	40
Résistance à la traction Rm	180 à 290 mpa
<b>Caractéristiques mécaniques à 20°C (fer <math>\alpha</math> pur)</b>	
Résistivité électrique : 0.104 $\mu\Omega \cdot m$	0.104 $\mu\Omega \cdot m$
Coefficient de dilatation linéique (fer $\alpha$ à 20°C) : $\alpha$	12.6.10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
Module d'élasticité longitudinal (module d'Young) E	211400 N/mm <sup>2</sup> ; (T=20°C)

Conductivité thermique	73.3W.m-1.K-1; (T=20°C)
------------------------	-------------------------

En se combinant avec le carbone et d'autres éléments d'addition, il forme des aciers dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau, voire plus des propriétés sans le tableau suivant [22]

### I.2.5.3 Propriété de molybdène

Le Molybdène (Mo) est un métal blanc argenté, solide, relativement malléable et résistant à la chaleur, présent dans les alliages qui exigent une combinaison de résistance élevée. Sa température de fusion élevée, qui atteint 2 620 °C, en fait un métal largement utilisé pour les traitements à haute température de 1650 °C. Les principales propriétés physiques sur lesquelles se fondent ses applications sont la température de fusion élevée, le module d'élasticité élevé, sa bonne conductivité thermique, sa faible chaleur spécifique et son faible coefficient de dilatation. Le molybdène métallique résiste à la corrosion de nombreux produits chimiques, en particulier aux acides chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique et phosphorique, pour une gamme étendue 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 notées sur le tableau suivant [21] :

**Tableau I.3:** Principales caractéristiques physicochimiques du Mo.[23]

Propriétés/Elément	Mo
Masse volumique.	10.22 g cm <sup>-3</sup> (20 °C)
Configuration électronique	[Kr] 4ds 5S
Numéro atomique	42
Masse atomique, M	95.9 (g mol)
Rayon atomique	1,45
États d'oxydation.	2, 3, 4, 5, 6
Structure Cristalline.	Cubique centré
Densité P	10.1 (g/ cm <sup>3</sup> )
Coefficient De Dilatation Thermique	$5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Conductivité Thermique	147
Module De Young D'élasticité	343gpa
Dureté	1,500-6.500 (mpa)
Température De Fusion	2,607°C

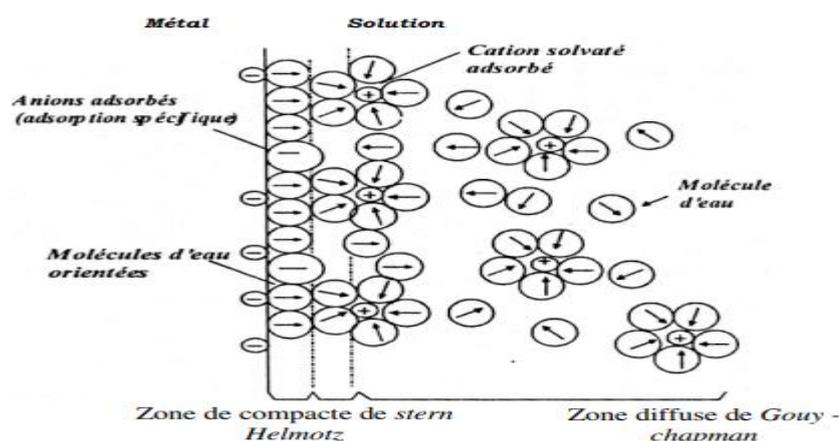
## I.2.6 Mécanisme de formation de dépôt

### I.2.6.1 Formation de la double couche

Lorsqu'un métal M de valence n, est mis au contact d'un électrolyte, des ions  $M^+$  passent dans la solution, on observe alors une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend de plusieurs paramètres : propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau, ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte [24].

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal-solution constituée de ce que l'on appelle la double couche et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10nm. La double couche est constituée des trois zones suivantes [25], zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelque dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces dites spécifiquement adsorbées, principalement des anions plutôt de petit diamètre comme les chlorures

Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution, les plus pertinentes sont décrites brièvement sur la figure I.4



**Figure I.4:** Double couche. Interface métal-solution [25].

✓ zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvatés (c'est -à-dire entourés de molécules d'eau)

- ✓ la zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

### **I.2.6.2 Transferts de matière**

Le transport de la matière de l'électrolyte vers l'interface électrochimique est assuré par trois phénomènes distincts [26]. La diffusion est due à une différence locale de concentration, générée par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface électrochimique et l'électrolyte. Ce gradient est causé par la consommation de l'espèce ionique métallique, appelée espèce électro active

- ✓ La convection elle se manifeste par le déplacement du fluide causé par une différence de température, de pression ou de mouvement mécanique.
- ✓ La migration elle décrit les déplacements des espèces sous l'effet d'un champ électrique généré entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration de l'espèce électro active, du champ électrique (gradient de potentiel) et de la mobilité des ions (une grandeur caractéristique).

### **I. 2.6.3 Transfert de charges**

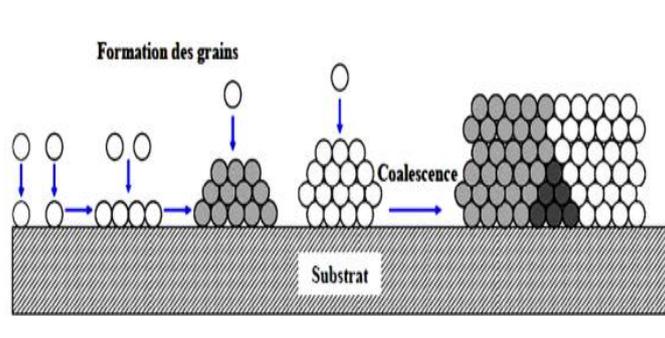
Le processus implique le déplacement des électrons à la surface de l'électrode, spécifiquement dans la double-couche qui est une zone d'interface avec une séparation de charges. La réaction électrochimique est influencée par la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant et provoque une polarisation de l'électrode en raison de sa lenteur est connue sous le nom d'"étape cinétiquement limitante". Cette étape détermine la vitesse globale de la réaction [27].

- ✓ Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- ✓ Dé solvation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- ✓ Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

### **I. 2.7 Nucléation et croissance électrochimique**

Les modèles de la déposition électrochimique sur un substrat impliquent la création de noyaux spécifiques (aussi appelés germes). La nucléation est la première étape de

formation du dépôt, débutant lors du transfert de charge. Les espèces électro actives qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatomes puis se regroupent en petits groupes appelés germes. Le processus de nucléation peut être décrit selon deux mécanismes : la nucléation instantanée et la nucléation progressive. La vitesse à laquelle les germes apparaissent peut varier (rapide ou lente) en fonction de différents facteurs tels que la présence de gaz ou de cristaux dans un liquide. Si la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers germes apparus, ce qui produit des grains plus fins. On parle alors de nucléation instantanée. En revanche, lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface au fil du temps, ce qui donne des grains métalliques de forme aléatoire. Dans ce cas, la nucléation est dite progressive [28].



**Figure I.5:** Les Mécanismes de germination/croissance des grains [20].

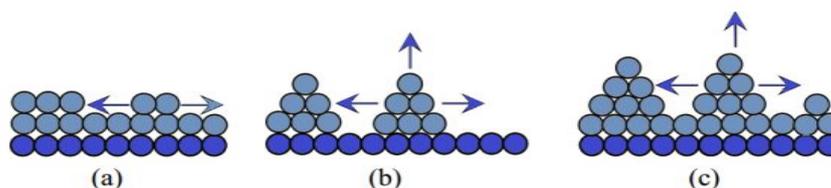
La dernière étape du processus d'électrodéposition implique la croissance (coalescence) des îlots, où ils commencent à se développer et à se rassembler. Les modèles de Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski-Krastanov sont principalement basés sur la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome/substrat (énergie d'adhésion), ainsi que sur le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat [29].

### I. 2.7.1 Modèles classique de croissance [20]

**A/ Méthode de croissance en 2D (processus de Frank-Van der Merve)** ou croissance en couches. Dans cette méthode de croissance, le dépôt se répendra uniformément sur toute la surface du substrat, chaque couche étant entièrement achevée avant que la suivante ne commence à se former. Cette croissance en 2D se produit lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est plus élevée que l'énergie de cohésion du métal.

**B/ Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)** Dans cette situation, la propagation ne se répandra pas sur l'ensemble de la surface du substrat et une croissance en trois dimensions se produira. Pour que la surface du substrat soit entièrement recouverte, plusieurs dépôts atomiques sont nécessaires. Cela se produit lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (décohésion) du métal. Cette méthode de croissance peut être utilisée pour créer des nanostructures.

**C/Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski Krastanov)** Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivant se poursuit sous forme d'îlots.



**Figure I.6:** Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov [30])

### I. 2.8 Influence de différents paramètres sur la structure des dépôts

De nombreux facteurs peuvent potentiellement impacter la configuration des dépôts métalliques en influençant la vitesse de formation de leurs deux phases d'électro cristallisation la formation et la croissance des germes. En règle générale, les conditions favorables à la formation de nouveaux germes favorisent les dépôts microcristallins, tandis que les conditions qui encouragent l'expansion de la couche de croissance facilitent les dépôts de cristaux plus gros.

#### A/ Influence de la température

Deux résultats contraires peuvent être anticipés. Si la température du bain se hausse, la vitesse de propagation des ions et la conductivité du bain augmentent également. En effet, l'augmentation de la température améliore la mobilité latérale des atomes

métalliques dans la couche de croissance et ces atomes peuvent atteindre plus aisément les centres actifs de croissance, ce qui encourage la croissance de petits cristaux [31].

### **B/ Conductibilité de l'électrolyte**

L'incorporation d'éléments électrolytiques neutres, c'est-à-dire qui ne participent pas au processus électrolytique mais qui réduisent la résistance électrolytique, est souvent bénéfique. Dans ce cas, la tension appliquée à la cellule peut être réduite, ce qui entraîne une consommation d'énergie plus faible [32].

### **C/ Influence de la densité de courant**

Si la densité de courant augmente, un effet positif peut être observé au début : la formation des germes s'accélère sans que leur croissance ne soit altérée. En effet, en accélérant l'électrolyse, il est possible de favoriser la diffusion des ions, ce qui augmente la vitesse de formation. Cependant, si la densité de courant devient trop élevée, la croissance des cristaux devient irrégulière. Au-delà d'un certain seuil, un dépôt pulvérulent se forme et se désintègre rapidement [33].

### **D/ Influence de l'agitation de l'électrolyte**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [34].

### **E/ Influence de la concentration de l'électrolyte**

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, Tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [35].

### **F/ Influence du métal de base**

La sélection du revêtement dépend en partie du métal de base. Après avoir fait le choix, il est crucial d'assurer une adhérence optimale en évitant toute présence de matière étrangère. Lors de la préparation de la surface métallique à revêtir, il est important de sélectionner avec soin les procédés de traitement, le type de liquide et les paramètres opérationnels appropriés [36].

### **G/ pH du bain**

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [37].

### **H / Nature de l'électrolyte**

L'usage de sels complexes engendre des dépôts très homogènes et bien attachés au métal. Des expériences ont démontré que l'électrolyse de sels complexes permet d'obtenir des dépôts de qualité supérieure à ceux obtenus avec des sels simples. Par exemple, le dépôt d'argent obtenu par électrolyse d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) est formé de longues aiguilles et peu cohérent, tandis qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très dense et adhérent. Les cristaux sont alors de petite taille [38].

### **I/ Effet du temps de déposition**

La durée de la déposition est un élément crucial lors de la technique d'électrodéposition des métaux et des alliages. Le temps de dépôt agit directement sur la texture du revêtement et sur sa capacité à adhérer solidement au substrat métallique, tout en influençant considérablement sa luminosité [31].

### **J/ Les additifs**

Les compléments (les additifs) peuvent être de diverses natures, organiques ou inorganiques. Ils sont couramment ajoutés en petite quantité à l'électrolyte. Ils vont altérer les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière spécifique la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. L'effet général des compléments se traduit par la

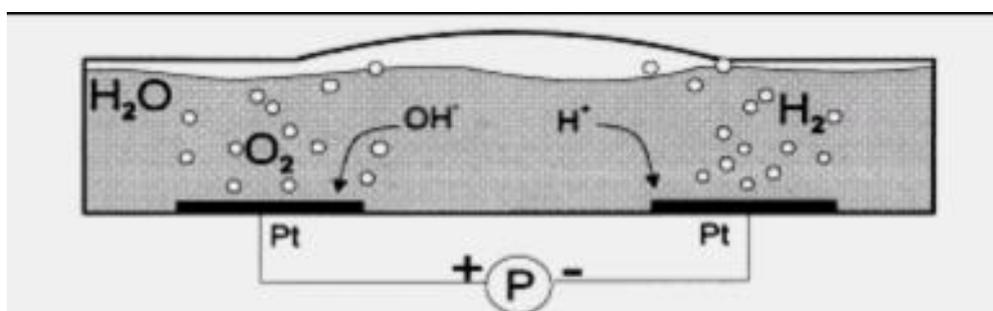
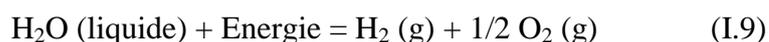
réduction de la rugosité de la surface, l'amélioration de la brillance et la résistance à la corrosion des dépôts, l'amélioration de la structure cristalline ainsi qu'un affinement de la taille des grains [39].

Chaque complément agit de manière spécifique selon le milieu dans lequel il se trouve. Les compléments peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [40].

### I.3 Généralités sur l'électrolyse de l'eau

#### I.3.1 Le principe

La dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène par électrolyse repose sur une réaction électrochimique. Cette réaction est obtenue en appliquant une tension entre deux électrodes immergées dans un bain d'électrolyte, conformément à l'équation

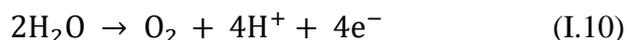


**Figure I.7:** schéma présenté une cellule électrochimique [20].

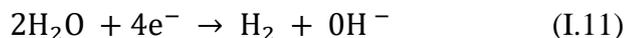
À la température ambiante, la division de l'eau est très faible, environ  $10^{-7}$  mol/l car l'eau pure est de très faible Co-électricité. Par conséquent, un acide ou une base est utilisé pour améliorer sa conductivité. En pratique, deux procédés principaux peuvent être utilisés : le procédé alcalin où l'électrolyte est de la potasse KOH, le procédé acide où l'électrolyte est de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [20].

#### I.3.2 Les réactions chimiques

A l'anode va se produire une réaction chimique d'oxydation, qui va venir produire du dioxygène pur :



A la cathode va se produire une réaction chimique de réduction qui va libérer du dihydrogène :



### 3.1 Production d'hydrogène

En raison de la sensibilisation du public aux graves menaces environnementales causée par l'utilisation massive de combustibles fossiles et nucléaires, un accord a été trouvé vers un système énergétique basé sur des ressources propres, durables et renouvelables. L'hydrogène est considéré comme une source d'énergie propre alternative aux combustibles fossiles et une ressource énergétique idéale pour l'avenir. Même si l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, il est introuvable à l'état pur dans la nature. À cet égard, la production d'hydrogène à faible coût et propre pour l'environnement par moyens de sources d'énergie renouvelables devient très importante. L'eau est une ressource renouvelable de grand intérêt pour l'hydrogène la production et l'électrolyse de l'eau représentent la voie la plus importante pour obtenir de l'hydrogène à partir de l'eau l'hydrogène obtenu avec cette technologie à une grande pureté qui peut atteindre 99,99% lorsque l'oxygène et la vapeur sont éliminés de l'hydrogène produit. D'un point de vue technologique, à l'heure actuelle, l'un des les méthodes les plus matures et les plus efficaces pour la production dihydrogène est l'électrolyse alcaline de l'eau, Cependant, le principal problème de la production d'hydrogène électrolytique est le catalyseur à faible efficacité et haute consommation d'énergie

Les alliages à base de Ni ont reconnus depuis longtemps comme des matériaux d'électrode appropriés pour la réaction d'évolution d'hydrogène en raison de leur activité catalytique relativement élevée et à faible coût. Bien que le nickel présente une valeur électro catalytique initiale élevée pour le dégagement d'hydrogène, il subit une désactivation extensive en tant que cathode lors de l'électrolyse de l'eau alcaline L'alliage de deux (ou plus) les métaux sont longtemps apparus comme les plus simples approche pour obtenir une activité électro catalytique pour le dégagement d'hydrogène [41].

Dans les électrolytes alcalins, les catalyseurs à base de Ni-Fe et Ni-Mo sont connus pour être parmi les catalyseurs abondants en terre les plus performants. Ceux pour l'évolution d'hydrogène et l'oxygène [42].

## CHAPITRE II

### METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à une description générale des différents dispositifs expérimentaux, des méthodes et des techniques (voltampérométrie cyclique (CV), voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) utilisées pour l'élaboration de nos couches minces sous différentes conditions. Egalement, on a présenté le protocole suivi pour étudier l'activité catalytique des dépôts préparés.

#### II.1. Matériels et protocole expérimental

##### II.1.1. Produits chimiques

Les produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Produits chimiques utilisés

Réactifs	Formule brute	Masse molaire g/mol
Sulfate de fer heptahydraté	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,01g/mol
Chlorure de nickel hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	273,71g/mol
Molybdate d'ammonium Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,86g/mol
chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53,87g/mol
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_2$	98,079g/mol
L'hydroxyde de potassium	$\text{KOH}$	56,1056g/mol

##### II.1.2 bains électrolytiques

Toutes nos couches ont été réalisées à partir des électrolytes aqueux. L'électrolyte est une solution dont le rôle essentiel est celui de fournir les espèces nécessaires aux réactions électrochimiques, Les solutions ont été obtenues par la dissolution du chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  le sulfate de fer  $\text{FeSO}_4$ , le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme électrolyte

support dans 100ml d'eau distillé sous une agitation mécanique à l'aide d'un agitateur mécanique. L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est ajouter pour contrôler le pH du bain La composition et les conditions expérimentales du bain sont présentées dans le tableau II.2

**Tableau II.2:** la composition chimique conditions expérimentales et des bains

Bain	Composition	Concentration massique g/l	Conditions fixes
Bain I (Ni-Fe)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20	T=22°C, Agitation= 150 tr /min
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10	
	$NH_4Cl$	30	
Bain II (Ni-Fe-Mo)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20	Densité de courant =100mA, t=2min Voltage=2v, pH=3,5 Potentiel de dépôt = [-1,2, 0,1] V/Ag/AgCl
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10	
	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	5, 7,5, 10	
	$NH_4Cl$	30	
Bain III (Ni-Mo)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20	Vitesse de balayage = 100mv/s
	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	5, 7,5, 10	
	$NH_4Cl$	30	

### II.1.3 Préparation du matériau pour la déposition

La préparation du matériel requis pour réaliser la déposition des couches minces de Ni-Fe, Ni-Fe-Mo afin d'assurer une bonne adhérence de la couche déposée et du substrat, on doit précéder la procédure de dépôt par la procédure de nettoyage du substrat. Dans notre travail, la séquence typique de nettoyage était standard les substrats utilisés ont subi régulièrement un polissage cette opération consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, de granulométries décroissantes (1200) la surface ensuite lavée avec de l'eau distille puis l'acétone pour éliminer les impuretés organiques, puis rincés avec de l'eau distille et séchés à l'aide d'un papier absorbant et un séchoir. Les contres électrode utilisé dans ce travail sont polis puis nettoyer avec de l'acétone ensuite avec l'eau distillé et séché, La cellule électrochimique en verre utilisée pour la déposition est lavée à l'acétone puis rincée avec de l'eau pure pour enlever toute trace de contamination.

## II.2 Dispositif expérimental

### II.2.1 Appareil de mesures électrochimiques

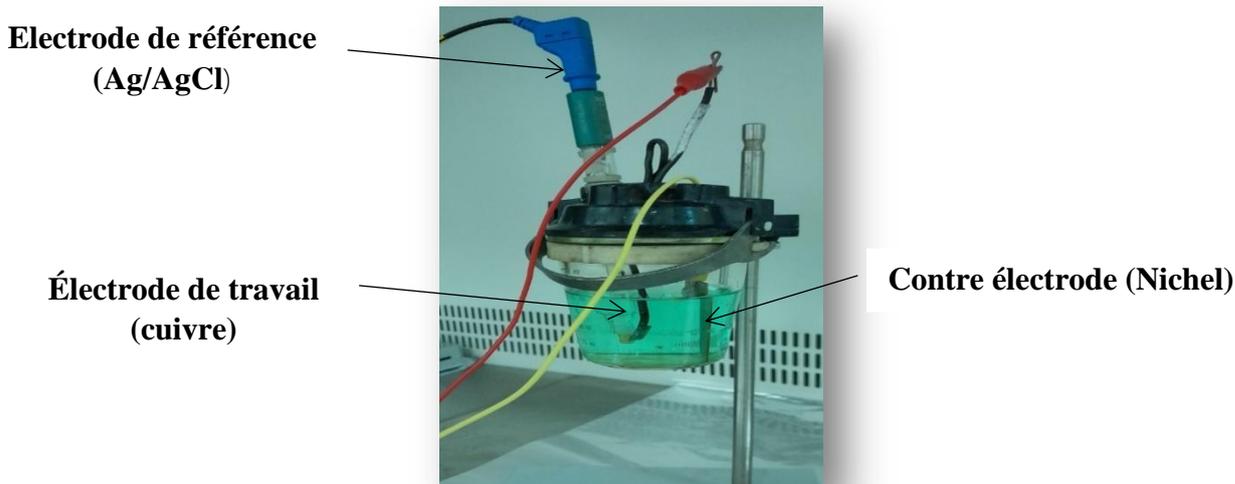
Toutes nos expériences électrochimiques ont été conduites à l'aide d'un potentiostat-galvanostat AUTOLAB qui a été commandé par un micro-ordinateur équipé du logiciel NOVA2. Ce dernier comporte un circuit électronique qui permet de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou inversement. Le dispositif électrochimique utilisé pour la préparation et l'étude des films est présenté par la figure II.1



**Figure II.1:** dispositif expérimentale de mesure électrochimique.

### II.2.2 Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont exécutés dans une cellule conventionnelle à trois électrodes (figure II.2) incluant une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Le récipient est constitué d'un verre pyrex à double paroi et d'une capacité de 150mL. Il est équipé d'un couvercle possédant cinq ouvertures, dont trois pour l'insertion des trois électrodes et deux autres pour l'entrée et la sortie de gaz inerte pour travailler en milieu exempt d'air. Toutes les mesures ont été prises à température ambiante.



**Figure II.2:** Cellule électrochimique pour l'électrodéposition à trois électrodes.

### II.2.3 Les électrodes

Il est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire [43].

**A/ Électrode de référence** La référence électrode est généralement une électrode non polarisable idéale, qui a un potentiel constant pendant les mesures électrochimiques. Dans cette étude, nous avons utilisé une électrode en argent enduite de chlorure d'argent Ag/AgCl /KCl saturé en KCl, son potentiel est de +0,19V par rapport à l'électrode d'hydrogène standard (EHS). Afin de minimiser les erreurs de mesure dues à la chute chimique de l'électrolyte, l'électrode de référence est placée aussi près que possible de l'électrode de travail. Par conséquent, tout au long de cette étude, les potentiels ont été mesurés par rapport à cette électrode en chlorure d'argent.

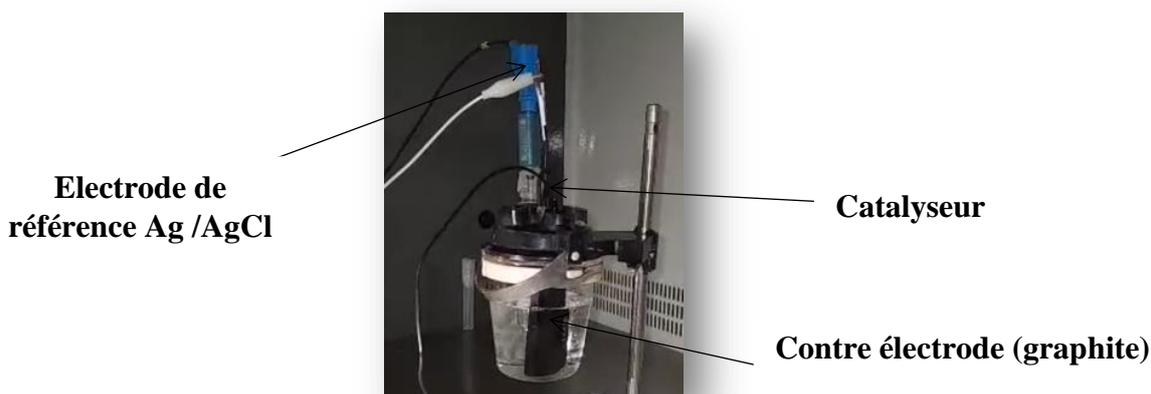
**B/ Electrode auxiliaire (contre électrode) ER** Elle est fabriquée en matériel chimiquement inerte. Elle est reliée à la borne positive du générateur de courant, Elle permet au courant de circuler en bouclant le circuit de mesure. On doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube en verre fermé par une pastille de verre fritté). Il est important de positionner correctement la contre-électrode par rapport à l'électrode de travail pour une répartition optimale des lignes de courant, ce qui garantit un dépôt uniforme. Nous avons utilisés le nickel comme contre électrode. Le contact électrique est assuré par une pince métallique

### C/ Electrode de travail substrat (ET)

Ce type d'électrode est le siège d'une réaction électrochimique, reliée à la borne négative du générateur de courants. Elle constitue le siège d'échange d'électrons entre les espèces électro actives. Dans notre travail, nous avons utilisé, une électrode de cuivre.

### II.3 L'activité catalytique des électrodes préparées dans la production d'hydrogène

La réaction de dégagement d'hydrogène et de l'oxygène des alliages Ni-Fe, Ni-Fe-Mo revêtus ont été étudiés dans une solution de KOH 1M. Les expériences ont été réalisées par les méthodes de La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) dans une cellule électrochimique à trois électrodes en utilisant le graphite comme contre électrode et Ag/AgCl comme électrode de référence



**Figure II.3:** Cellule électrochimique pour le dégagement d'hydrogène a trois électrodes.

### II.4 Les techniques électrochimique

Au cours de cette section, nous allons exposer deux méthodes électrochimiques qui peuvent être employées pour l'analyse des mécanismes réactionnels impliqués dans le processus d'électrodéposition ainsi que pour la formation du dépôt.

#### A/ la voltampérométrie cyclique

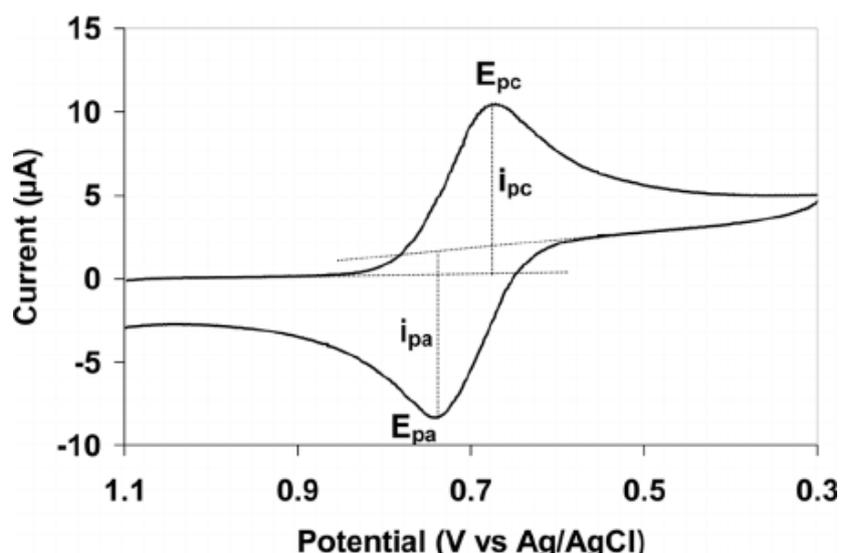
La voltampèremètre cyclique (CV): est une méthode d'analyse électrochimique qui mesure le courant généré par les processus électrochimiques sur la surface d'une électrode en réponse à une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes

spécifiques [44]. Le principe de la CV repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant de mesurer les courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet notamment d'étudier la vitesse de la réaction redox en fonction du temps [45].

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous forme d'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ). Le balayage produit un pic de courant pour tous les composés qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant augmente lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis diminue lorsque la concentration de l'électrolyte diminue autour de la surface de l'électrode. Le pic d'oxydation aura généralement une forme similaire au pic de réduction. Ainsi, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenues est issue de la réaction électrochimique [46].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un Voltampérogramme sont données sur la Figure II.4

- ✓  $i_{pa}$  : courant anodique.
- ✓  $i_{pc}$  : courant cathodique.
- ✓  $E_{pa}$  : potentiel d'oxydation anodique.
- ✓  $E_{pc}$  : potentiel de réduction cathodique.



**Figure II.4:** Voltamogramme qui représente la variation de la densité de courant en fonction de potentiel (technique de la voltampérométrie cyclique) [47].

En commençant l'application du potentiel, le courant imposé est peu élevé car il n'y a pas de réaction Redox. En augmentant le potentiel imposé, l'oxydation devient favorable et les espèces réduites près de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électrons vers l'électrode de travail, ce qui entraîne la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. À mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électrons devient de plus en plus favorable et rapide, ce qui augmente l'intensité du courant détecté. Cette augmentation atteint son maximum ( $E_p$ ), car la solution se trouve progressivement appauvrie en réactif à proximité de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [48].

La théorie de la voltamétrie cyclique permet d'établir des relations pour le traitement des courbes obtenues, notamment la densité de courant-potential, spécifique des systèmes mis en jeu. Dans un système électrochimique réversible dont la cinétique réactionnelle est contrôlée par la diffusion des ions réactants vers l'électrode, la densité de courant de pic est donnée par la relation générale suivante: [49].

$$i_p = C^{te} \times n \times FC^0 \left( \frac{nF}{RT} \right) D^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

$i_p$ : Densité de courant de pic,  $A/cm^2$

$n$ : nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique.

$F$ : constante de Faraday, 96500 C/mol.

$C^0$ : concentration de l'espèce électro active en solution, mol/cm<sup>3</sup>

$R$ : constante molaire des gaz parfaits 8,314 J/mol.K.

$T$ : température absolue, K.

$D$ : coefficient de diffusion de l'espèce électro active en solution, cm<sup>2</sup>/s.

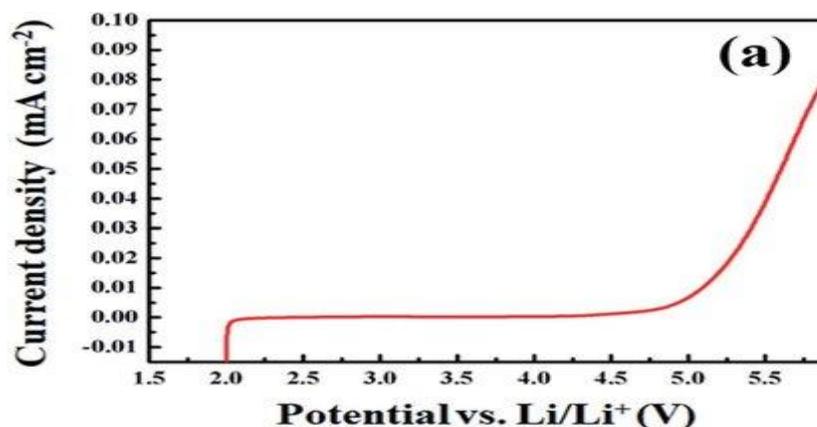
$V$ : vitesse de balayage du potentiel, V/s.

$C^{te}$ : Constante concernant la nature de l'espèce formée à la surface de l'électrode.

### B/ La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

est une méthode qui consiste à appliquer une variation continue de potentiel sous forme d'une rampe de potentiel de vitesse constante entre deux potentiels sélectionnés ( $E_1$

et E2) à l'électrode de travail, tout en enregistrant le courant observé en fonction du potentiel appliqué. En général, le potentiel initial (E1) est choisi de manière à ce qu'aucune réaction ne se produise (potentiel de repos) et le balayage est effectué dans une seule direction jusqu'au potentiel final (E2), choisi de manière à ce que la réaction soit contrôlée par le transport de matière [50].



**Figure II.5:** Voltamogramme qui représente la variation de la densité de courant en fonction de potentiel (technique de la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)) [51].

## II.5 Les techniques de caractérisation

### II.5.1 Technique de la Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est une méthode de microscopie électronique qui utilise les interactions électrons-matière pour produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [52].

La technique de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon morphologique par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique, qui est synchronisé avec le balayage du faisceau incident [53].

Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'échantillon. Une source émet un faisceau d'électrons, qui est focalisé dans le vide, en une sonde fine qui interagit avec l'échantillon, permettant de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images résultantes ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons

secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'observer le contraste chimique de l'échantillon [54].



**Figure II.6:** la technique de la microscopie électronique à balayage [11].

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons, l'analyse électrochimique des dépôts Ni-Fe, Ni-Fe-Mo pour les différentes Voltampérogrammes obtenus par la voltamétrie cyclique (CV).

Dans la seconde partie nous allons tester l'activité catalytique dans le dégagement d'hydrogène et l'oxygène pour quelques électrodes obtenus par la technique de voltampérométrie à balayage linéaire (LSV).

Dans la troisième partie, la structure des couches déposées ont été déterminées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB)

#### III.1 Etude Electrochimique

Durant la déposition de Ni-Fe nous considérons les deux réactions suivantes :



La principale réaction parasite accompagnant le dépôt de notre alliage est la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) par la réduction du proton  $\text{H}^{+}$  suivante :



On note:  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = -0,4\text{V} / \text{Ag}.\text{AgCl}$

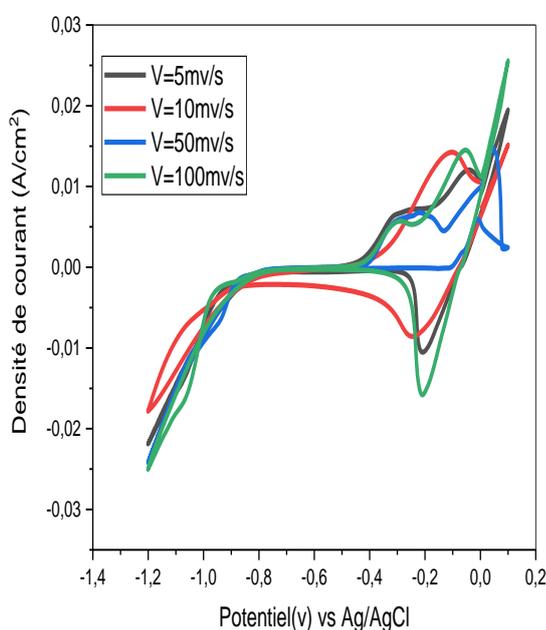
La source des ions  $\text{H}^{+}$  dans la solution provient également de la réaction de dissociation de l'eau selon le mécanisme :



### III.1.1 Etude d'influence des différents paramètres sur le dépôt Ni-Fe

#### III.1.1.1 l'influence de la vitesse de balayage

Pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition des couches Ni-Fe sur le substrats en cuivre, nous avons tracé une série de voltamogramme cycliques à différentes vitesses de balayages 5, 10, 50, 100mV/s, dans un domaine de potentiel entre 0,1 et 1,2 V/Ag.AgCl, voire la figure III.1.



**Figure III.1:** Voltamogramme cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant  $[\text{NiCl}_2]=20\text{g/L}$ ,  $[\text{NH}_4\text{Cl}]=30\text{g/L}$ ,  $[\text{FeSO}_4]=10\text{g/L}$  pour les différentes vitesses de balayage à  $\text{pH}=3,5$  et  $T=22^\circ\text{C}$ .

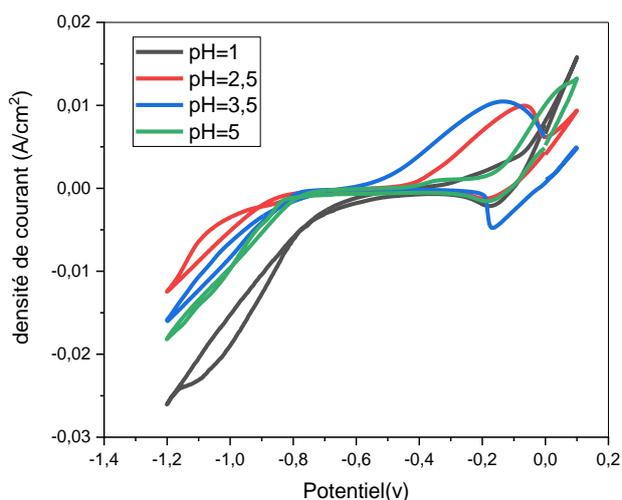
D'après la figure on remarque que :

- ✓ les pics cathodiques (de réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  en Ni et de  $\text{Fe}^{2+}$  en Fe) sont masqué par le dégagement d'hydrogène.
- ✓ Le pic cathodique à  $E_{\text{pa}} = -0,2 \text{ V/Ag.AgCl}$  est un pic de réduction de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (voir annexe).

- ✓ Les pics d'oxydation de nickel et de fer sont situés à partir de  $E_{pa} = -0,3 \text{ V}$  (Ag/AgCl).
- ✓ A un potentiel appliqué de  $-1,2 \text{ V}$  / Ag /AgCl, pour les différentes vitesses de balayage (5, 10, 50, 100mV/s), les densités de courant sont respectivement (-20, -17, -24, -25mA/cm<sup>2</sup>).
- ✓ Pour un potentiel de  $-1,2 \text{ V}$  /Ag.AgCl, la vitesse de balayage 100mV/s présente une densité de courant importante est égal à  $-25 \text{ mA/cm}^2$ .

### III.1.1.2 l'influence de pH

Pour voir l'effet de pH sur la cinétique d'électrodéposition des couches Ni-Fe sur des substrats de cuivre, nous avons tracé une série de Voltammogramme cycliques à différentes valeurs de pH (1, 2,5, 3,5, 5), dans un domaine de potentiel entre 0,1 et -1.2 V/ Ag.AgCl, voire la figure III.2.



**Figure III.2:** Voltammogramme cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant  $[NiCl_2] = 20 \text{ g/L}$ ,  $[NH_4Cl] = 30 \text{ g/L}$ ,  $[FeSO_4] = 10 \text{ g/L}$  pour les différentes valeurs de  $T = 22^\circ \text{C}$  et Vitesse de balayage = 100mV/s.

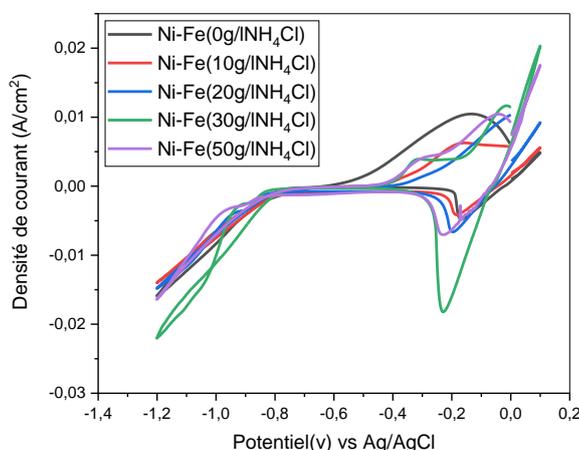
D'après ces Voltampérogrammes on constate que :

- ✓ A un potentiel appliqué égal à  $-1,2 \text{ V}$  /Ag.AgCl, pour les différentes valeurs de pH (1, 2,5, 3,5, 5), les densités de courant obtenues sont respectivement (-26, -12, -15, -18mA/cm<sup>2</sup>) ce qui montre une grande influence de pH sur la qualité du couche déposé.

- ✓ A l'application d'un potentiel de  $-1,2\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , le milieu fortement acide  $\text{pH} = 1$  présente une densité de courant importante de  $-26\text{mA}/\text{cm}^2$ . Cela implique une réduction importante des ions  $\text{H}^+$  dans ce milieu ainsi que l'évolution de l'hydrogène est rapide sur le substrat.

### III.1.1.3 l'influence de concentration de l'électrolyte support $\text{NH}_4\text{Cl}$

Dans le but d'avoir l'effet de la concentration de l'électrolyte support chlorure d'ammonium sur l'électrodéposition des couches Ni-Fe. Nous avons tracé une série de Voltampérogrammes cycliques à différentes concentrations de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0, 10, 20, 30, 50g/L), dans domaine potentiel entre 0,1 et  $-1.2\text{ V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , voire la figure III.3.



**Figure III.3:** Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant  $[\text{NiCl}_2] = 20\text{g}/\text{L}$ ,  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 30\text{g}/\text{L}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 10\text{g}/\text{L}$ , pour les différentes concentrations de chlorure d'ammonium à  $\text{pH} = 3,5$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$ , Vitesse de balayage =  $100\text{ mV}/\text{S}$ .

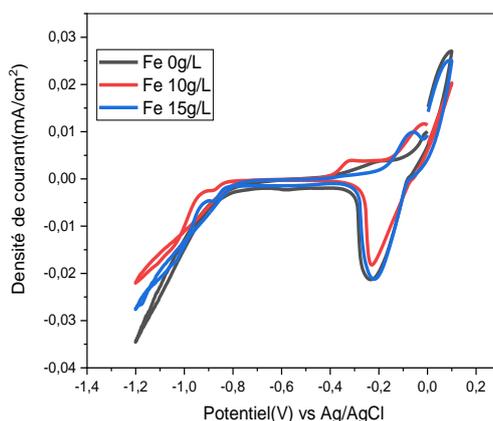
D'après ces voltamogramme on remarque que :

- ✓ A un potentiel appliqué égal à  $-1,2\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , pour les différentes concentrations de chlorure d'ammonium (0, 10, 20, 30, 50g/L), les densités de courant obtenues sont respectivement ( $-15, -14, -14, -22, -16\text{mA}/\text{cm}^2$ ).
- ✓ Pour un faible potentiel appliqué de  $-1,2\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , la concentration 30g/L de l'électrolyte support présente une densité de courant importante de  $-22\text{mA}/\text{cm}^2$  donc une bonne activité électrocatalytique.

- ✓ A partir de  $-0,8\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , un courant cathodique important associé à la réduction du nickel, du fer et de  $\text{H}^+$  est observé ce qui permet la formation de dépôt sur le cuivre.

#### III.1.1.4 l'influence de concentration de Fe

Pour mettre en évidence l'effet de concentration des ions de fer sur la cinétique d'électrodéposition des couches Ni-Fe. Nous avons tracé une série de voltampérogrammes cycliques à différentes concentrations des ions de fer (0, 10, 15g/L), avec une vitesse de balayage égale à 100 mV/S dans domaine potentiel entre 0,1 V et -1.2 V/ Ag.AgCl, voire la figure III.4.



**Figure III. 4:** Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant  $[\text{NiCl}_2]=20\text{g/L}$ ,  $[\text{NH}_4\text{Cl}]=30\text{g/L}$ ,  $[\text{FeSO}_4]=10\text{g/L}$ , pour les différentes concentrations de sulfate de fer, a  $\text{pH}=3,5$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ , Vitesse de balayage= $100\text{mv/s}$ .

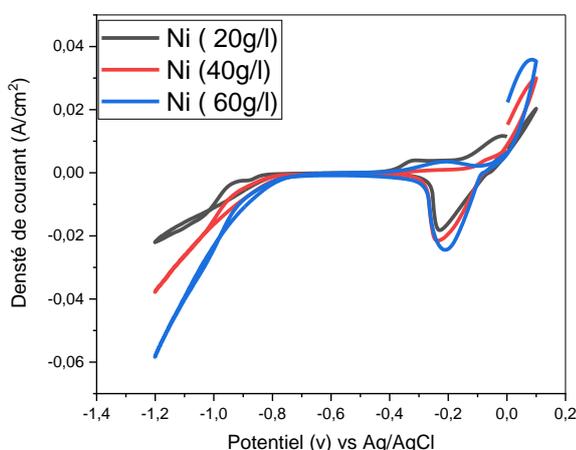
D'après les Voltampérogrammes on constate que :

- ✓ A un potentiel appliqué égal à  $-1,2\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , les densités de courant obtenues pour les différentes concentrations de sulfate de fer (0, 10, 15g/L) sont respectivement  $(-34, 0, -27\text{mA}/\text{cm}^2)$ .
- ✓ A l'application d'un faible potentiel  $-1,2\text{V}/\text{Ag}.\text{AgCl}$ , la concentration 0g/l de Fe présente une densité de courant importante de  $-34\text{mA}/\text{cm}^2$ , cela indique que

l'activité électro catalytique de la couche de Ni est plus élevée que la couche Ni-Fe.

### III.1.1.5 l'influence de concentration de Ni sur le dépôt

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du Chlorure de nickel ( $\text{Ni}_2\text{Cl}_2$ ), nous avons réalisé la voltamétrie cyclique avec des concentrations différentes (20, 40, 60 g/L), avec une vitesse de balayage de 100mV/s et dans un domaine de potentiel allant de 0,1 à -1,2V/Ag.AgCl, Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.5.



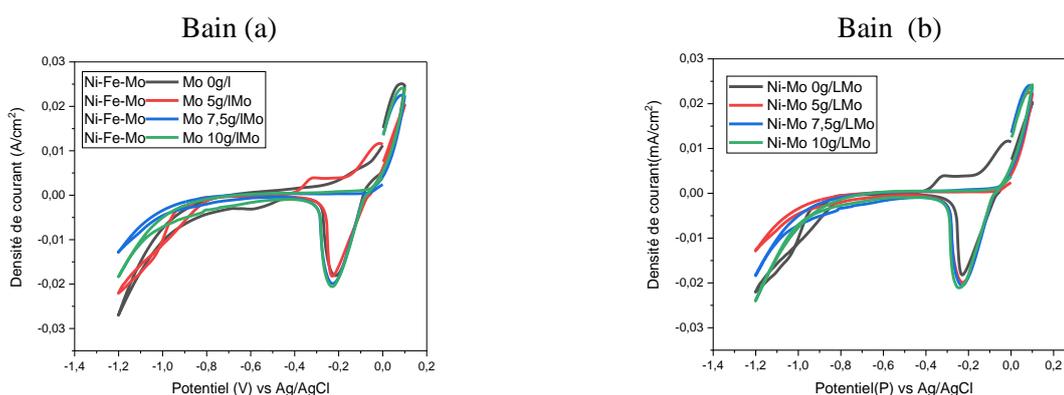
**Figure III. 5:** Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un électrolyte contenant  $[\text{NiCl}_2]=20\text{g/L}$ ,  $[\text{NH}_4\text{Cl}]=30\text{g/L}$ ,  $[\text{FeSO}_4]=10\text{g/L}$  pour les différentes concentrations de Ni, a  $\text{pH}=3,5$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ , Vitesse de balayage=100mv/s.

D'après les Voltampérogrammes on constate que :

- ✓ À partir de -0,8V/ Ag.AgCl, un courant cathodique important associé à la réduction du nickel et du fer est observé.
- ✓ On constate aussi que, pour un faible potentiel appliqué de -1,2V/Ag.AgCl, la concentration 60g/L de nickel présente une densité de courant importante de -58 mA/cm<sup>2</sup>.

### III.1.2 Electrodeposition des couches Ni-Fe-Mo, Ni-Mo

L'étude électrochimique d'effet de l'ajout d'heptamolybdate d'ammonium Tetrahydrat ( $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le (Bain a) et le (Bain b) a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de 0,1 à -1,2 V/Ag.AgCl, à différentes concentrations d'heptamolybdate d'ammonium tétra hydraté (0, 5, 7,5, 10g/L), voire Figure III.6.



**Figure III.6:** Les Voltampérométries cycliques pour les différentes concentrations de molybdène sur une électrode de Ni/Cu plongée dans un (Bain a) contenant,  $[\text{NiCl}_2] = 20\text{g/L}$ ,  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 30\text{g/L}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 10\text{g/L}$ , et dans le (Bain b) sans fer seulement contenant  $[\text{NiCl}_2] = 20\text{g/L}$ , à  $\text{pH} = 3,5$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , Vitesse de balayage =  $100\text{mv/s}$ .

Les résultats montrent que :

- ✓ Selon le voltammogramme obtenu (fig. III.6.a) à un potentiel appliqué égal à  $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  les densités de courant obtenues pour les différentes concentrations de Mo (0, 5, 7,5, 10g/L) sont respectivement  $(-27, -22, -12, -18\text{mA}/\text{cm}^2)$ .
- ✓ On note que pour le bain (a) d'alliage Ni-Fe sans présence de Mo (0g/L) la densité de courant est élevée  $27\text{mA}/\text{cm}^2$ .
- ✓ Selon le voltammogramme obtenu (fig. III.6.b), à un potentiel appliqué de  $-1,2\text{V}$  les densités de courant obtenues pour les différentes concentrations de Mo (0, 5, 7,5, 10g/L) sont respectivement  $(-22, -12, -18, -24\text{mA}/\text{cm}^2)$ .
- ✓ On note que pour le bain (b) d'alliage Ni-Fe-Mo la concentration 10g/L de Mo présente la densité de courant la plus élevée de  $24\text{mA}/\text{cm}^2$ .

### III.1.3 Etude de l'activité catalytique pour le dégagement de l'oxygène et hydrogène des électrodes préparées Ni-Fe, Ni-Fe-Mo dans un milieu alcalin.

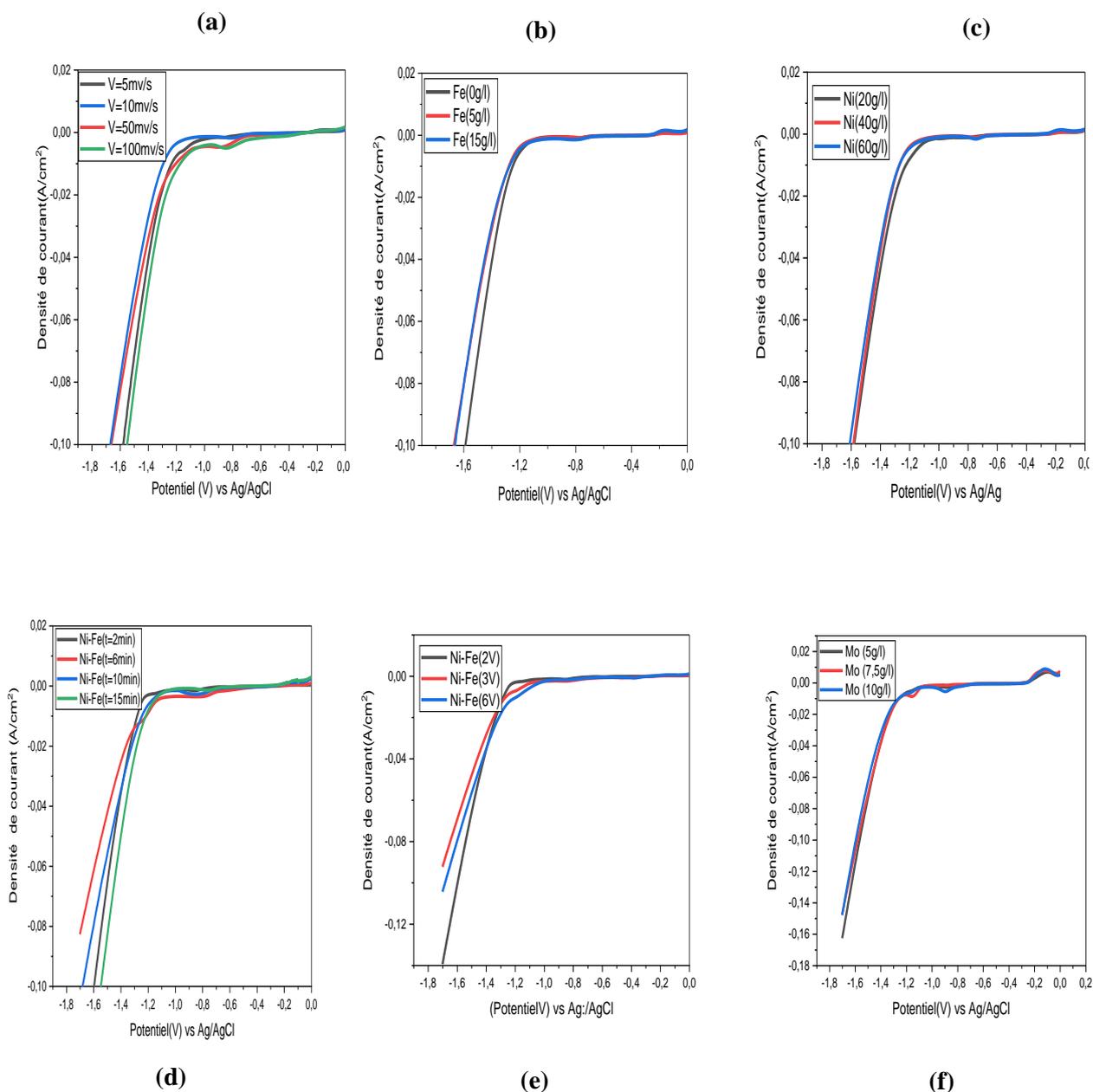
Afin d'étudier l'activité catalytique des couches Ni-Fe et Ni-Fe-Mo pour les réactions d'évolution d'hydrogène (HER) et d'évolution d'oxygène (OER), une série d'expériences a été réalisée pour les différents types des couches déposées à différents paramètres expérimentaux à savoir : la vitesse de balayage, le potentiel de dépôt, la concentration de Fe, la concentration de Ni, le temps de dépôt et la concentration de Mo ,

des mesures de voltampérométrie linéaire (LSV) ont été effectuées dans une solution de 1M de KOH à une température ambiante de 22°C, pH =3,5 et vitesse de balayage 100mV/s. Les résultats de ces expériences sont illustrés dans le tableau III.2 et dans les figures (III.7 et III.8)

**Tableau III.1:** Les potentiels appliqués pour les différents paramètres étudiés dans le dégagement d'hydrogène à -100mA/s, -10mA/s et dans le dégagement d'oxygène à 100mA/s, 20mA/s

Les paramètres Etudiés et leurs valeurs		Les potentiels à -100mA/cm <sup>2</sup> pour (HER)	Les potentiels à -10mA/cm <sup>2</sup> pour (HER)	Les potentiels à 100mA/cm <sup>2</sup> pour (OER)	Les potentiels 20 mA/cm <sup>2</sup> pour (OER)
Vitesse de balayage/s	5	-1,57V	-1,24V	0,77V	0,55V
	10	-1,66V	-1,29V	0,76V	0,56V
	50	-1,66V	-1, 20V	0,8V	0,52V
	100	-1,55V	-1,18V	0,76V	0,47V
Concentration de Fe g/L	0	-1,58V	-1,25V	0,89V	0,61V
	10	-1,66V	-1,28V	0,7V	0,52V
	15	-1,66V	-1,27V	0,8V	0,57V
Concentration de Ni g/L	20	-1,58V	-1,23V	0,89V	0,61V
	40	-1,58V	-1,27V	0,7V	0,52V
	60	-1,60V	-1,27V	0,8V	0,57V
Temps de dépôt min	2	-1,59V	-1,28V	0,84V	0,57V
	6	-1,83V	-1,21V	0,73V	0,53V
	10	-1,67V	-1, 25V	0,8V	0,53V
	15	-1,55V	-1,22V	0,75V	0,54V
Voltage	2	-1,59V	-1,28V	0,83V	0,57V
	4	-1,74V	-1,26V	0,76V	0,54V
	6	-1,68V	-1, 19V	0,73V	0,53V
concentration de molybdène Mo g/L	5	-1,57V	-1,26V	0,71V	0,50V
	7,5	-1,59V	-1,25V	0,75V	0,54V
	10	-1,59V	-1, 26V	0,76V	0,52V
Concentration de KOH (M)	0,25	-1,61V	-1,26V	0,73V	0,52V
	0,5	-1,77V	-1,25V	1,04V	0,64V
	1,5	-1,69V	-1, 21V	1,05V	0,64V

## III.1.3.1 L'activité catalytique pour le dégagement d'hydrogène

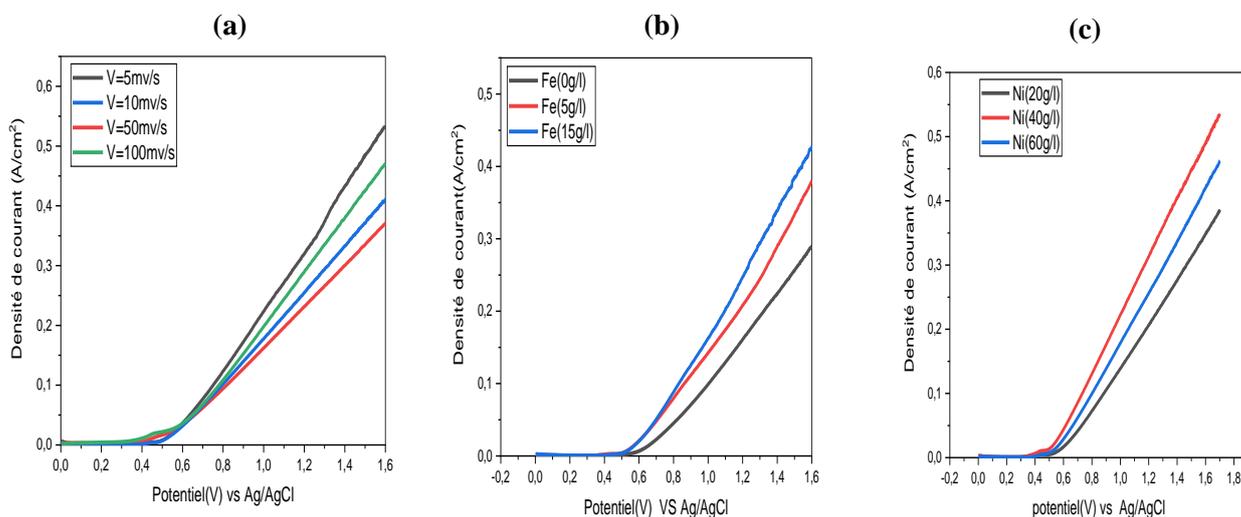


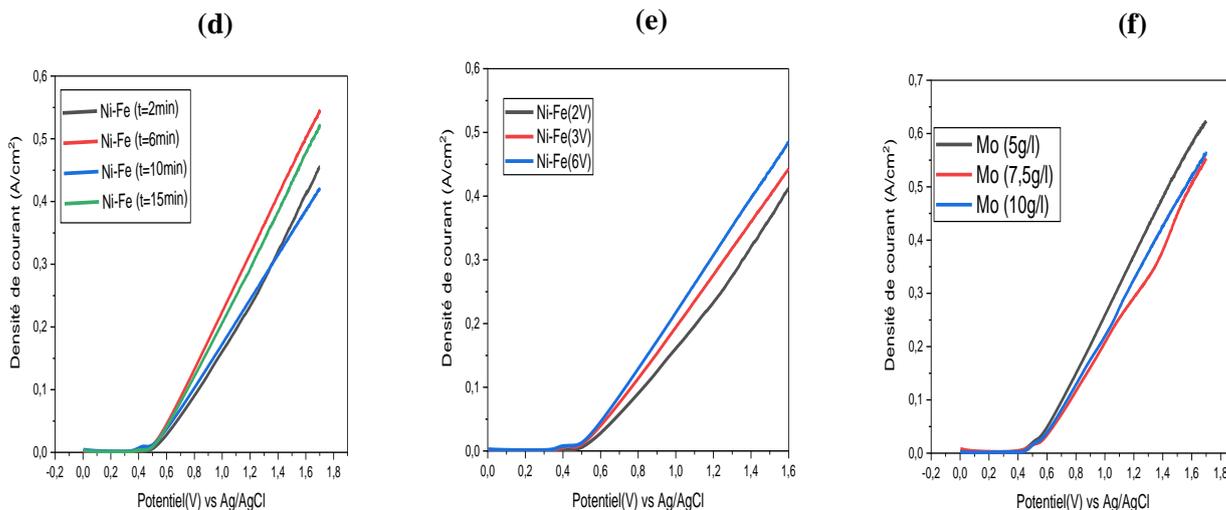
**Figure III.7:** voltammogramme à balayage linéaire (LSV) pour le dégagement sur une électrode de graphite dans 1M d'hydroxide de potassium pour les différentes électrodes préparées

Selon les voltammogramme à balayage linéaire (LSV) obtenus (Figure III.7 (a, b, c, d, e, f)), et le tableau III.2. Les résultats pour la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) montrent que :

- ✓ Pour les différentes vitesses de balayage (5, 10, 50 et 100mV/s), la vitesse 100mV/s présente une activité catalytique élevée par rapport aux autres vitesses de balayage (Figure III.7.a).
- ✓ Pour les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  (0, 10 et 15g/L), les ions ferreux diminuent l'activité catalytique, cela implique que la meilleure activité catalytique a été obtenue à une concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 0g/L (Figure III.7.b).
- ✓ La variation des concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$  (20, 40 et 60 g/L) n'a aucun effet sur la densité de courant pour les différents potentiels (Figure III.7.c).
- ✓ Pour le temps de dépôt de la couche Ni-Fe (2, 6, 10 et 15 min), l'activité catalytique est importante pour une durée de dépôt de 15min (Figure III.7.d).
- ✓ Pour les différents potentiel de dépôt (2, 3et 6V), les couches déposées avec un faible potentiel de 2V, nous a données la meilleure activité catalytique (Figure III.7.e).
- ✓ Pour l'effet de molybdène à différentes concentrations (5, 7,5 et 10g/L) l'activité catalytique est quasiment identique pour les différentes concentrations (Figure III.7.f).

### III.1.3.2 L'activité catalytique pour le dégagement d'oxygène





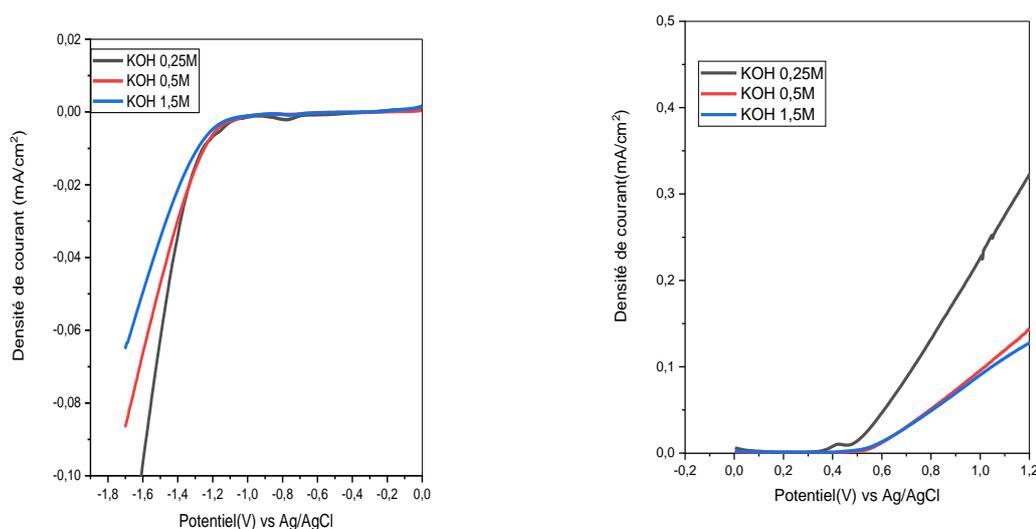
**Figure III.8:** voltamogramme à balayage linear (LSV) pour le dégagement, d'oxygène sur une électrode de graphite dans 1M d'hydroxyde de potassium pour les différentes électrodes préparées

D'après Les résultats obtenus selon les voltamogrammes (Figure III.8 (a, b, c, d, e, f)), et le tableau III.2, pour la réaction d'évolution d'oxygène (OER), on remarque que :

- ✓ Pour les différentes vitesses de balayage (5, 10, 50 et 100mV/s), l'activité catalytique est meilleure à une vitesse de 5 mV/s (Figure III.7.a).
- ✓ Pour les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  (0, 10 et 15g/L), on note que la densité de courant augmente au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  augmente dans le bain électrolytique (Figure III.7.b).
- ✓ Pour les concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$  (20, 40 et 60g/L), la meilleure activité catalytique a été obtenue à 40g/L en  $\text{Ni}^{2+}$  (Figure III.7.c).
- ✓ Pour le temps de dépôt de la couche Ni-Fe (2, 6, 10 et 15 min), la meilleure activité catalytique a été obtenue pour un temps de dépôt égal à 6 min (Figure III.7.d).
- ✓ Pour les différents potentiel de dépôt (2, 3et 6V), l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de potentiels (Figure III.7.e).
- ✓ Pour les différentes concentrations de molybdène à (5, 7,5 et 10 g/L), la meilleure activité catalytique est obtenue pour une concentration de Mo égale à 5 g/L (Figure III.7.f).

### III.1.3.3. Influence de concentration de KOH sur l'activité catalytique de l'électrode préparée Ni-Fe

L'étude de l'effet de la concentration de KOH a été réalisée avec d'alliages Ni-Fe dans les domaines de potentiels  $[0,1, -1,7V]$  pour la réaction de dégagement d'hydrogène et  $[0,1, 1,7V]$  pour la réaction de dégagement d'oxygène. Les différentes concentrations d'hydroxyde de potassium varient de 0,25 à 1,5M. Les résultats sont regroupées dans le tableau III.2 et la figure III.12.



**Figure III.9:** voltammogramme à balayage linéaire (LSV) pour le dégagement d'hydrogène (a), oxygène(b) sur une électrode de graphite dans 1M pour les différentes concentrations d'hydroxyde de potassium à  $pH=3,5$ ,  $T=22^{\circ}C$ , Vitesse de balayage= $100\text{mv/s}$ .

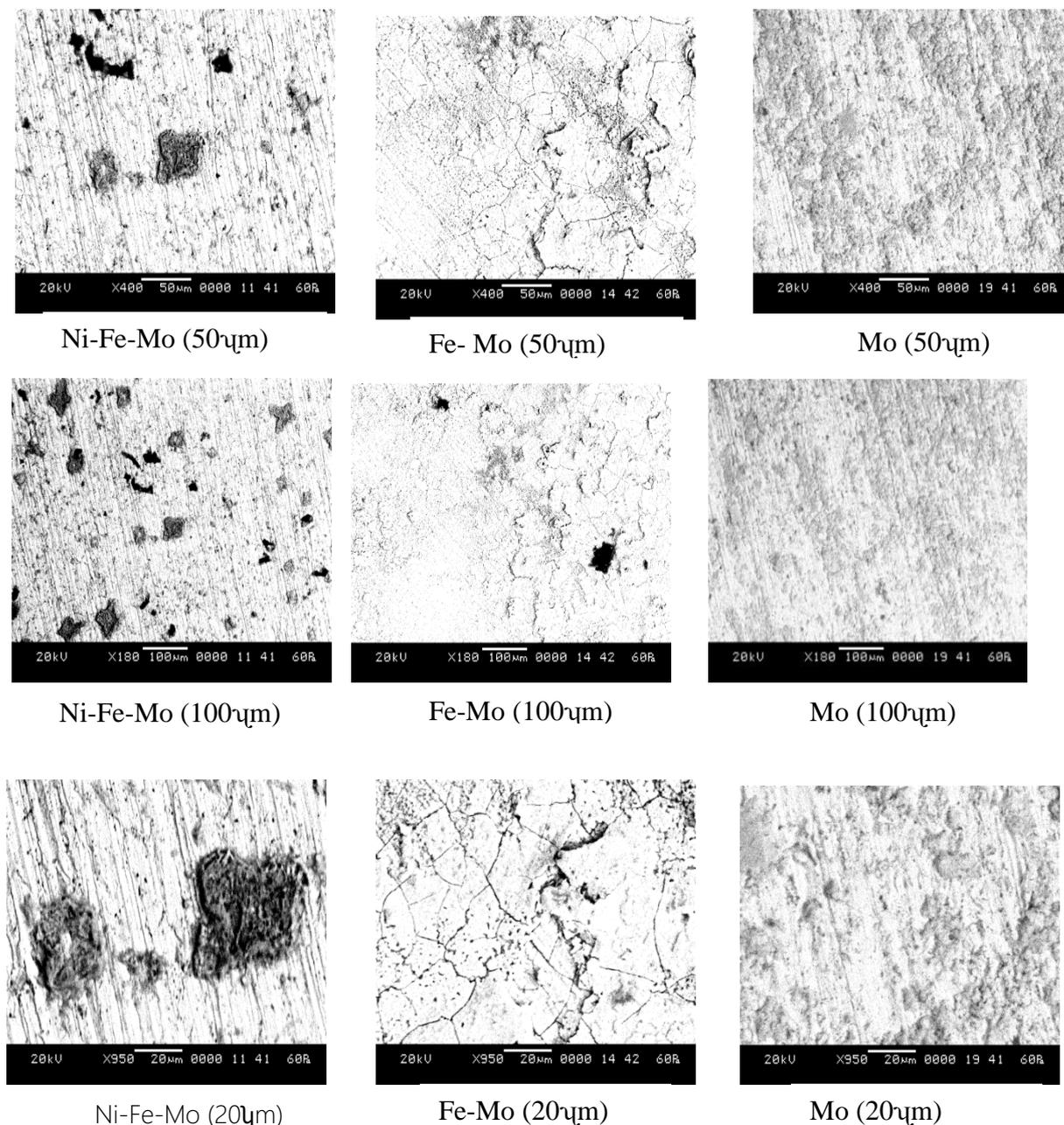
Selon le voltammogramme (Figure III.12 (a, b)) et le tableau III.2, On remarque que :

- ✓ pour un dégagement d'hydrogène à  $-100\text{mA}$ ,  $-10\text{mA}$  et d'oxygène à  $100\text{mA}$ ,  $20\text{mA}$  correspond aux potentiels:  $(-1,61, -1,26, 0,73, 0,53V)$  respectivement. L'électrode testé a une  $[KOH]=0,25M$  présente la densité de courant d'échange la plus élevée ce qu'indique que cette électrode présente la meilleure performance catalytique de dégagement d'oxygène et d'hydrogène.
- ✓ la diminution de la concentration de KOH dans l'électrolyte augment la densité de courant cela implique une augmentation de l'activité catalytique d'hydrogène.

### III.2. Etude morphologique

Les micrographies des couches minces Ni-Fe, Ni-Fe-Mo, déposées par voie électrochimique sur le substrat en cuivre dans les conditions ( $P = 2V$  et  $t = 2$  min), illustrées sur la figure III.10 à trois grossissements différents.

Les images MEB présentés dans les figures, montrent que les dépôts sont également compacts et uniformes recouvrant de manière hétérogène la surface de l'électrode (substrat de cuivre).



**Figure III.10.** Micrographies MEB (100 μm et 20 μm, 50 μm) des revêtements Fe, Fe-Mo et Ni-Fe-Mo obtenus dans les conditions:  $P = 2$  V et  $t = 2$  min.

## CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à la formation par voie électrochimique des dépôts des couches minces Ni-Fe, Ni-Fe-Mo sur un substrat de cuivre dans un électrolyte qui contient (le chlorure de nickel, le sulfate de fer, et le molybdate d'ammonium). Nous avons étudiés l'influence des paramètres à savoir : vitesse de balayage, le pH, les concentrations de l'électrolyte et l'électrolyte support sur le comportement des dépôts obtenus par la technique de la voltampérométrie cyclique en variant les potentiels dans la gamme [0,1. -1,2 V/Ag/AgCl]. Nous avons ensuite testés l'activité catalytique des électrodes préparées pour le dégagement d'hydrogène dans la gamme de potentiels [-1,7, 0 V/Ag/AgCl] et pour le dégagement d'oxygène dans la gamme [0, -1,7 V/Ag/AgCl]. Les surfaces obtenues ont été ensuite caractérisées par le MEB.

L'étude électrochimique par la Voltamétrie cyclique des couches Ni-Fe, Ni-Fe-Mo montre les résultats suivants :

- ✓ La vitesse de balayage 100mV/s indique une densité de courant importante qui est égale à  $-25\text{mA}/\text{cm}^2$  à un potentiel de  $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  appliqué.
- ✓ L'application du potentiel de  $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  dans le milieu fortement acide ( $\text{pH} = 1$ ) résulte une densité de courant importante de  $-26\text{mA}/\text{cm}^2$  ce qui indique que la réduction des ions  $\text{H}^+$  dans ce milieu est plus prononcée et l'évolution de l'hydrogène est rapide sur le substrat et par conséquent, l'activité catalytique est très remarquable.
- ✓ Pour un faible potentiel appliqué  $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , la concentration 30g/l de l'électrolyte support présente une densité de courant importante de  $-22\text{mA}/\text{cm}^2$  ce qui signifie une bonne activité électrocatalytique.
- ✓ La couche de Ni dans l'alliage Ni-Fe sans fer présente l'activité électrocatalytique la plus élevée.
- ✓ A un faible potentiel appliqué de  $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , la concentration 60g/l de nickel présente une densité de courant importante de  $-58\text{mA}/\text{cm}^2$ .
- ✓ Le bain d'alliage Ni-Fe sans présence de Mo montre une densité de courant élevée de  $27\text{mA}/\text{cm}^2$ , ainsi pour le bain Ni-Fe-Mo la concentration 10g/L en molybdène présente la densité de courant la plus élevée de  $24\text{mA}/\text{cm}^2$ .

L'étude de l'activité catalytique pour les électrodes préparées à différents paramètres montre les résultats suivants :

## Conclusion

---

- ✓ la vitesse la plus élevée de 100mV/s présente une activité catalytique élevée pour le dégagement d'hydrogène. Par contre, pour le dégagement d'oxygène, la vitesse la plus faible de 5 mV/s présente la densité la plus élevée.
- ✓ L'activité catalytique diminue avec l'augmentation des ions ferreux. Alors, qu'elle augmente avec l'augmentation des ions ferreux pour le dégagement d'oxygène.
- ✓ La variation des concentrations de Ni<sup>2+</sup> (20, 40 et 60 g/L) n'a aucun effet sur l'activité catalytique dans le dégagement d'hydrogène.
- ✓ La meilleure activité catalytique a été obtenue à la concentration de Ni<sup>2+</sup> égale à 40g/L pour le d'dégagement d'oxygène.
- ✓ Les couches déposés avec un faible potentiel de 2V, nous a données la meilleure activité catalytique en terme de dégagement d'hydrogène, tandis que, pour le dégagement d'oxygène, l'augmentation de potentiel de dépôt augmente l'activité catalytique.
- ✓ L'activité catalytique est importante pour une durée de dépôt de 15min pour le dégagement d'hydrogène et 6min pour le dégagement d'oxygène.
- ✓ La variation des concentrations de molybdène pour les couches Ni-Fe-Mo, d'une part n'affecte pas l'activité catalytique d'hydrogène et d'autre part la concentration de 5g/L montre une activité catalytique élevée pour l'oxygène.

L'électrolyte à faible concentration de KOH 0,25M offre une bonne activité catalytique dans le dégagement d'hydrogène et d'oxygène.

A la lumière des résultats obtenus dans ce travail, il serait très judicieux de compléter cette étude préliminaire sur le revêtement Ni-Fe-Mo afin d'améliorer ses performances.

Pour cela, nous suggérons quelques perspectives :

- ✓Evaluer les paramètres électrochimiques des revêtements par spectroscopie d'impédance électrochimique.
- ✓Refaire la même étude en introduisant dans le bain d'électrolyse des additifs organiques. En effet, leur présence dans le bain semble être indispensable pour obtenir des dépôts de bonne qualité.
- ✓Etudier l'influence d'autres paramètres opératoires tels que la nature du substrat, la nature de l'électrolyte support sur les propriétés
- ✓Etude Structurales, microstructurales, morphologiques des couche

## Référence

- [1] Dier A.J, Thin Film Deposition Processes, 2015, 13, 193-199
- [2] Solmaz, Deniz Karahan.B, Corrosion Behavior of Ni–Fe–Mo Deposits Obtained under Different Electrodeposition Condition, 2020,30, 1059-9495
- [3] Nasirpouri.F, Katayoon.A, Daneshvar.F, Sanaeian.M.R, Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings, 2020, 473-497
- [4] Ullal.Y, Chitharanjan.H.A, Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy, 2014, 39, 10485-10492
- [5] Z. Fekih, N. Ghellai, S. Sam, N.E. Chabanne -Sari, N. Gabouze, The iron-nickel-molybdenum (fe-in-Mo) electrodeposited alloy on n-type silicon, 10.2478/v10077-012-0002-7
- [6] Aashaadha R. Shetty, Ampar Chitharanjan Hegde , Effect of TiO<sub>2</sub> on electrocatalytic behavior of Ni-Mo alloy coating for hydrogen energy, 2018, 1, 97-105
- [7] Yan.H, Jingrui.H, Haibin.W, Lihua.L, Hongyan.L, Multiple metallic dopants in nickel nanoparticles for electrocatalytic oxygen evolution, 2023, 33, 67-73
- [8] KAMLI.k ,Elaboration et caractérisations physico- chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des Sources d'étain, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [9] BAH.i, RAHAMMIA.i, Synthèse et caractérisation des films minces de sulfure de cuivre (Cu<sub>2</sub>S) Déposées par bain chimique , Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mehidi Oum EL Boughi, 2017/2018 .
- [10] Bouhadjar.S et Zabat.M, Synthèse par bain chimique de couches minces de sulfures métalliques ; Application à la photo dégradation de l'orange II, Mémoire de Master, Université de Larbi Ben Mehidi, 2020.
- [11] TEBANI.H, Elaboration et caractérisation d'alliages Ni-Fe par électrodéposition, Mémoire de Master, Université 8 mai 1945 Guelma, 2019.

- [12] DJEBBAR.S, Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique, Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri- Constantine , 2015 .
- [13] HAFDALLAH.A, Étude du dopage des couches Minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique , Mémoire de Magister, Université Mentourai-Constantine , 2007.
- [14] KIRATI .O, 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 .
- [15] SAHLIM, Synthèse, Elaboration et Caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [16] GODON .A, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, 2010.
- [17] TAHRAOUIL, L'effet de la concentration de Cr sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Co-Cr, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [18] MALLET.J, Electrodéposition et propriétés magnétiques de nano fils d'alliage  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ , Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [19] AAIDAOU.E, L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra 2019/2020
- [20] BOUDJEHEM.H, Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en Milieu alcalin, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma ,2020.
- [21] TALBI.A, Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Ni-Fe et Ni-Fe-P élaborées par électrodéposition, Thèse De Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019

- [22] ZAOUATINE.F, Caractérisation structurale par diffraction des rayons x de nouveaux composés hybrides à base de 4-diméthylaminopyridine, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Boughi ,2015.
- [23] MOKRANI, Microstructure et caractérisation D'un acier BS2, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra juillet ,2019.
- [24] ANOUNS.I, Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats, Mémoire de magister, Université Hadj Lakhdar Batna ,2013.
- [25] REREZG.I, Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs, Mémoire de magister, Université Hadj Lakhdar De Batna, 2010.
- [26] BENDIR.S, Synthèse, Caractérisation d'un alliage à base de zinc et étude des propriétés physico-chimiques. Application en électrochimie et électronique, Thèse de Doctorat, Université Ferhate Abbas – Setif1, 2022.
- [27] BOUZIDI.B, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, 2018.
- [28] KHELLADI. R.M, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2012.
- [29] MENTAR.L, Electrodéposition et caractérisation des nanostructures de Co-Cu, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Sétif, 2009.
- [30] E.Aidaoui, L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2020).
- [31] MEKKAOUA.A, Electrodéposition et caractérisation des couches minces nanostructures à base d'oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2018.
- [32] Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591

- [33] BOUZRIBA.A, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire d'ingénieur d'état en Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba, 1997.
- [34] HARZALLAH.W, Préparation et Caractérisation de dépôts composites électrodéposés en Présence d'Inhibiteurs Organiques, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006.
- [35] Mme. Brahimi Née Ziouche Aicha, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces sur les aciers par les méthodes Non Destructives, Thèse de doctorat, Université Mhamed Bougara-Boumerdes, 2017/2018.
- [36] Azizi.F Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1- UFAS, 2018
- [37] MARMIS, Comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017
- [38] Rousselot.R.H, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [39] Elhachmi .T.G, Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie électrolytiques en Présence d'un inhibiteur de corrosion, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra, (2015)
- [40] Aidaoui.E, L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électrodéposés, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2020).
- [41] Sandy.S, Sadiq.M.J, Krishna Bhat.D, Chitharanjan Hegde.A, Electrodeposition of Ni–Mo–rGo composite electrodes for efficient hydrogen production in an alkaline medium, 2018, 42, 4661-4669
- [42] Carles Ros, Sebastian Murcia-Lopez, Xenia Garcia, Marcos Rosado, Jordi Arbiol, Jordi Llorca, and Joan R. Morante Facing seawater splitting challenges by régénération with Ni-MoFe OER/HER bifonctionnel electrocatalyst, 2021, 10,1002

- [43] BELDI. O, CHERFAOUI.L, Effet du substrat sur la dissolution d'un dépôt de CuZn élaboré par électrodéposition, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou 2018
- [44] DERBAL.S, Electrodeposition et caractérisation de couches minces Métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas- Setif1/10 / 11 /2014
- [45] WANG.J, Analytical electrochemistry, Second Edition. Wiley-VCH, 2000.
- [46] Cheurfa.A, Bellahcène. F, Electrodeposition des couches minces de ZnO: Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique, Mémoire de Master, Université A.MIRA – Bejaia, 2015-2016.
- [47] BOURENANE.A MACHEROUM.I, Contribution à l'étude de l'effet de cobalt sur le comportement électrochimique du sulfuré en présence des quelques métaux de transition, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2015/2016.
- [48] DAAMOUCHE.M, Mise au point d'une technique d'élaboration des couches Mince métallique par vois électrochimique, Thèse de Doctorat, Université El hadj Lakhdar Batna, , 2009.
- [49] SAILA.A, Etude des systèmes électrochimiques quasi-réversibles par Voltampérométrie à balayage linéaire et semi-intégration. Applications aux comportements de rhénium et dysprosium en milieux de sels fondus, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, 2010.
- [50] KETFIS, M.BEDDAR.M, Analyse des métaux lourds par absorption atomique et les méthodes électrochimiques impulsionsnelles, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf Msila, 2018/2019.
- [51][https://www.researchgate.net/figure/Linear-sweep-voltammetry-LSV-plot-of-the-highest-conducting-electrolyte-at-10-mV-s\\_fig4\\_345981133](https://www.researchgate.net/figure/Linear-sweep-voltammetry-LSV-plot-of-the-highest-conducting-electrolyte-at-10-mV-s_fig4_345981133).
- [52] Marteau.J, Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation Instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et Thermochimiques de traitement de surface, Thèse de Doctorat, Université Technologique de Compiègne Ecole Doctorale, 2013.

[53] Zalouk.Z ,Amélioration de la photoactivité des nanotube de dioxyde de titane par dépôt de nanoparticule d'argent, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2/07/2018.

[54] S. Andreaia J. Popescu, Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.

## ANNEXE

