



Faculté des Sciences
Département de Chimie



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option Catalyse

**ELECTRODEPOSITION D'ALLIAGES Zn-Ni EN MILIEU
ALCALIN ET LEUR PROPRIETE ELECTRO-CATALYTIQUE**

Par

Fatima HAFIDIA

DEVANT LE JURY

Président : Mr Abdelrani MESSALHI	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba
Rapporteur : Mr Rabah REHAMNIA	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineurs:		
Mr Rachid BENSALEM	Pr	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr Brahim TALHI	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr Abbès MIZANE	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba

Année 2010

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mon mari Adel

Mes sœurs et mes frères

Toute ma famille.

Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce

mémoire.

Remerciement

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, sous la direction de monsieur **Rabah REHAMNIA** maître de conférences. Je le remercie d'avoir accepté de diriger ce travail et je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa grande gentillesse, et pour sa grande patience à nos égards.*

*Je remercie monsieur **A. MESALHI** l'un de mes professeurs de première année post-graduation, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Ainsi pour ses aides au cours de l'année théorique surtout dans le domaine de la catalyse.*

*Je tiens à remercier vivement le docteur **B. TALHI** d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **R.BENSALEM** qui me fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury de ce mémoire.*

*Mes meilleurs remerciements s'adressent aussi à monsieur **A.MIZANE** pour m'avoir fait l'honneur d'être membre de jury de ce mémoire.*

*Un merci tout particulier à Monsieur **Y.HAMLAOUI** pour son aide et ses conseils judicieux ainsi pour sa grande disponibilité.*

*Mes meilleurs remerciements s'adressent à monsieur **M.IBRIR** pour son aide.*

Je tiens à remercier également amis, de leur soutien et leur patience. Grand merci surtout pour Fatima pour ça disponibilité et ça grande patience ; Nesma, Sameh, Lakhder, Sihem, Amel, Nadia, pour ses aides et autres.

Une dernière pensée à mes parents et à toute ma famille et les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens.

ملخص

هذا العمل يدرس معالجة السطوح بطريقة الترسيب الكهروكيميائي لسبائك Zn-Ni من محلول قاعدي, إضافة إلى دراسة خصائصها التحفيزية, نذكر على سبيل المثال الإرجاع الكهروكيميائي لايونات NO_3^- .

لقد تمت دراسة الكماشات الاتية : جلوكونات الصوديوم ، حمض الليمون و EDTA لايونات النيكل لجمع معلومات حول نمط تأثيرها بهدف الحصول على محلول قاعدي أساسه هيدروكسيد الصوديوم NaOH لترسيب سبائك Zn-Ni من خلال محلول مكون من : 0.16 mol/l أكسيد الزنك ZnO ، 3.75 mol/l هيدروكسيد الصوديوم NaOH ، $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ NiSO_4 ، $3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، $6\text{H}_2\text{O}$ من احد الكماشات باستعمال تيار مهبطي $i_c = 1 - 2 \text{ A/dm}^2$.

دراسة الكهروترسيب لسبائك Zn-Ni تمت بواسطة التقنيات الكهروكيميائية : سيكلينك الفولتامترية ، الكرونوبوتونسيومتريية، ALSV ، الممانعة الكهروكيميائية.

القياسات الكهروكيميائية والتحليل DRX مكنت من الحصول على كهربية قاعدي أساسه حمض الليمون ، غير سام، ثابت للحصول على سبائك Zn-Ni ذات مرفولوجية جيدة.

سبائك Zn-Ni الموجهة خاصة للانقاص من ظاهرة التآكل وإنتاج الهيدروجين. حسب نتائجنا

يمكن استعمالها أيضا كمحفزات لإرجاع ايونات NO_3^- .

الكلمات الرئيسية : الكهروترسيب، الكماشات، سبائك Zn-Ni، الممانعة الكهروكيميائية، الكرونوبوتونسيومتري ، ALSV ، DRX.

Résumé

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une recherche portant sur l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et de l'étude de leur propriété électro-catalytique vis-à-vis de l'électroréduction des ions nitrates. Nous avons proposés d'étudier les complexants suivants : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium, pour obtenir des données concernant leur mode d'action afin d'élaborer un électrolyte alcalin à base de NaOH pour l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni. Ces alliages sont obtenus à partir d'électrolytes alcalins libres de cyanure, de composition suivante : 0.16 mol/l ZnO; 3.75 mol/l NaOH; 1.7×10^{-2} mol/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $3.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l du complexant : (EDTA ou acide citrique ou gluconate de sodium) à $i_c = 1.0\text{-}2.0 \text{ A/dm}^2$. Le processus d'électrocristallisation de l'alliage Zn-Ni est étudié par les techniques électrochimiques : voltamétrie cyclique, chrono-potentiométrie, ALSV, impédance électrochimique. Les mesures électrochimiques et la caractérisation DRX ont permis de proposer un électrolyte alcalin à base d'acide citrique, non toxique et suffisamment stable pour obtenir des dépôts de Zn-Ni de meilleure qualité.

L'alliage Zn-Ni destiné essentiellement à la lutte contre la corrosion et à la production d'hydrogène, manifeste, aussi, un pouvoir électrocatalyseur pour l'électroréduction des ions nitrates.

Mot-clés: Electrodéposition, Alliages Zn-Ni, complexant, ALSV, chrono-potentiométrie, impédance électrochimique, DRX.

Abstract

This work is completed within the framework of a research relating to the electrodeposition of alloys Zn-Ni in alkaline medium and the study of their electro-catalytic property screw the electroreduction of the ions nitrates.

We proposed to study the following ligands: EDTA, citric acid, sodium gluconate, to obtain data concerning their mode of action in order to work out an alkaline electrolyte containing NaOH for the electrodeposition of Zn-Ni alloy. These alloys are obtained from free alkaline cyanide electrolyte contained $0.16 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnO}$; $3.75 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$; $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; and one of the following ligand :(citric acid or EDTA or sodium gluconate) at concentration of $3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ and $i_c = 1.0\text{-}2.0 \text{ A/dm}^2$. The process of electrocrystallization of alloy Zn-Ni is studied by electrochemical techniques: cyclic voltammetry, chronopotentiometry, ALSV, electrochemical impedance.

Electrochemical measurements and DRX characterization made it possible to propose an alkaline electrolyte based on citric acid nontoxic and sufficiently stable to obtain Zn-Ni deposits of better quality.

The alloy Zn-Ni intended primarily for the fight against corrosion and the hydrogen production, may be, also, used as an electrocatalysor for nitrates. electroreduction .

Keywords: Electrodeposition, Zn-Ni Alloys, ligand, ALSV, chronopotentiometry, electrochemical impedance, DRX.

INTRODUCTION GENERALE	i
-----------------------------	---

Chapitre I : Aspects théoriques et définitions

Partie 1 : cinétique électrochimique

1. Théorie de transfert de charge	1
1.1. La réaction de dégagement d'hydrogène.....	3
1.2. La réaction de dégagement d'oxygène.....	6

Partie 2 : la codéposition électrochimique

2. Principes du dépôt électrolytiques.....	10
2.1 L'électrocristallisation	10
2.1.1. La nucléation.....	11
2.1.2 La croissance cristalline.....	11
2.2 La codéposition.....	12
2.2.1 Principe de la codéposition.....	12
2.2.2 Différents types de codéposition.....	14
2.2.2.1 Codéposition régulière.....	14
2.2.2.2 Codéposition irréguliè.....	15
2.2.2.3 Codéposition à l'équilibre.....	15
2.2.2.4 Codéposition anormale.....	15
2.2.2.5 Codéposition induite.....	15
2.3 Influence des différents facteurs sur la codéposition.....	15
2.3.1 Nature du métal à déposé.....	15
2.3.2 Nature du substrat.....	16
2.3.3 Composition d'électrolyte.....	16
2.3.4 pH de la solution.....	18
2.3.5 Température.....	19
2.3.6 Agitation.....	19
2.3.7 Densité de courant.....	20
2.3.8 Additifs organiques.....	20
2.3.8.1 Brillanteurs.....	21

2.3.8.2 Tensio-actifs.....	21
2.3.8.3 Nivelant.....	22
2.3.8.4 Sels conducteurs.....	22
2.3.8.5 Complexants.....	22
2.3.8.5.1 Définition d'un complexe métallique.....	22

Partie 3 : l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni

3. La Codéposition de Zn-Ni	24
3.1. Phénomène du courant de transition	25
3.2 Hypothèses sur la codéposition anormale.....	26
3.3 Types de bains étudiés.....	29
3.4 Paramètres influents sur la morphologie du dépôt.....	30
3.5 Les différentes phases cristallographiques de Zn-Ni.....	33

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

Introduction	35
II.1 Dispositifs expérimentaux	35
II.1.1 Produits chimiques	35
II.1.2 Cellule électrochimique et électrolyte.....	35
II.1.2.1 Cellule électrochimique.....	35
II.1.2.2 Préparation des échantillons.....	36
II.1.2.3 Electrolytes.....	37
II.1.2.4 Electrodes.....	37
II.1.2.4.1 Anodes.....	37
II.1.2.4.2 Cathode.....	38
II.1.2.5 Dispositif d'électrodéposition.....	38
II.2. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts.....	39
II.2.1. La voltamétrie cyclique.....	39
II.2.1.1. Aspect théorique	39
II.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics.....	40
II.2.1.3. Critères de discrimination entre les différents systèmeset	

III.II.1 voltamétrie cyclique.....	76
III.II.2 chrono-potentiométrie.....	77
III-II-3 Les courbes ALSV.....	78
III.II.4 Courbes d'impédance électrochimique	79
III.3.5 Caractérisation des dépôts.....	82
III.3.5.1 DRX.....	82
III.III <i>Propriété catalytique de l'alliage Zn-Ni</i>	84
Conclusion générale	i
Références bibliographiques	ii

***LISTE DES FIGURES
ET DES TABLEAUX***

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre	Page
Fig. I-1	Processus de croissance cristalline lors du dépôt métallique [24].	4
Fig. I-2	Courbes de polarisation cathodique pour trois électrolytes : A, électrolyte contenant le cation du métal le moins noble; B, électrolyte contenant le cation noble; G, l'électrolyte contenant les deux cations.	8
Fig. I-3	Variation de la quantité de nickel et du rendement de courant avec le potentiel pour des co-dépôts Zn-Ni [44].	11
Fig. I-4	Courbe de réponse de stripping potentiodynamique d'un alliage Zn-Ni [104].	14
Fig. II-1	Cellule électrochimique à trois électrodes.	36
Fig. II-2	Dispositif d'électrodéposition.	39
Fig. II-3	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	40
Fig. II-4	Circuit équivalent d'un système électrochimique.	43
Fig. II-5	Définition des angles dans le montage de Bragg- Brentano	44
Fig. II.6	Mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ de déviation	45
Fig. III-1	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 12.66 EDTA, à différentes vitesses de balayage.	47
Fig. III-2	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA, à différentes vitesses de balayage.	48
Fig. III-3	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA, à $v=10\text{mV/s}$.	49
Fig. III-4	Courbes de polarisation cathodique de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA à différentes vitesses de balayage.	50

Fig. III-5	Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni.	51
Fig. III-6	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 l'EDTA ; 150 NaOH, 13 ZnO, 12.66 EDTA ; 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA ; à v=10mV/s.	52
Fig. III-7	Courbes E(t) d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA.	53
Fig. III-8	Chrono-potentiométrie à courant anodique : 2A/dm ² pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique i _c =2A/dm ² pendant différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA.	54
Fig. III-9	ALSV à courant contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chrono-potentiométrie à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA.	55
Fig. III-10	ALSV à potentiel contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chrono-potentiométrie déposé pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 12.66 EDTA, à v=10mV/s.	55
Fig. III-11	Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans l'électrolyte alcalin à base d'EDTA, à différentes concentrations d'une fréquence allant de 100KHz à 5mHz	56
Fig. III-12	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.	59
Fig. III-13	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.	60
Fig. III-14	Voltamogramme de l'électrode d'acier obtenu dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.	60
Fig. III-15	Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.	61
Fig. III-16	Voltamogrammes de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique; 150 NaOH, 13 ZnO, 7.14 acide citrique; 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique à v=10mV/s.	62

Fig. III-17	Courbes E(t) d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique.	63
Fig. III-18	Chrono-potentiométrie à courant anodique : 2A/dm ² pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique $i_c = 2A/dm^2$ pendant différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique.	64
Fig. III-19	ALSV à courant contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chrono-potentiométrie à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14 acide citrique.	65
Fig. III-20	ALSV à potentiel contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chrono-potentiométrie déposé pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.14acide citrique, à v=10mV/s.	65
Fig. III-21	Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans l'électrolyte à base de l'acide citrique à une fréquence allant de 100KHz à 5mHz à différentes concentrations	68
Fig. III-22	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 7.41 gluconate de sodium, à différentes vitesses de balayage.	68
Fig. III-23	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 du gluconate de sodium, à différentes vitesses de balayage.	67
Fig. III-24	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium à différentes vitesses de balayage.	69
Fig. III-25	Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium à différentes vitesses de balayage.	70
Fig. III-26	Voltamogramme de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l): 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium ; 150 NaOH, 13 ZnO, 7.41 gluconate de sodium ; 150 NaOH, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium, à v=10mV/s.	71
Fig. III-27	Courbes E-t d'électrode d'acier à différents densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium.	72
Fig. III-28	Chrono-potentiométrie à courant anodique : 2A/dm ² pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique $i_c = 2A/dm^2$ à différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium.	73
Fig. III-29	ALSV de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium, v=10mV/s.	74

Fig. III-30	ALSV de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu à différents potentiels pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ , 7.41 gluconate de sodium, à v=10mV/s.	73
Fig. III-31	Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans : l'électrolyte à base du complexant gluconate de sodium à une fréquence allant de 100KHz à 5mHz à différentes concentrations.	75
Fig. III-32	Courbes cathodiques de polarisation en régime potentiodynamique en fonction de la nature du complexant de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO ₄ ; 3.4.10 ⁻² mol/l du complexant ; à v=10mV/s.	76
Fig. III-33	Courbes E-t d'acier à i=2A/dm ² dans les différents électrolytes à base des complexants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium Pendant t=600s.	76
Fig. III-34	Chronopotentiométrie à courant anodique : i _a = 2A/dm ² pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique : i _c = 2A/dm ² pendant 2000s d'électrolyse dans les différents électrolytes à base des complexants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium.	78
Fig. III-35	Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium ; d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 5mHz.	79
Fig. III-36	Diagramme d'impédance dans le plan Bode, de l'électrode d'acier dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium.	80
Fig. III-37	Circuit équivalent d'électrolyte à base de l'EDTA et l'acide citrique.	81
Fig. III-38	Circuit équivalent d'électrolyte à base du gluconate de sodium.	81
Fig. III-39	Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base de : l'EDTA à i=2A/dm ² .	83
Fig. III-40	Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base de l'acide citrique à i=2A/dm ² .	83
Fig. III-41	Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base du gluconate de sodium à i=2A/dm ² .	84

Fig. III-42	Voltamogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur l'alliage Zn-Ni à $v=10\text{mV/s}$.	85
Fig. III-43	Voltamogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur acier $v=10\text{mV/s}$.	86
Fig. III-44	Voltamogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur l'alliage Zn-Ni, acier ordinaire à $v=10\text{mV/s}$.	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre	Page
Tableau 1	composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni	46
Tableau 2	Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant EDTA	46
Tableau 3	Concentration de l'EDTA (g/l)	57
Tableau 4	composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni	57
Tableau 5	Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant acide citrique :	58
Tableau 6	concentration de l'acide citrique (g/l)	66
Tableau 7	composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni	67
Tableau 8	Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant gluconate de sodium.	67

Tableau 9	concentration du gluconate de sodium.	75
Tableau 10	Valeurs des paramètres électrochimiques de l'électrode d'acier dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium.	80

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Depuis des années, la corrosion ne cesse de causer de grands dégâts que ce soit sur le plant matériel ou économique. Elle affecte, généralement, les constructions métalliques. Il est bien connu que les alliages de zinc assurent la protection de l'acier contre la corrosion. Les alliages Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Fe étant les plus utilisés.

Les d'alliages Zn-Ni ont attiré beaucoup d'attention pour leur résistance à la corrosion. Pour une certaine composition de nickel dans l'alliage Zn-Ni (12-14 %at), l'électrodéposition de Zn-Ni peut avoir une qualité améliorée de cinq à six fois comparativement à celle du zinc déposé seul [1,2].

Ces alliages sont surtout utilisés comme revêtements protecteurs dans l'industrie de l'automobile et pour les contacts électriques dans le domaine de l'électronique. Leurs propriétés anticorrosives dépendent, essentiellement, de leur teneur en nickel et leur structure cristallographique.

Les compositions des bains alcalins commerciaux sont à base de cyanure. Cependant, ces électrolytes sont cancérigènes, corrosives et toxiques. La teneur en nickel dans les alliages Zn-Ni électro déposé à partir des électrolytes acides, est plus sensible à la variation de densité de courant. Pour cette raison, Ces alliages sont pratiquement employés pour les pièces de forme simple et leur application industrielle est très limitée. En revanche, les bains alcalins non cyanurés se caractérisent par une préparation chimique simple, une stabilité électrochimique importante et permettent une bonne répartition du dépôt.

En outre, les électrolytes alcalins du zinc-nickel ont plusieurs avantages par rapport aux électrolytes acides : moins de corrosion d'équipement et un coût moindre de réactifs [3]. Cependant, ces bains ont un faible rendement cathodique qui ne peut être élevé que par l'addition des complexants et de brillanters.

Pour toutes ces raisons, nous nous proposons d'étudier les complexants suivants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium pour obtenir des données concernant leur mode d'action afin d'élaborer un électrolyte alcalin à base de NaOH

pour l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni. Nous projetons, aussi d'évaluer la propriété électrocatalytique des alliages Zn-Ni vis-à-vis de l'électroréduction des ions nitrates.

Ce travail est présenté en trois chapitres:

- ✓ Le premier est consacré à la synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et leurs alliages.
- ✓ Le deuxième chapitre comporte les méthodes et les différentes techniques utilisées pour la réalisation de ce travail.
- ✓ Les résultats et leurs discussions sont présentés dans le troisième chapitre.
- ✓ Enfin, une conclusion résumant les résultats obtenus et les recommandations nécessaires.

Chapitre 1

Aspects théoriques et définitions

Partie 1 : Cinétique électrochimique

1. Théorie de transfert de charge

Soit le processus général, $O + ne^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$ ou

$$K_f = k^0 e^{-anf(E-E^*)} \quad (I.1)$$

$$K_b = k^0 e^{(1-a)nf(E-E^*)} \quad (I.2)$$

Où k_f est la vitesse de la réaction directe et k_b est la vitesse de la réaction inverse. Le courant total est donné par la relation suivante :

$$I = i_c - i_a = nFA [k_f C_0(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad (I.3)$$

Où n représente le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, $C_0(0, t)$ la concentration de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode au temps t et A est la surface de l'électrode. En insérant les équations (I.1) et (I.2) dans l'équation de courant, on obtient la relation courant-potentielle complète :

$$i = nFAk^0 [C_0(0,t)e^{-anf(E-E^*)} - C_R(0,t)e^{(1-a)nf(E-E^*)}] \quad (I.4)$$

À l'équilibre, le courant net est nul et l'électrode se placera à un potentiel décrit par les concentrations des espèces O et R au sein de la solution (C_0^* et C_R^*) tel que prévu par l'équation de Nernst, On aura donc.

$$nFAk^0 C_0(0, t)e^{-anf(E_{eq}-E^*)} = nFAk^0 C_R(0,t) e^{(1-a)nf(E_{eq}-E^*)} \quad (I.5)$$

Lorsque les conditions d'équilibre s'appliquent, les concentrations de O et R au sein de la solution sont les mêmes qu'à la surface de l'électrode. Par conséquent,

$$e^{nf(E_{eq}-E^*)} = C_0^* / C_R^* \quad (I.6)$$

Qui est simplement la forme exponentielle de l'équation de Nernst.

Le courant net est nul à l'équilibre mais on peut définir comme le courant d'échange, i_0 , la composante qui est égale au courant cathodique ou au courant anodique, soit

$$i_0 = nFAk^0 C_0^* e^{-anf(E_{eq} - E^*)} = nFAk^0 C_R^* e^{(1-\alpha)nf E_{eq} - E^*} \quad (I.7)$$

Si on élève à la puissance $-\alpha$ les deux côtés de l'équation (I.6) et qu'on remplace dans l'équation (I.7) on obtient

$$i_0 = nFAk^0 C_0^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (I.8)$$

et la densité de courant d'échange est donnée par $j_0 = i_0 / A$.

En introduisant le rapport i/i_0 , on élimine la constante de vitesse standard et le potentiel standard qu'on remplace par la surtension, $\eta = E - E_{eq}$ qui est une mesure de la déviation du système par rapport à l'équilibre. On obtient la relation courant surtension suivante :

$$i = i_0 \cdot \left\{ \frac{C_0(0,t)}{C_0^*} e^{-\alpha nf \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) nf \eta} \right\} \quad (I.9)$$

Cette relation décrit les composantes cathodique et anodique du courant à chaque potentiel.

Si la solution est bien agitée et les courants sont maintenus si faibles ($i < 0,1 i_{limite}$) que les concentrations à la surface sont semblables à celles au sein de la solution, on peut négliger les effets du transfert de masse. On obtient alors l'équation de Butler – Volmer [4, 5]:

$$i = i_0 [e^{\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (I.10)$$

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

$$i = i_0 (-nf \eta) \quad (I.11)$$

Qui montre que le courant net est une fonction linéaire de la surtension dans un petit domaine de potentiel près de l'équilibre. La résistance de transfert de charge, R_{tc} est définie comme.

$$R_{tc} = -\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (I.12)$$

Et permet d'évaluer la facilité d'une réaction, à forte surtension, un des deux termes du facteur exponentiel de l'équation (I.10) devient négligeable lorsque :

$\exp[-\alpha n f \eta] \gg \exp[(1-\alpha) n f \eta]$. Donc l'équation de Butler-Volmer devient :

$$i = i_0 e^{-n f \eta} \quad (\text{I.13})$$

Ou

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i = a + b \log i \quad (\text{I.14})$$

Qui est connu comme étant la relation de Tafel [6]. Les paramètres b et j_0 ($=i_0/A$) sont utilisés pour comparer les performances électro catalytiques des électrodes. En général, une électrode performante aura une pente faible et un j_0 élevé. Il est aussi courant de rapporter la surtension à une densité de courant de 250 mA cm^{-2} , η_{250} qui permet une comparaison de l'activité plus valable que celle basée sur les valeurs de la pente.

Cette forme de la relation de Tafel est valide quand la réaction inverse (processus anodique) contribue à moins de 5 % du courant total, soit aux surtensions fortes où

$$\frac{e^{(1-\alpha)n f \eta}}{e^{-n f \eta}} = e^{n f \eta} \leq 0,05 \quad (\text{I.15})$$

Qui implique, à 25°C , que $|\eta| > \frac{0,077}{nV}$. Lorsque la réaction inverse ne peut pas être négligée, on peut réarranger l'équation de Bulter-Volmer (I.10) sous une forme qui permet de linéariser cette relation [7] :

$$\log \frac{i}{1 - e^{n f \eta}} = \log i_0 - \frac{nF}{2,3 RT} \eta \quad (\text{I.16})$$

1.1 La réaction de dégagement d'hydrogène:

Il est bien établi que la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) en milieu alcalin implique les trois étapes suivantes [8.16] :

1) l'adsorption électrochimique d'hydrogène qui est la réaction de Volmer.



Est suivie d'une ou des deux étapes de désorption, soit

2) la désorption électrochimique que est la réaction de Heyrovsky



et

3) la désorption chimique qui est connue comme étant la réaction de Tafel



Où M représente le métal à la surface d'une électrode et MH_{ads} représente l'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

La vitesse de la réaction de Volmer peut être représentée par la relation suivante, en supposant que l'isotherme de Langmuir s'applique :

$$v_i = k_1^0 \alpha_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta) e^{-\beta_1 f (E - E_1^0)} - k_{-1}^0 \alpha_{\text{OH}^-} \theta e^{(1-\beta_1) f (E - E_1^0)} \quad (\text{I.20})$$

Où k_1^0 est la constante de vitesse standard, θ est la surface recouverte par l'hydrogène adsorbé, β est le coefficient de symétrie, E_1^0 est le potentiel standard, α_{OH^-} est l'activité de l'ion OH^- et $f = F/RT$. Au potentiel d'équilibre, E_{eq} , $v_1 = 0$ ce qui conduit à :

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta_0) e^{-\beta_1 f (E_{\text{eq}} - E_1^0)} = \alpha_{\text{OH}^-} \theta_0 e^{(1-\beta_1) f (E_{\text{eq}} - E_1^0)} \quad (\text{I.21})$$

Où θ_0 est le taux de recouvrement de la surface au potentiel d'équilibre.

En regroupant les termes semblables, on obtient

$$\frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta_0)}{\alpha_{\text{OH}^-} \theta_0} = e^{f (E_{\text{eq}} - E_1^0)} \quad (\text{I.22})$$

En incorporant l'équation (I.22) dans l'équation (I.20), on obtient

$$v_1 = k_1 (1 - \theta) e^{-\beta f \eta} - k_{-1} \theta e^{(1-\beta_1) f \eta} \quad (\text{I.23})$$

Où $\eta = E - E_{\text{eq}}$

$$k_1 = k_1^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_1} \alpha_{OH^-}^{\beta_1} \left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0} \right)^{\beta_1} \quad (I.24)$$

et

$$k_1 = k_1^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_1} \alpha_{OH^-}^{\beta_1} \left(\frac{1-\theta_0}{\theta_0} \right)^{1-\beta_1} \quad (I.25)$$

La vitesse de la réaction de Heyrovsky peut être écrite sous la forme :

$$v_2 = k_2^0 \alpha_{H_2O} \theta e^{-\beta_2 f(E - E_2^0)} - k_2^0 \alpha_{OH^-} P_{H_2} (1 - \theta) e^{(1-\beta_2) f(E - E_2^*)} \quad (I.26)$$

Qui, après l'application des équations similaires aux relations (I.21) et (I.22), donne

$$v_2 = k_2 \theta e^{-\beta_2 f \eta} - k_{-2} (1 - \theta) e^{(1-\beta_2) f \eta} \quad (I.27)$$

Où

$$k_2 = k_2^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_2} \alpha_{OH^-}^{\beta_2} \left(\frac{1-\theta_0}{\theta_0} \right)^{\beta_2} \quad (I.28)$$

et

$$k_{-2} = k_2^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_2} \alpha_{OH^-}^{\beta_2} P_{H_2}^{\beta_2} \left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0} \right)^{1-\beta_2} \quad (I.29)$$

Pour l'équation de Tafel, l'expression de la vitesse est donnée par

$$v_3 = k_3 \theta^2 - k_{-3} (1 - \theta)^2 \quad (I.30)$$

Où :

$$k_{-3} = k_3^0 P_{H_2} \quad (I.31)$$

Seulement les étapes de Volmer (équation (I.17)) et de Heyrovsky (équation (I.18)) impliquent un transfert d'électrons, ce qui fait que le courant total est donné par la relation

$$i_f = Fr_0 = F (v_1 + v_2) \quad (I.32)$$

Dans les conditions d'état stationnaire, les vitesses d'adsorption et de désorption sont les mêmes, donc :

$$r_1 = v_1 - v_2 - 2v_3 = 0 \quad (\text{I.33})$$

Cette dernière relation amène la condition suivante :

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{k_1^2 k_3}{k_{-1}^2 k_{-3}} = 1 \quad (\text{I.34})$$

Il faut déterminer au moins quatre constantes de vitesse (k_1, k_{-1}, k_2, k_3) et deux coefficients de transfert de charge (β_1, β_2) pour résoudre la cinétique du processus.

La variation du taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé en fonction du temps est exprimée par

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{F}{\sigma_1} (v_1 - v_2 - 2v_3) \quad (\text{I.35})$$

Où :

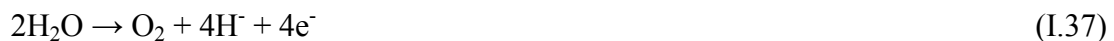
σ_1 est la charge nécessaire pour obtenir une monocouche complète d'espèce adsorbée. Il est possible de calculer le taux de recouvrement en utilisant les constantes de vitesse dans la relation suivante :

$$\theta = \frac{\overline{k_1 + k_{-2}}}{\overline{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}} \quad (\text{I.36})$$

Où $\overline{k_1} = k_1 e^{-\beta_1 f \eta}$ et $\overline{k_{-1}} = k_{-1} e^{(1-\beta_1) f \eta}$. Il n'est pas possible de déterminer θ directement par des méthodes électrochimiques. Les calculs du taux de recouvrement conduisent souvent à de larges erreurs [14]

1.2 La réaction de dégagement d'oxygène :

La réaction globale de production d'oxygène en milieu acide est la suivante [17,18]



Et en milieu alcalin :



La réaction anodique de dégagement d'oxygène peut se produire à des surtensions assez élevées et ce pour la plupart des matériaux d'électrode. Les caractéristiques suivantes s'appliquent à la RDO :

- 1) La réaction de dégagement d'oxygène peut se produire à partir d' OH^- ou de H_2O .
- 2) En solution acide, la RDO se produit dans un domaine de potentiel dans lequel pratiquement aucun matériau ne résiste à la corrosion et même cette résistance est associée à une forte passivation. En milieu alcalin, la situation est un peu plus favorable surtout que la majorité des oxydes de métaux sont insolubles dans ce milieu.
- 3) L'interprétation des mécanismes est souvent très difficile dû aux changements de la surface du catalyseur le mécanisme de la RDO sur une surface recouverte d'oxydes est différent du point de vue mécanistique et cinétique de celui se produisant sur la surface réduite qui est accessible seulement dans la direction cathodique
- 4) Un grand nombre de produits intermédiaires tels le H_2O_2 ou l'espèce ionisée HO_2^- , sont possibles. Donc plusieurs mécanismes et plusieurs étapes déterminantes peuvent être proposés. Quelques-uns des produits intermédiaires peuvent être assez stables dans certains milieux pour être les produits finaux de la réaction.
- 5) La RDO est fortement affectée par les impuretés de substances oxydables tels les composés organiques, l'hydrogène et le peroxyde d'hydrogène.

Les caractéristiques spécifiques au transfert des électrons aux interfaces métal-oxyde et oxyde-électrolyte ne sont pas très bien comprises, principalement lorsque les oxydes sont partiellement hydratés et modifiés par le champ électrique. Il est très important d'un point de vue mécanistique de savoir si les atomes d'oxygène constituant la couche d'oxyde sur le métal participent à la RDO.

Les différents auteurs ne s'entendent donc pas sur le mécanisme de la RDO. Une multitude de mécanismes sont proposés en tenant compte de la présence d'oxydes à la surface, de la production d'intermédiaires tels le peroxyde ou diverses espèces radicalaires ou ioniques, de l'influence du métal, et ce pour expliquer les valeurs de la pente de Tafel obtenues.

Deux mécanismes principaux sont souvent proposés [19, 8, 10, 12, 20, 21] :



Où l'étape intermédiaire peut être remplacée par



Où S représente le substrat qui peut être le métal ou un oxyde. Lorsque l'étape limitante est celle de l'adsorption de OH à la surface du métal, la pente de Tafel est de $2,3 * 2RT/F$ (120 mV déc⁻¹). Si on utilise l'isotherme de Langmuir. Si l'étape déterminante est celle de l'enlèvement d'un hydrogène (équation (I.40)) la pente est de $2,3 * RT/3F$ (20 mV déc⁻¹). Lorsque la désorption chimique est l'étape limitante (équation (41)), la pente est de $2,3 RT/4F$ (15 mV déc⁻¹) à faible taux de recouvrement ($\theta \rightarrow 0$) et infinie à fort taux de recouvrement ($\theta \rightarrow 1$). Si l'étape déterminante est celle de l'équation (I.42), la pente est de $2,3 RT/2F$ (30 mV déc⁻¹) lorsque $\theta \rightarrow 0$ et infinie lorsque $\theta \rightarrow 1$.

Pour la RDO sur certains oxydes de métaux, un autre mécanisme est proposé, soit [19, 17, 10, 21]:

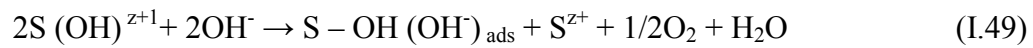


Qui supporte les observations faites pour une pente de $2,3 RT/F$ (60 mV déc⁻¹) à faibles densité de courant et une pente de $2,3 * 2RT/F$ (120 mV déc⁻¹) à plus fortes densités de courant.

Dans le cas des oxydes RuO₂, IrO₂ et PdO₂, dont la pente observée est d'environ 40 – 50 mV déc⁻¹, le mécanisme généralement accepté est le suivant [16, 22, 10], où S représente le métal dans l'oxyde :



Suivi probablement par:



Qui indique un changement de S^{z-} à S^{z+1} dans l'état d'oxydation des sites catalytiques.

Partie 2 : La codéposition électrochimique

2. Principes du dépôt électrolytique

Après avoir rappelé les grands principes de l'électrochimie, nous développons dans ce paragraphe quelques aspects fondamentaux des dépôts électrolytiques. Une réaction électrochimique comprend différentes étapes. En plus du transport de masse et du transport de charge, lors d'un processus d'électrodéposition, il faut considérer l'intégration au réseau cristallin de l'ion, sa déshydratation et sa fixation sur un centre actif. Un certain nombre de ces atomes constitue un germe de cristallisation sans aucune structure et finalement, à partir de ces germes, l'édifice cristallin s'élabore. Au cours d'électrolyse, les atomes peuvent constituer un édifice architectural existant ou se décharger dans des positions indépendantes de tout arrangement cristallin et ainsi donner naissance à de nouveaux cristaux. Ce sont les phénomènes d'électro cristallisation, phénomènes complexes qui contrôlent le plus souvent la cinétique des processus de dépôt électrochimique des métaux.

2.1 L'électrocristallisation

Dans le cas des réactions électrochimiques $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$, on peut considérer que le processus est dû au transfert des cations métalliques M^{n+} de l'électrolyte à la surface de l'électrode où ils viennent se décharger (par arrivée de ne^- à l'électrode) en se déposant. Il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve, lors d'une réduction, situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se forme pas d'atomes. D'après Lacourcelle [23] le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode/ électrolyte peut être schématisé par:



Cet état intermédiaire $M^{n'+}_{ad}$ est désigné sous le terme "adion" par abréviation de "ion adsorbé", ou "adatome" pour un atome adsorbé. Lorsque le métal se dépose à l'état solide, cet adatome ou adion doit s'intégrer dans un système cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode selon une structure définie.

L'intégration au réseau cristallin fait donc intervenir deux phénomènes fondamentaux:

2.1.1 La nucléation

De nouveaux cristaux sont formés, à partir de "germes" produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants. Les germes cristallins qui permettent la formation de nouvelles couches cristallines apparaissent à partir d'adatoms ou d'adions qui ne diffusent pas vers une couche en croissance. Les petits germes étant défavorisés énergétiquement par rapport aux cristallites, la vitesse de nucléation augmente avec la surtension. Ainsi, l'application de surtensions élevées sur des systèmes lents avec de fortes densités de courant donne lieu à des dépôts à grains fins.

2.1.2 La croissance cristalline

Les cristaux existant grossissent par addition de nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis qui prolongent le cristal initial. Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Le mode de croissance cristalline généralement admis est représenté sur la **Fig. I.1**.

Il s'effectue par incorporation des adatoms ou adions M^{n+}_{ad} dans les angles ou dans les bordures de couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle) plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Cependant, la croissance devrait s'arrêter dès que la couche a recouvert la totalité de la surface de l'électrode. En fait des dislocations se propagent en spirale en faisant progresser la surface du revêtement vers la solution à la manière d'une vis. Dans le phénomène de croissance cristalline, le processus électrochimique de réduction avec dépôt métallique cristallisé se décompose alors en deux étapes élémentaires :

- ✓ L'étape de transfert de charge avec formation d'adion
- ✓ L'étape de diffusion superficielle des adatoms qui s'intègrent dans les sites d'une couche cristalline en croissance: $M_{ad} \rightarrow M_{cristal}$.

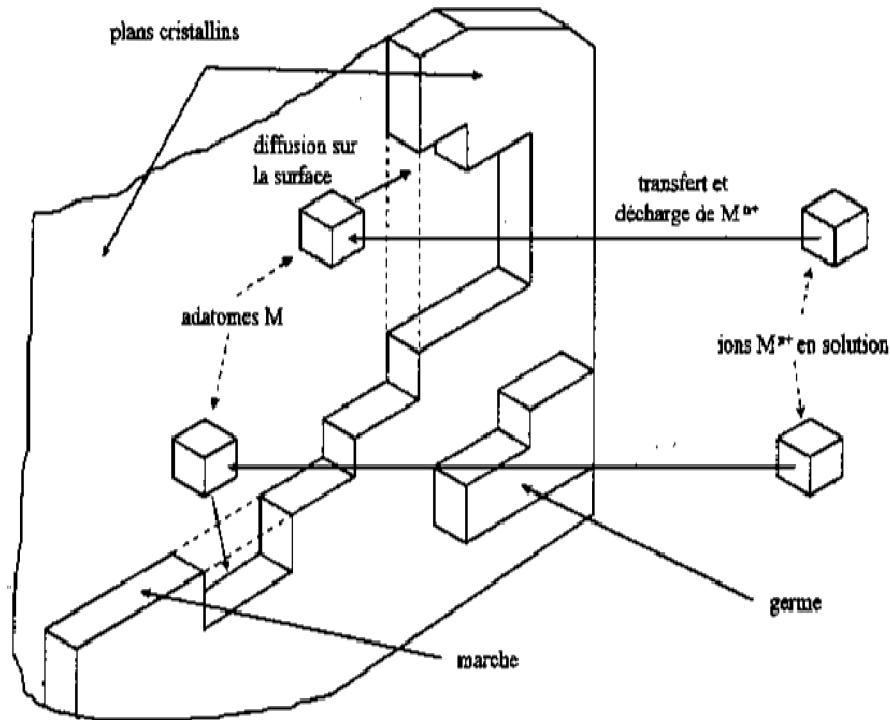


Fig. I.1 : *Processus de croissance cristalline lors du dépôt métallique* [24]

2.2 La codéposition

2.2.1 Principe de la codéposition

Dans le cas de la codéposition (l'électrodéposition) d'un alliage, la réduction des éléments se produit simultanément pour former l'alliage. L'activité de l'espèce réduite à (Red) qui intervient dans la loi de Nernst est inférieure à 1, ainsi la valeur E_{eq} sera supérieure à celle qu'on peut calculer pour l'ion en solution, en présence du métal correspondant. Si les éléments déposés forment une solution solide et/ou un composé intermétallique, lors de l'électrodéposition des deux métaux, la déposition d'un métal peut dépolariser la réduction de l'autre métal. Cette dépolarisation n'étant pas calculable et la présence simultanée à l'interface de plusieurs espèces électrochimiques pouvant modifier la cinétique de la réaction d'électrode, il n'est pas possible de prévoir la composition de l'alliage à partir du dépôt de chaque espèce à l'état élémentaire. Le contrôle de la composition d'un alliage déposé

électrolytiquement n'est possible qu'en déposant tous les éléments en régime de courant limite.

Pour effectuer l'électrodéposition d'un alliage, deux conditions pratiques doivent être satisfaites

- ✓ Le rendement cathodique doit être suffisant, c'est-à-dire que le dépôt de l'alliage doit se faire dans un domaine de potentiels où les réactions parasites (réduction de l'eau et dégagement d'hydrogène) sont négligeables.
- ✓ Pour une solution donnée, les courbes de polarisation permettent de prévoir la codéposition de deux espèces. Sur la **Fig. I.2**, la courbe G correspond à la polarisation globale lors de la formation d'un co-dépôt. Les courbes A et B correspondent aux polarisations partielles de l'une ou de l'autre espèce (A ou B).

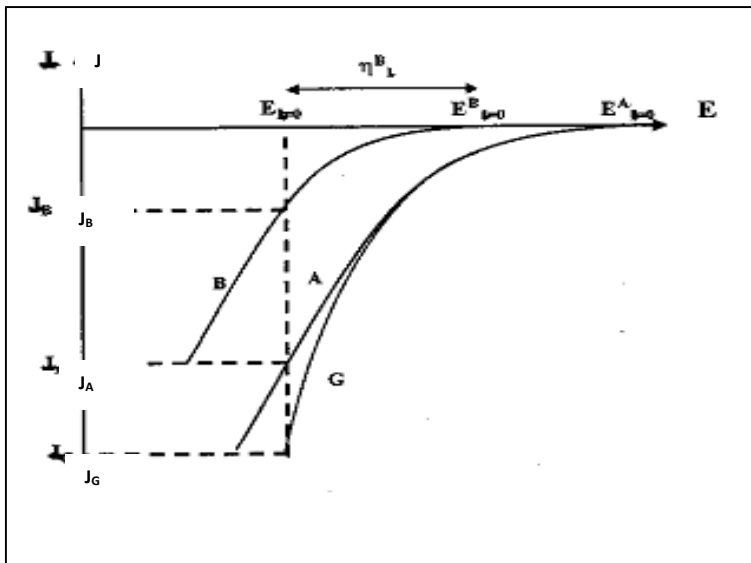


Fig. I.2 : Courbes de polarisation cathodique pour trois électrolytes :

A, électrolyte contenant le cation du métal le moins noble; B, électrolyte contenant le cation noble; G, l'électrolyte contenant les deux cations.

Si la tension est portée à une valeur intermédiaire entre celle de $E_{I=0}^B$ et $E_{I=0}^A$ seul le métal A se dépose. La codéposition apparaît lorsque la tension E est plus négative que la tension d'équilibre du constituant le moins noble. Les vitesses de décharge individuelles correspondent alors aux courants I_A et I_B . Par conséquent, pour obtenir un co-dépôt, il faut rapprocher les tensions de décharge, c'est-à-dire:

Rapprocher les tensions d'équilibre des métaux en diminuant la concentration de l'espèce la plus noble dans l'électrolyte, ce qui permet d'abaisser son potentiel thermodynamique. Néanmoins, l'effet de cette opération est relativement modeste : 59 mV pour une solution

- ✓ d'un ion bivalent dilué 100 fois à 25 °C. De plus, la concentration des ions ne peut pas être diminuée en dessous d'une certaine valeur sans nuire à la qualité du dépôt.
- ✓ Accroître la surtension du métal le plus positif.
- ✓ Diminuer la surtension du métal le plus négatif.

Pour accroître ou diminuer la surtension, il est possible d'utiliser des agents complexants qui permettent de réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles. L'agent complexant doit se combiner avec les ions du métal le plus noble, il est choisi de manière à ce que le dépôt du métal ne se fasse pas dans un domaine de potentiels où se produit le dégagement d'hydrogène ; c'est le cas de la codéposition du zinc avec le cuivre rendue possible en complexant l'ion Zn (II) et l'ion Cu (II) par l'ion cyanure (CN⁻). Un autre moyen de codéposition des alliages dont les constituants ont des potentiels standards éloignés est l'utilisation de courant pulsé.

2.2.2 Différents types de codéposition

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de codéposition à l'exception de la codéposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de codéposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs.

2.2.2.1 Codéposition régulière

Elle est caractérisée par un dépôt sous contrôle de la diffusion de la réaction cathodique du métal le plus noble. Ce type de codéposition apparaît dans les cas où les potentiels thermodynamiques des espèces déposées sont éloignés les uns des

autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et où les métaux ne forment pas de solution solide.

2.2.2.2 Codéposition irrégulière

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentiels thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage.

2.2.2.3 Codéposition à l'équilibre

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est possible seulement par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre.

2.2.2.4 Codéposition anormale

Dans le cas de la codéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de codéposition est rare et lié dans la plupart des cas à la codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages ZnNi, ZnCo, CoFe...

2.2.2.5 Codéposition induite

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La codéposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo.

2.3 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et la nature du substrat à déposer.

2.3.1 Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [25].

- Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.

-Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd [26].

-Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

-Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs.

2.3.2 Nature du substrat

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère [25].

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires.

2.3.3 Composition d'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

✓ Espèces électroactives

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charges à la Cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir. Pour avoir une structure fine, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

- ♣ Utiliser des bains qui ont des concentrations élevées d'ions du métal à déposer. En effet, de telles formulations conduisent à des résultats plus reproductibles et des densités de courants plus élevées, donc des vitesses accrues.

Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition des lignes de courants et un développement de l'édifice cristallin soumis à des mouvements de convection.

- ♣ Disposer d'une faible concentration de l'espèce électro-réductible (libre) dans le catholyte, ce qui favorise une structure fine.

L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions, aptes à compenser l'appauvrissement de ceux –ci en cours d'électrolyse par dissociation.

Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe, et dans certaines mesures d'anion commun pour les formulations à base de sels simples

✓ **Espèces non électroactives**

On distingue les anions ((associés)) aux cations électro-réductibles, qui définissent le type de bain, et les anions que nous appellerons ((étrangers)) qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc.

Anions associés

On rencontre les anions associés : dans les bains de sels minéraux simples et complexe.

Dans les bains de sels organiques complexes : par exemples les alkyls-sulfonates qui sont les sels de l'acide sulfurique dans lesquels un hydrogène à été remplacé par un radical organique R, les amines composés, les gluconates et les cyanures

Anions étrangers

En connaît l'heureuse influence dépolarisante des ions chlores sur les anodes dans les bains de nicklage. Ils réduisent la vitesse de dépôt dans un bain de chromage: se sont alors les impuretés

Les anions peuvent être des catalyseurs des échanges et agir par adsorption compétitive à la surface, avec exclusion par exemple de substances à actions inhibitrices, ou bien comme destructeurs des couches, ils ont éventuellement une action complexant.

L'ion qui se décharge n'est pas en réalité une entité, mais un complexe solvaté, dont la nature et le degré de solvation dépendent de la nature des anions présent.

Cations

En solutions certains cations tels : le potassium, le sodium ne sont pas électroréductibles. D'autres non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances.

2.3.4 pH de la solution

La des ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue.

Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. Selon [27] la polarisation augmente avec la diminution des pH. Aux valeurs bases de pH la structure est plus fine. Les auteurs l'expliquent par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit.

Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

La formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes [28].

- ♣ Des piqûres dues à une absence de dépôt à l'endroit et pendant tout le temps ou la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface.
- ♣ Une alcalinisation du catholyte, donc une élévation du pH avec production éventuelle d'hydroxydes métalliques, de dépôt poreux, etc. Autant dire que dans ces conditions l'épaisseur de dépôt est nulle.

2.3.5 Température

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température à ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution.

Certains bains peuvent, à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C.

Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu'ils s'échauffent par effet joule, ce qui se produit, parfois, l'été lors du travail au tonneau [29]. Selon [30] le grand intérêt d'élévation de température est essentiellement d'élever les vitesses des dépôts.

2.3.6 Agitation

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution; elle permet, au niveau des électrodes, l'influence de la diffusion et aussi, dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant; son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température. Entre autre, elle provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forme, éventuellement, en cours d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres.

On distingue deux modes d'agitation :

- ♣ Agitation des pièces: la barre cathodique possède un mouvement de va et vient.
- ♣ Agitation de l'électrolyte;
 - par air comprimé (sauf dans les bains qui contiennent des tensioactifs et dans ceux susceptibles de se carbonatiser).
 - par de minimiser circulation du bain (grâce à des jets d'électrolyse; il est possible d'atteindre des densités de courants très élevée : supérieures à 10A/dm² [29,31])

2.3.7 Densité de courant

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins a lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation.

La structure cristalline fine du dépôt apparaisse lors de l'augmentation de la densité de courant [29]. Cependant au-delà de la valeur que possède cette augmentation on atteint le courant limite de diffusion et le dépôt obtenu est sous forme de poudre ou dendrite car il y a croissance accélérée sur les sites bien déterminés, sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme. Par conséquent le rendement de courant chute puisque le potentiel se déplace vers les valeurs de dégagement d'hydrogène et apparition d'hydroxyde par suite d'appauvrissement en ions d'hydrogène. L'accumulation d'hydroxyde à la cathode peut être la cause d'empoisonnement du dépôt cathodique, ce qui favorise sa fragilisation et sa forte porosité. Lors d'électrodéposition, la densité de courant maximale doit être limitée à une valeur optimale dépendant des conditions d'électrolyse (concentration du sel d'un métal électrodéposés et d'autres sels, pH, température, agitation, etc....)

2.3.8 Additifs organiques

En galvanoplastie, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux.

Ces substances peuvent être:

- ♣ Anions ou cations inorganiques.
- ♣ Oxydes et hydroxydes.
- ♣ Cations organiques (amine)

- ♣ Anions organiques (acide sulfurique).
- ♣ Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt.
SALANZE [32] classe les agents d'addition dans l'ordre suivant:
- ♣ Agents d'additions constitués par des cations métalliques allant se décharger à la cathode et s'incorporer au dépôt.
- ♣ Agents d'addition susceptibles de réagir chimiquement à la cathode.
- ♣ Agents d'addition susceptibles de donner naissance à des colloïdes métalliques

2.3.8.1 Brillanteurs

La formation d'un dépôt électrolytique brillant est l'une des qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs. Le brillant d'une surface métallique est caractérisé par le fait que la lumière tombant sur cette dernière n'est pas diffusée uniformément dans toutes les directions. Elle est réfléchiée fortement dans une certaine direction. Snowden [33] fait le premier en 1907 à avoir utilisé des composés organiques, comme additifs dans un électrolyte de zinc. Il rapporte que l'addition du formaldéhyde en faible quantité dans un électrolyte acide a pour effet de réduire la taille des grains du dépôt. Selon [34], l'amélioration de la qualité du dépôt en présence de l'agent d'addition [polyoxyéthylène alkyl- phénol) dans l'électrolyte de sulfate, est due à la diminution de la densité de courant d'échange et à l'augmentation de la pente de tafel dans le processus de déposition. Actuellement, une très grande variété d'additifs organiques est utilisée pour l'électrodéposition des métaux. Ils ont pour rôle d'améliorer l'apparence et les propriétés de dépôt (brillance, taille de grains et fissuration du dépôt) aussi que les performances opératoires de l'électrolyte de revêtement (dépolariation anodique, courant efficace et pouvoir de répartition). On distingue les brillanteurs primaires qui, s'ils sont employés seuls permettent l'obtention de dépôts semi brillants. Les brillanteurs secondaires confèrent, la brillance véritable, utilisés seuls, ils agissent dans une zone étroite de densités de courant, fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes, ils sont donc associés de courant, fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes, ils sont donc associés aux brillanteurs primaires [35 -29].

2.3.8.2 Tensio – actifs

Ils facilitent le contact solide – liquide en baissant la tension superficielle, ces produits souvent nommés mouillant ou teepol par analogie [36], évitent que les bulles d'hydrogène (dégagée en même temps que le métal de base en cathode) ne restent pas fixées sur le métal de base, ce qui provoquerait la formation de caractère ou des porosités.

2.3.8.3 Nivelant

L'absence d'agents d'addition favorise la croissance de gros cristaux sur le métal de base et les germes de dépôt grossier donnent un aspect mat. L'ajout d'agents d'addition (souvent dénommés brillanters) provoque la formation de cristaux très fins donnant un aspect général brillant. Certains additifs permettent d'améliorer le micro profil de la surface.

2.3.8.4 Sels conducteurs

Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, par conséquent, minimiser la tension aux bornes et, de ce fait, l'échauffement de l'électrolyte. Ils influent, aussi, sur le pouvoir de répartition et le pouvoir de couvrant des dépôts. On bénéficie d'une conductivité élevée lorsque les concentrations ioniques sont importantes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées.

Toute addition de sel et tout remplacement d'un cation par l'un des plus mobiles, c'est –à-dire H^+ et OH^- augmente la conductivité. A partir d'une certaine concentration, la conductivité passe par un optimum, puis décroît [37].

D'après [38] on peut envisager d'ajouter:

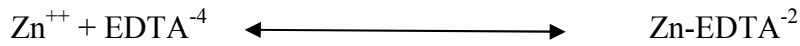
- ♣ Des ions Cl^- sous forme de chlorure de zinc, de sodium ou d'ammonium pour améliorer la conductivité et l'attaque anodique.
- ♣ Un composé tampon, comme l'acide borique, pour éviter l'augmentation du pH dans le catholyte qui, du fait des fortes densités de courant, provoquera la précipitation de l'hydroxyde de zinc, et son incorporation éventuelle dans le dépôt.

2.3.8.5 Complexants

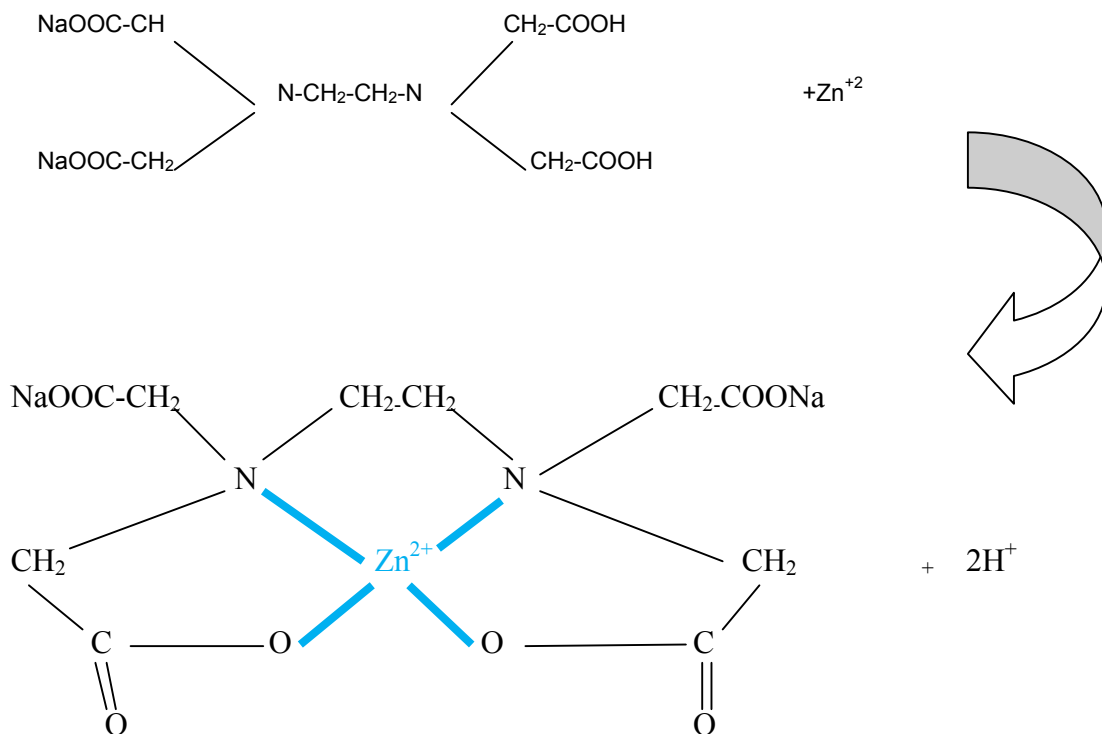
2.3.8.5.1 Définition d'un complexe métallique

- ✓ Du nombre de cycles formés par l'ion central et les ligands.
- ✓ Du nombre d'atomes de chaque cycle (les cycles pentagonaux et hexagonaux offrent un maximum de stabilité).

Exemple :



:



Log K = 16.44

Partie 3 : La Codéposition d'alliage Zn-Ni

3. La Codéposition de Zn-Ni

Pour la première fois en 1905, Jacobs fait Des études sur l'électrodéposition des alliages Zn-Ni [39]. Juste après Schoch et Hirsch [40] ont obtenu des résultats très intéressants sur le même système. Ils ont montré que le rapport Zn/Ni dans le dépôt était de 4,5 à 14 fois plus grand que dans le bain signalant ainsi pour la première fois le comportement anomal de ce système. Depuis ce travail, différents bains ont été étudiés, et un grand nombre de brevets ont été déposés. Les travaux avaient montrés que le comportement anomal prédominait dans la majorité des conditions de dépôt.

Ceci explique pourquoi les premières études du système Zn-Ni étaient axées sur la compréhension de cette anomalie.

Les mécanismes de codé position de Zn-Ni ont été repris par Brenner en 1963 [41] qui les a classés comme co-dépôts anormaux [42]. Le zinc qui est un métal moins noble ($E = -0,76 \text{ V/ENH}$) que le nickel ($E = -0,25 \text{ V/ENH}$) va se déposer Préférentiellement sur la cathode. Cependant, la codé position de l'alliage Zn-Ni n'est pas anormale dans tous les cas, il se trouve que dans certaines conditions (faible densité de courant) [43], il est possible d'obtenir une codé position normale où le nickel se dépose préférentiellement au zinc. Pour que la codé position anormale ait lieu, une densité de courant minimale doit être atteinte [1]. Le nombre de variables intervenant dans l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni particulièrement la grande diversité des constituants de bains, rend difficile une synthèse efficace des résultats publiés.

3.1. Phénomène du courant de transition

Suite aux études effectuées, il ressort un certain nombre de paramètres communs (température, concentration, pH, etc.) qui peuvent influencer l'électrodéposition de Zn-Ni. Une autre caractéristique du système Zn-Ni est l'existence d'une densité de courant de transition qui change totalement l'orientation de cette électrodéposition, lorsqu'elle passe d'une codéposition normale pour des densités de courant inférieures à une codéposition anormale pour des densités de courants supérieures.

D'après Elkhatabi *et al.* [44] dans des électrolytes d'ammonium la transition de la codéposition normale à la codéposition anormale dépend surtout de la composition de l'électrolyte.

Les effets des paramètres, température, concentration, pH, sur la valeur du courant de transition ont été étudiés par différents chercheurs. Glasstone [45] a été l'un des premiers à examiner ce phénomène. Il a reporté que l'augmentation de la température augmente la valeur du courant de transition. Des études complémentaires ont montré qu'une augmentation de température augmentait le pourcentage de nickel dans le dépôt, même en codéposition anormale [46]. Il est compréhensible qu'une augmentation de température influence beaucoup plus la faible cinétique

d'électrodéposition du nickel que celle du zinc. Glasstone [45] a aussi observé que le courant de transition augmente avec la concentration totale de métal dans le bain. Il trouve que, si la concentration en métal dans le bain est en dessous d'une certaine valeur, le courant de transition est si faible que le comportement anormal prédomine sur tout le domaine de courant étudié. Pour terminer, il suggère qu'une augmentation de pH diminue le courant de transition, mais cette hypothèse n'a pas été confirmée par d'autres recherches. Le pH semble avoir un effet secondaire sur le courant de transition.

3.1. Hypothèses sur la codéposition anormale

Bien que le comportement anormal du co-dépôt Zn-Ni ait été connu depuis le début du vingtième siècle [40], les mécanismes de codéposition de zinc et de nickel ne sont pas bien compris [47-48]. Plusieurs suggestions ont été proposées pour expliquer cette anomalie.

S. Glasstone [45] a basé son explication sur la thermodynamique, suggérant que le nickel passe par un état intermédiaire moins noble que le couple ion-nickel/nickel, laissant la préférence à la cinétique de réduction du zinc. Lustman [49] a proposé que le comportement anormal soit intimement lié aux stabilités des différentes phases de zinc-nickel. Il a expliqué le phénomène du courant de transition par la relative stabilité des phases à forte teneur en zinc par rapport à celle à forte teneur en nickel. Brenner [42] a proposé l'existence d'un "agent d'addition", qu'il n'a pas identifié, formé à la cathode à une valeur de pH supérieur au pH de la solution et ensuite adsorbé à sa surface. La présence de cet "agent d'addition" inhibe la cinétique du nickel, très sensible à la présence de petites quantités d'impuretés sur la cathode. Il pense que le courant de transition n'est observé que quand la densité de courant est suffisamment grande pour que le pH de la couche de diffusion soit augmenté par suite de l'évolution de l'hydrogène (formation d'ions OH⁻) et que la concentration de l'agent d'addition passe par une valeur critique. A ce moment, la cinétique du nickel est inhibée et le comportement anormal prédomine. C'est l'hypothèse de l'augmentation du pH local. La même suggestion a été proposée dans plusieurs autres travaux [50-52] qui attribuent cette anomalie de codéposition à une élévation du pH près de la cathode.

Il a été aussi admis que l'anomalie de la codéposition est basée sur la déposition du zinc sur l'alliage riche en zinc à un potentiel différent du potentiel d'équilibre (le sous potentiel) ou sur les germes de nickel [53-54].

Nicol *et al.* [53] ont proposé que le dépôt du métal le plus réducteur est possible et prédominant quand le potentiel de dépôt de l'alliage est situé entre les potentiels respectifs des métaux purs.

Le mécanisme de "l'hydroxyde suppression", hypothèse la plus utilisée actuellement a été avancée pour la première fois par Dahms [55], qui a étudié la codéposition des éléments du groupe du fer avec une électrode à mercure, dans des électrolytes avec et sans oxygène. A cause de la grande surtension de l'hydrogène sur le mercure, le pH de surface dépend essentiellement de la réduction de l'oxygène et de la formation des ions hydroxyde. Il a montré que la codéposition est normale dans un électrolyte sans oxygène, et que le comportement anomal n'est observé que quand l'oxygène y est présent. En dernier lieu, il a proposé que l'augmentation du pH de surface via la réduction de l'oxygène, conduit à la formation de l'hydroxyde du métal le moins noble, qui s'adsorbe préférentiellement à la surface de l'électrode, bloquant la réduction du métal le plus noble, mais jouant le rôle d'un intermédiaire dans la réduction du moins noble.

Dans les années qui ont suivi, d'autres recherches, sur le même axe d'étude, ont été menées pour expliquer les phénomènes à l'origine de l'anomalie de la codéposition du zinc et nickel. L'alcalinisation de l'électrode est suggérée comme cause de l'anomalie de la codéposition [56]. Cette théorie a été étudiée en utilisant une microélectrode d'antimoine. Higashi et al. [52] ont adopté le même mécanisme que Dahms et Croll [57] avaient pour le système FeZn, pour expliquer le comportement anomal des alliages zinc-cobalt. Ils ont mesuré le pH près de l'électrode durant la codéposition de ZnCo. Ils ont observé que l'augmentation du pH est suffisante pour la précipitation de $Zn(OH)_2$ qui inhibe la déposition de Co. Le même résultat est obtenu pour ZnNi [58] et ZnFe, groupe d'alliages électrodéposés [59] en utilisant la même technique. Nous retrouvons les mêmes raisonnements dans d'autres travaux [1, 57,60-61] qui proposent le mécanisme par suppression d'hydroxyde. Le mécanisme est comme suit :

Pendant l'électrodéposition, l'ion est réduit en H_2 gaz et en OH^- à la cathode



La concentration des ions OH^- à l'interface augmente par cette réaction, alors le pH à proximité de la cathode croît à son tour. Lorsque le pH augmente, un film d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est formé à la surface de la cathode. Zn est réduit à partir de ce composé. La présence de cet hydroxyde inhibe la réduction des ions Ni^{2+} et H^+ , le zinc est alors déposé préférentiellement sur la cathode.

Shibuya [62] est arrivé aux mêmes conclusions en effectuant des mesures sur le système zinc-nickel. Fukushima *et al.* [63] ont aussi proposé le cas de la formation de l'hydroxyde lors de l'étude de la déposition du zinc avec les métaux du groupe du fer.

Il a été montré aussi [59,64-65] que les ions Cl^- peuvent déstabiliser la couche de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en complexant les ions Zn^{2+} . De même il a été proposé que les ions Cl^- puissent modifier les étapes du mécanisme de réduction du groupe de fer [65,66] ; ils catalysent son dépôt. Cet effet catalytique a été déjà reporté pour le système Zn-Ni [67]. Il a été aussi admis que les ions chlorures provenant du sel de nickel (qui n'est pas complexé en solution), complexent davantage le zinc. Quand le courant devient opérant, la cinétique de déposition du zinc a tendance à prédominer, ce qui donne un co-dépôt anomal [68].

K. Y. Sasaki *et al.* [69] ont proposé un mécanisme pour le groupe de métal du fer et l'électrodéposition des alliages binaires en se basant sur le modèle de diffusion à une seule dimension de Grand et Talbot [70]. Le principe de ce modèle est la contribution de l'adsorption de l'hydrogène et ses effets sur l'électrodéposition.

N. Zech *et al.* [71] concluent que la codéposition des métaux du même groupe que le fer mène à la diminution de la vitesse de l'élément le plus noble et augmente la vitesse de réaction du composé le moins noble comparativement au métal déposé seul.

D'autres parts, plusieurs études ont été menées pour obtenir une meilleure compréhension fondamentale de cette anomalie d'électrodéposition et pour identifier les chemins qui modifient son influence. Plusieurs travaux ont montré qu'une faible concentration (partie par million) des cations tels que l'antimoine et l'arsenic est très efficace pour contourner l'anomalie de codéposition et augmenter la quantité de

nickel dans le dépôt et ainsi modifier ce comportement anomal. D'autres travaux ont confirmé le même résultat et ont montré que l'étain augmentait à son tour appréciablement la quantité de nickel dans le dépôt [72].

T. Ohtsuka *et al.* [73] se sont intéressés à la codéposition anormale de Zn-Ni. Ils ont fait une étude sur la formation de la première couche de Zn-Ni par la méthode ellipsométrique *in situ*. Ils ont déduit que le zinc commençait à se déposer à un potentiel différent du potentiel d'équilibre (sous potentiel) supérieur de 0,5V au potentiel d'équilibre de Zn^{2+}/Zn , ce qui n'est pas le cas pour le Ni. La formation de cette couche mince inhibe la progression du processus de nucléation de Ni.

Plus tard, Chassaing et Wiart [74], à partir de mesures d'impédance, ont proposé un modèle cinétique pour la codéposition de Zn-Ni dans les électrolytes chlorurés. Ce modèle repose sur la formation d'un intermédiaire mixte $(NiZn)_{ads}^{+}$ qui joue un rôle important dans l'électrodéposition préférentielle de Zn.

3.3 Types de bains étudiés

Plusieurs variétés de sels de nickel et de zinc ont été utilisées dans les bains électrolytiques, ainsi qu'un grand nombre de tampons et d'électrolytes de fond.

Certains auteurs ont utilisé des bains de sulfates [41,45], de chlorures [49], et d'autres les deux bains en même temps [75,76].

Les sulfamates [77-78] et les pyrophosphates [79] ont été étudiés. Ils ont donné dans l'ensemble des dépôts acceptables. Les acétates [80] donnent aussi des dépôts corrects à faible densité de courant ($1,5A/dm^2$). Les bains cyanurés ont été étudiés par différents chercheurs [81-82]. Les premiers bains sont à faible teneur en Ni. Les systèmes ammoniacaux [40,81] ainsi que les bains contenant du polyéthylène polyamine [83] ont été étudiés. R. Bapu [84] a utilisé un fluoroborate permettant des dépôts à forte densité de courant (8 à $10 A/dm^2$).

Beaucoup de travaux n'ont reporté qu'un pH situé entre 1,5- 4,0 est favorable pour les bains aux chlorures et aux sulfates. L'utilisation de cette variété de bains est restée l'axe de recherche. Nous pouvons aussi citer d'autres travaux récents utilisant ces bains: les sulfates [1, 40,85-86] et les bains chlorurés [87-91]. Cependant les électrolytes d'acétate de chlorure sont moins utilisés [92-94]. Les systèmes cyanurés,

pyrophosphate et polyéthylène polyamine sont alcalins. NaOH est un additif commun à ces systèmes.

Les tampons utilisés sont nombreux. Les acides borique et acétique sont les plus couramment utilisés [95]. D'après Abou Kirsha et al. [96] l'addition de l'acide borique dans un bain sulfaté augmente la quantité de Ni dans le co-dépôt Zn-Ni, croît la densité de la nucléation dans le dépôt et affine la structure des grains.

Roehl [97] pense que la composition du dépôt et les contraintes internes sont très dépendantes du pH.

3.4 Paramètres influents sur la morphologie du dépôt

La diversité des paramètres expérimentaux tels que le pH au voisinage de la cathode, la composition du bain et les conditions opératoires (densité, température, agitation du bain ou encore nature du substrat) affecte la morphologie du co-dépôt d'une manière très significative [86, 91, 98-101].

La concentration des composés dans le bain joue un rôle primordial sur la morphologie des dépôts, d'après Belowska-Lehman et al. [102], l'augmentation du rapport $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$ cause des inhibitions progressives de l'électrodéposition de l'alliage. La quantité de nickel dans le dépôt augmente simultanément avec l'augmentation du rapport $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$ ce qui mène à des changements importants sur la morphologie du dépôt.

Des études similaires réalisées par A. Ispas et al. [103] sur l'électrodéposition de Fe-Ni, montrent que la composition chimique dépend de la densité de courant. Ils ont trouvé que le rapport Fe/Ni dans le co-dépôt diminue significativement quand la densité de courant augmente. Ils expliquent ce phénomène par le comportement anormal du système où le Fe qui est le métal le moins noble et se dépose préférentiellement.

Chassaing et Wiart [74], trouvent que les courbes de polarisation dans un électrolyte chloruré tendent vers les potentiels les plus négatifs quand le rapport $\text{Ni}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ varie de 0 à 0,3. Pour les solutions sulfatées, les courbes de polarisation, dans un électrolyte où le rapport $\text{Ni}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ varie de 0 à 2 ne présentent pas le même résultat.

La composition de l'électrolyte n'influe que pour la partie normale de la codéposition et n'a pas d'effet sur la codéposition anormale.

D'après A.Petrauskas et al. [104], quand Zn-Ni est électrodéposé à partir d'un faible rapport de $[Zn^{2+}] / [Ni^{2+}]$ la codéposition normale de Zn-Ni a lieu. Avec l'augmentation du rapport $[Zn^{2+}] / [Ni^{2+}]$ dans l'électrolyte le rendement du courant de l'alliage Zn-Ni passe par un minimum, alors la codéposition normale devient une codéposition anormale.

Contrairement aux premières études faites avec des bains de chlorure d'ammonium utilisés dans l'industrie et qui déterminent la composition chimique et celles des phases aux potentiels et densités de courant élevés, F.Elkhatabi et al. [44] ont montré que dans un bain de chlorure d'ammonium, pour des faibles potentiels (densités de courant), trois zones de potentiels sont définies et caractérisent chacune les dépôts obtenus dans ces conditions (**Fig.I-3**). La zone des potentiels les plus positifs, là où le dépôt augmente à faible densité de courant ne contient pratiquement que du nickel. Pour les potentiels plus négatifs la phase α est observée, accompagnée par un dégagement d'hydrogène et en dernier la zone trois qui est considérée comme le domaine de la phase γ qui correspond à la densité maximale de courant des courbes de polarisation. Cette phase est responsable du changement brusque de la composition du co-dépôt et du rendement de courant mais ne coïncide pas essentiellement avec la transition de la codéposition normale à l'anormale.

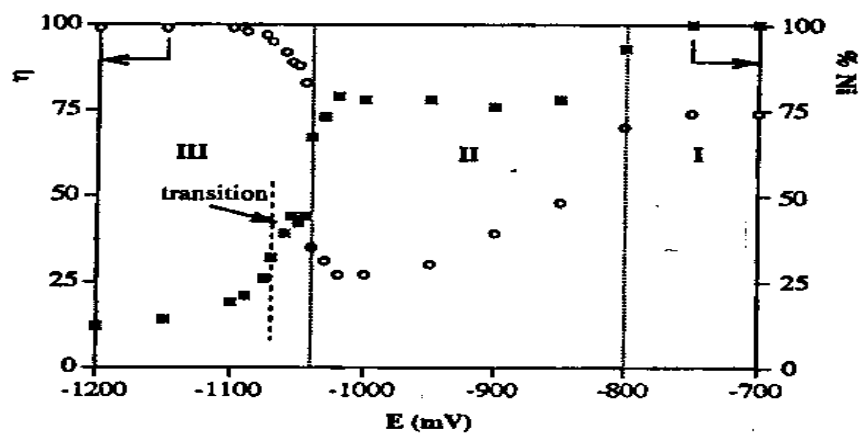


Fig.I-3: Variation de la quantité de nickel et du rendement de courant avec le potentiel pour des co-dépôts Zn-Ni [44].

✓ Une forte influence du pH est observée lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni, l'effet du pH sur cette électrodéposition est lié à la nature et la concentration des espèces formées dans la solution. Dans le cas de l'ajout de l'acétate nous avons formation de complexes d'acétate de Zn^{2+} et Ni^{2+} qui augmentent l'alcalinité de la solution [105]. Ces études ont montré que la quantité de nickel diminue avec l'augmentation du pH.

Chassaing et Wiart. [74] observent que la quantité de nickel augmente à pH élevé pendant l'électrodéposition de Zn-Ni dans les solutions chlorurées ce qui est en contradiction avec le mécanisme de "l'hydroxyde suppression" (HSM). F. Miranda et al. [43] vérifient aussi que l'électrodéposition de Ni est activée avec l'augmentation du pH de la solution pour le système ZnNi en milieu sulfaté.

Toutefois, dans un autre travail, F. Miranda et al. [106] montrent lors de l'électrodéposition de Zn-Ni sous contrôle d'une électrode tournante, dans un milieu sulfate, que le courant d'électrolyse ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode. Ce qui indique que pour se décharger les ions Zn^{2+} et Ni^{2+} ne sont pas contrôlés par la diffusion alors que les ions H^+ le sont. Ils montrent aussi, pour des potentiels négatifs ($E < -1.45V$) que les courbes de polarisation potentiostatique sont indépendantes du pH du fait de la co-déposition anormale.

✓ Avec l'augmentation de la polarisation cathodique, la concentration du nickel dans le dépôt diminue [103] le même résultat a été également trouvé par d'autres auteurs [44]. Ils ont classé la déposition de ce métal en trois zones. La première étape, est celle des faibles surtensions pour lesquelles le dépôt contient un pourcentage de $Ni \geq 95$ %at, elle correspond à la codéposition normale, la seconde pour les valeurs intermédiaires de potentiel contient environ 75 %at Ni là où le rendement du courant cathodique atteint ses valeurs les plus basses. Pour la troisième, à surtension élevée, la quantité de nickel diminue de 45 à 15 %at et la codéposition anormale prend place. D'après [104] quand le courant cathodique I_c augmente la quantité du nickel dans Zn-Ni augmente aussi, ce qui tend à diminuer la phase η dans l'alliage et à faire croître la quantité des deux phases α et γ .

✓ Le transport de masse est un phénomène de grand intérêt dans l'électrodéposition des métaux et des alliages, certains auteurs [43] ont étudié l'influence du transfert de masse pour la codéposition de Zn-Ni dans une solution sulfatée à une température de 25°C. Les courbes de polarisations et les diagrammes d'impédance révèlent que le transfert de masse n'influe pas sur la cinétique de la codéposition anormale alors qu'il est bien visible pour la partie normale de la codéposition.

✓ La température a une grande influence sur la codéposition de Zn-Ni d'après F. Miranda et al. [43], une augmentation de température déplace le début de la codéposition anormale vers les potentiels les plus négatifs et augmente la quantité de nickel dans le dépôt. Lorsque la température augmente le dépôt devient plus compact et les grains plus fins. Le même résultat a été confirmé par d'autres auteurs [104,105-107]. Une importante augmentation de Ni dans l'alliage Zn-Ni est observé quand la température, lors du dépôt, varie de 20 à 50°C, la quantité du nickel croît dans l'alliage et la composition de phase varie.

3.5 Les différentes phases cristallographiques de Zn-Ni

La structure cristallographique des alliages de zinc-nickel dépend principalement de la quantité de nickel contenu dans les dépôts. Par électrodéposition de Zn-Ni nous pouvons détecter dans le dépôt les phases α , η et γ [96], les phases β et δ de l'alliage Zn-Ni peuvent généralement être obtenues par méthodes métallurgiques [1]. Cependant certains auteurs montrent que la phase δ peut être trouvée aussi par électrodéposition [86, 90,107-108].

La phase η est une solution solide de nickel dans le zinc, la phase γ de composition $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ est une solution solide dont la solubilité du nickel dans le zinc est importante. Sa structure complexe, avec une maille contenant 52 atomes, est cubique à faces centrées. La phase γ pure contient 19 %at de nickel. Certains auteurs montrent dans certains alliages Zn-Ni que la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ est observée avec de plus petites quantités de nickel. Dans ce cas, les atomes de zinc se substituent aux atomes de nickel [98, 102,109-110].

Les alliages faiblement alliés en nickel peuvent contenir du zinc pur. Les alliages électrodéposés avec une quantité de nickel d'environ 7 % at ont généralement la même structure que le zinc, c'est à dire celle de la phase η , et enfin ceux déposés avec 9-10 %at de nickel contiennent les phases η et $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Pour des pourcentages atomiques de nickel supérieurs, les alliages présentent seulement la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. D'après la référence [111], les alliages contenant de 10-17 % en nickel présentent la phase γ seule. Pour les dépôts de quantité inférieure à 10 %at en nickel, on a des mélanges des phases η et γ , au-delà de 17 %at. nous obtenons les deux phases γ et α

Une étude de la composition de phases de Zn-Ni par stripping potentiodynamique confirme d'autres résultats [87, 88, 90, 98, 104, 107, 108, 112-116], elle met en évidence quatre pics anodiques A-D (Fig. I.4). Ces pics sont attribués à la dissolution de Zn à partir de certaines phases de Zn-Ni. Le pic anodique A se trouve aux potentiels les plus négatifs, il correspond à la dissolution du zinc de la phase η . Cette phase représente une solution solide de Ni à 1% dans Zn [87]. Le pic B est attribué à la dissolution du zinc de la phase α . La composition de cette phase peut varier jusqu'à 30 %at en concentration en Zn. Le pic anodique C est attribué à la dissolution de Zn de la phase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$, alors que le pic D correspond à la dissolution Zn-Ni contenant 40 %at Zn et 60 %at Ni.

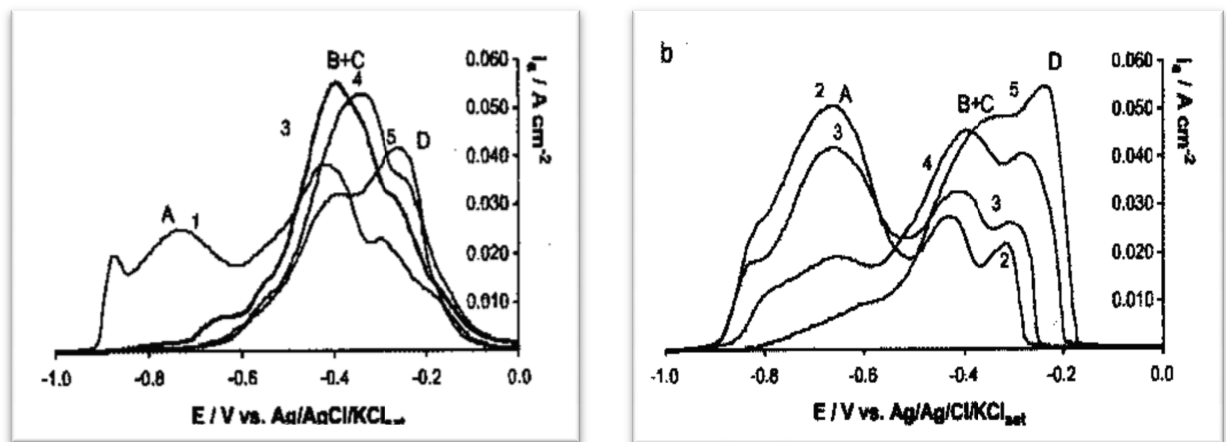


Fig. I.4: Courbe de réponse de stripping potentiodynamique d'un alliage Zn-Ni [104]

Chapitre 2

Dispositifs et techniques expérimentaux

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode suivie pour élaborer des dépôts électrolytiques de Zn-Ni ainsi que les techniques mises en œuvre pour les caractériser. Les méthodes d'investigations électrochimiques associées sont essentiellement de deux types : stationnaire ou dynamique.

II.1. Dispositifs expérimentaux :

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de la caractérisation des échantillons à savoir : les techniques électrochimiques ou structurale.

II.1.1. Produits chimiques :

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants pour l'électrodéposition de Zn-Ni :

- ✓ ZnO = 0.16 mol dm^{-3} (Fluka, pureté: 99,6%)
- ✓ NaOH = 3.75 mol dm^{-3} (Fluka, pureté: 99, 5%)
- ✓ NiSO₄·6H₂O = $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (Fluka, pureté: 99%)
- ✓ Complexant = $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.
- ✓ Eau distillée ;

Les complexants utilisés sont :

- | | |
|--|-----------|
| 1/ EDTA (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O) | 12.66g/l; |
| 2/ L'acide citrique (C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O) | 7.14g/l ; |
| 3/ Gluconate de sodium (C ₆ H ₁₁ O ₇ Na) | 7.41g/l ; |

II.1.2 Cellule électrochimique et électrolyte :

II.1.2.1 Cellule électrochimique

Il s'agit d'un montage classique à trois électrodes :

- **Electrode de référence** : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199 \text{ V} / \text{ENH}$ à 25°C).

- **Electrode de travail** : acier ordinaire d'une surface S de 1cm^2 , enrobée dans une résine époxy.

- **Electrode auxiliaire** : électrode de platine : ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques d'une aire de 0.25 cm^2 . L'électrode est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (*Voltalab PGZ 301*) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *Voltmaster*, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa (**Fig.II-I**).

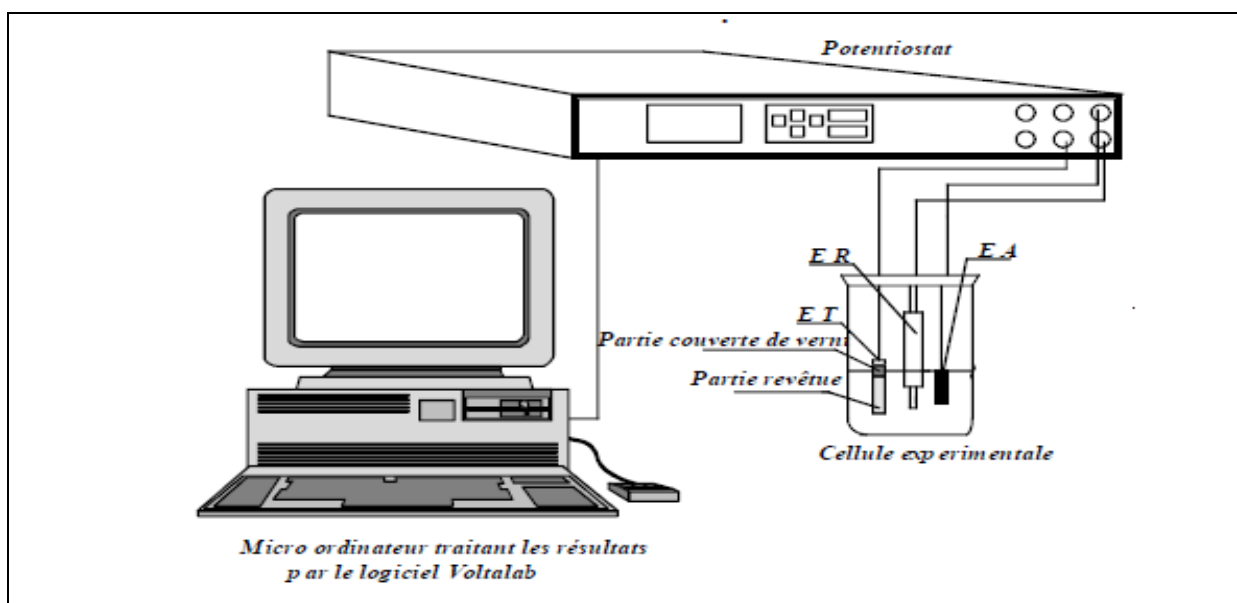


Fig.II-I : Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.2.2 Préparation des échantillons

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes :

- ✓ Polissage de la surface au papier verre p # 1200 jusqu'à # 4000.
- ✓ Polissage avec une suspension d'alumine dont la taille du grain est de 1 μm .
- ✓ Lavage à l'eau distillée.
- ✓ Lavage à l'acétone.
- ✓ Séchage de la surface.

II.1.2.3 Electrolytes

Dans une quantité d'eau distillée, on fait dissoudre la soude caustique ; en suite on ajoute par petites quantités d'oxyde de zinc pour éviter la formation du précipité hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), tout en agitant.

Dans une autre quantité d'eau distillée on fait dissoudre le sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), auquel on ajoute l'agent complexant.

Enfin, on mélange les deux solutions pour obtenir l'électrolyte de composition suivante :

ZnO	=	0.16 mol dm^{-3} ;
NaOH	=	3.75 mol dm^{-3} ;
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	=	1.7×10^{-2} mol dm^{-3} ;
Complexant	=	3.4×10^{-2} mol dm^{-3} ;

Les complexants utilisés sont :

1/ EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	12.66g/l;
2/ L'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	7.14g/l ;
3/ Gluconate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 \text{Na}$)	7.41g/l ;

II.1.2.4 Electrodes

II.1.2.4.1 Anodes

Notre travail consiste à élaborer des anodes à partir du zinc de pureté industrielle utilisé par l'entreprise CYGMA/SONACOM-GUELMA. Ces anodes obtenues par la technique expérimentale suivante :

On met une quantité de zinc dans un creuset et on fait chauffer dans un four à moufle jusqu'à 420°C (température de fusion du zinc). Ce chauffage est maintenu pendant quelques minutes jusqu'à la fusion totale de la charge. On décasse, et on coule dans un moule en graphite et on laisse refroidir. Les dimensions des anodes formant des parallélépipédique droit sont (10 × 20 × 10) mm

II.1.2.4.2 Cathode

L'électrodéposition est réalisée sur de l'acier doux qui nous a été livré par le complexe SIDERURGIQUE- d'El-Hadjar sou forme de tôles.

Pour notre étude, nous utilisons des tôles de dimension (2 × 2.5 × 2) cm. Chaque tôle subit une préparation de surface avant chaque électrodéposition.

Le but essentiel de cette opération est d'éliminer ; de la surface ; tous les corps étrangers (solides ou liquides) ; elles sont décapées chimiquement à l'aide d'une solution d'H₂SO₄ 0.1M pendant 3 à 5 minutes à température ambiante.

II.1.2.5 Dispositif d'électrodéposition

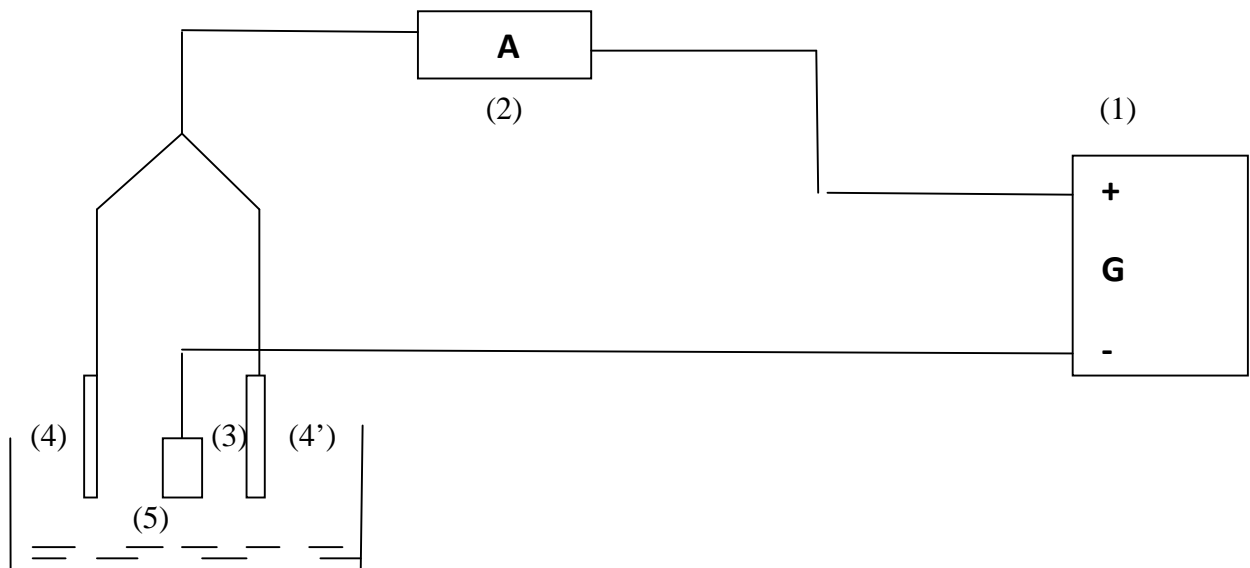


Fig. II-2: Dispositif d'électrodéposition.

- (1)- Générateur ;
- (3) -Cathode ;
- (4), (4')- Anodes soluble ;
- (5)- Electrolyte ;

II.2. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts :

II.2.1. La voltamétrie cyclique :

II.2.1.1. Aspect théorique :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [117].

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe

voltampérométrie (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la **Fig. -3**.

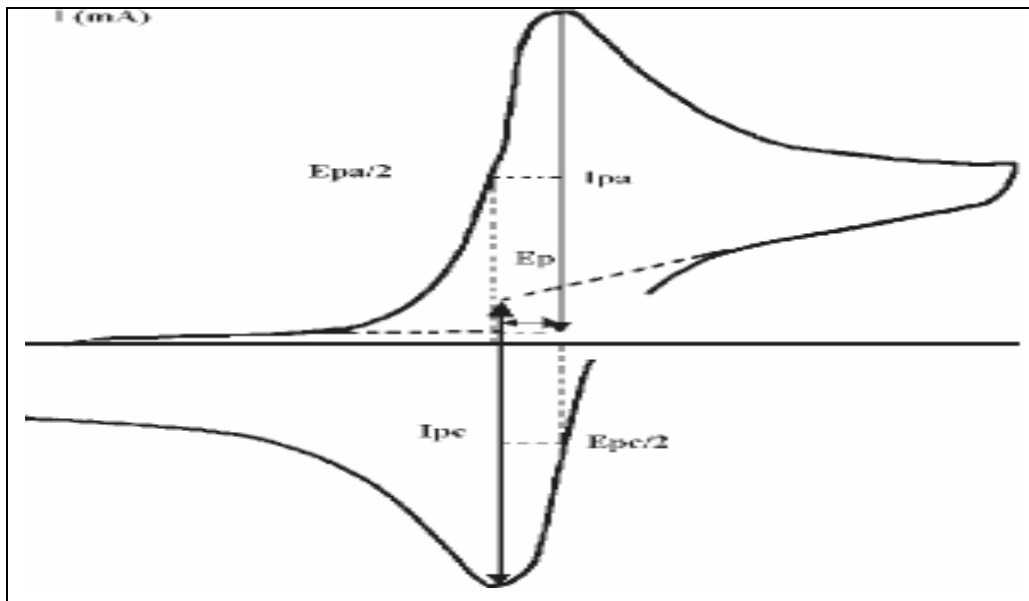


Fig. -3 : L'allure générale de la courbe volta- métrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

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

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

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

II.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [118] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [119] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [120] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et

Ayabe [121] aux systèmes semi-rapides. Le courant du pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

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

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

$$I_p = 0,299. A.n. (n^{1/2}). D^{1/2} . C . V^{1/2} \quad \text{pour un système lent (irréversible).}$$

Tel que:

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

II.2.1.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :

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

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

- a) De pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- b) De pente différente de zéro et égale à $30 / nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi-rapide.

Il faut noter enfin que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électro actives [118,122].

II.2.2. Impédance électrochimique :

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances sources de courant et sources de tension... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancémétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\phi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z).$$

D'où il découle deux types de tracé, le digramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges inter-faciales. En conséquence le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles représenté par la **Fig. -4**, comporte une résistance en série simulant la résistance de l'électrolyte R_e et ainsi que C_d et Z_F qui simulent respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface [123,124].

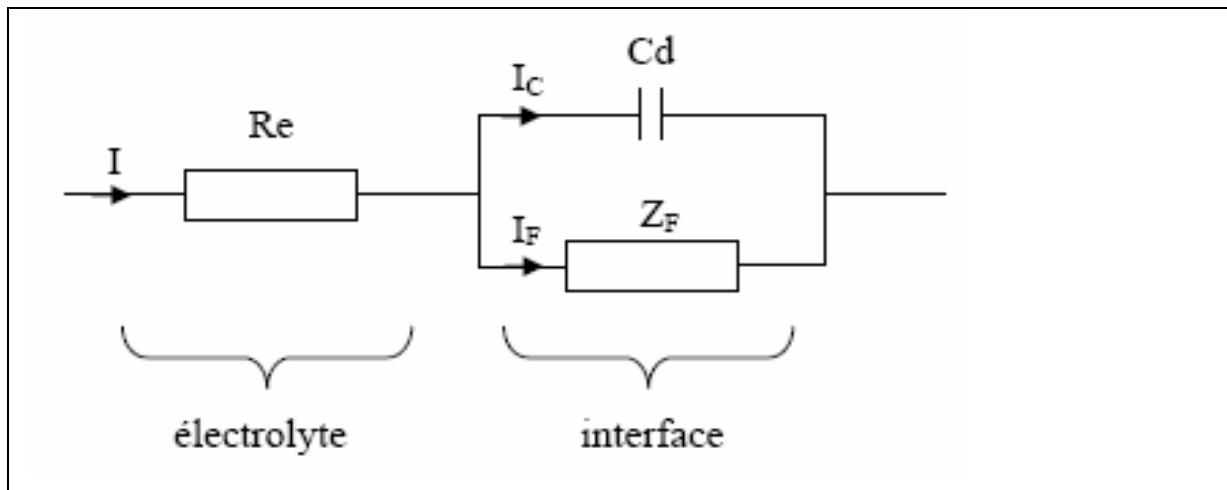


Fig. -4 : Circuit équivalent d'un système électrochimique.

III. Techniques d'analyse de surface

III.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode qui permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé, ainsi elle est universellement utilisée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à certains milieux (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin. L'orientation des plans de ces cristaux est donnée par trois nombres entiers h, k, l , placés entre parenthèse, appelés "indices de Miller".

L'analyse des échantillons est réalisée à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE équipé d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ avec une configuration "Bragg-Brentano". Les angles de diffraction 2θ varient de 30° à 100° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 1s. Les coefficients de texture (T_c) des revêtements ont été calculés avec des données recueillies du diffractogramme utilisant le programme Bruker. La méthode de calcul utilisée est celle de Muresan [125-127].

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl) \times \sum I_0(hkl)}{I_0(hkl) \times \sum I(hkl)} \quad (2.1)$$

(hkl) : les indices de Miller;

$I(hkl)$: l'intensité du pic électrodéposé;

$I_0(hkl)$: l'intensité du pic de l'échantillon standard;

$\Sigma I_0(hkl)$: la somme de toutes les intensités du pic de l'échantillon standard;

$\Sigma I(hkl)$: la somme de toutes les intensités du pic électrodéposé;

Le montage de "Bragg-Brentano" est le montage le plus courant [128,129]. L'échantillon se présente comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite "θ-2θ", l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur d'où le nom du montage (**Fig. -5**).

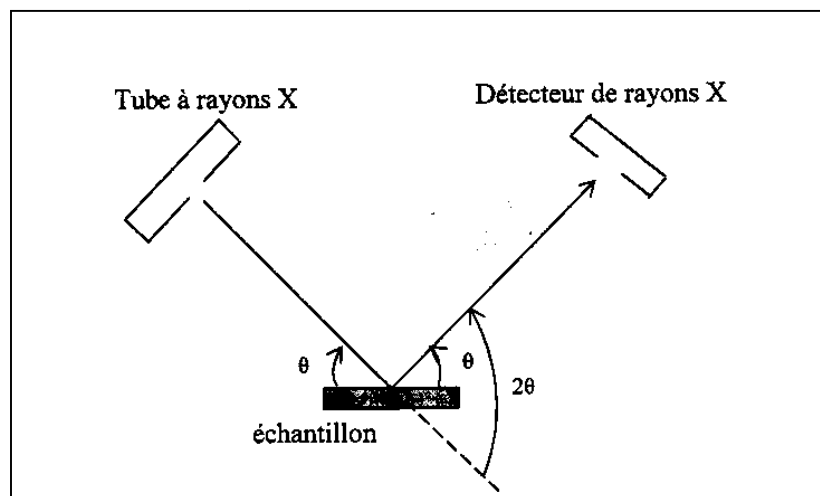


Fig. -5 : Définition des angles dans le montage de Bragg- Brentano.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.2)$$

avec:

d : distance inter- réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : indice de diffraction du matériau;

λ : longueur d'onde des rayons X;

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec les rayons X, et à regarder l'intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme **Fig. -6**.

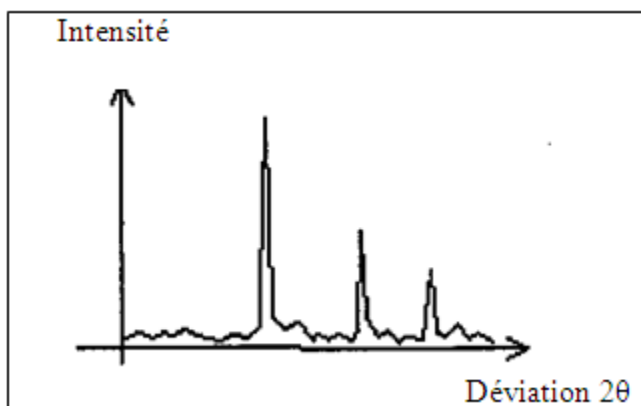


Fig. -6: *Mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ de déviation.*

La source de rayons X est un tube sous vide, ou "tube de Coolidge" muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur)

Chapitre 3

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

Les électrolytes alcalins contiennent généralement des sels de zinc, de nickel, un hydroxyde de métaux alcalin (NaOH, KOH...), un agent complexant pour le nickel et quelques substances organiques pour affiner le processus d'électro cristallisation. Suite à notre recherche bibliographique [130] nous avons opté l'électrolyte suivant: 13g/l ZnO, 4.47 g/l NiSO₄.6H₂O, 150g/l NaOH complexant. A cet électrolyte nous avons ajouté séparément les complexants suivants : EDTA, acide citrique et Gluconate de sodium à la concentration $3.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Ainsi nous obtenons trois électrolytes qui forment l'objet de notre travail de recherche.

III.1. Etude des différents complexants

III.1.1. EDTA

III.1.1.1. voltamétrie cyclique

L'étude de l'alliage Zn-Ni est complétée par celle d'électrodéposition du zinc et du nickel dans le même milieu.

Tableau 1 : composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni :

Composition d'électrolyte (g/l)		
électrodéposition du zinc	électrodéposition de Ni	électrodéposition de Zn-Ni
NaOH=150 ZnO=13 EDTA=12.66	NaOH=150 NiSO ₄ =4.47 EDTA=12.66	NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 EDTA=12.66

Les caractéristiques essentielles de l'électrolyte, sont portées sur le tableau 2 :

Tableau 2 : Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant EDTA

Composition d'électrolyte (g/l)	Densité de courant cathodique (ic), A/dm ²	Qualité des dépôts
NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 EDTA=12.66	0.5-1.0	gris
	2.0	mat
	3.0-7.0	spongieux

Les courbes de voltamétrie cyclique de Zn, Ni et de Zn-Ni sont obtenues à partir des électrolytes alcalins à base du complexant EDTA.

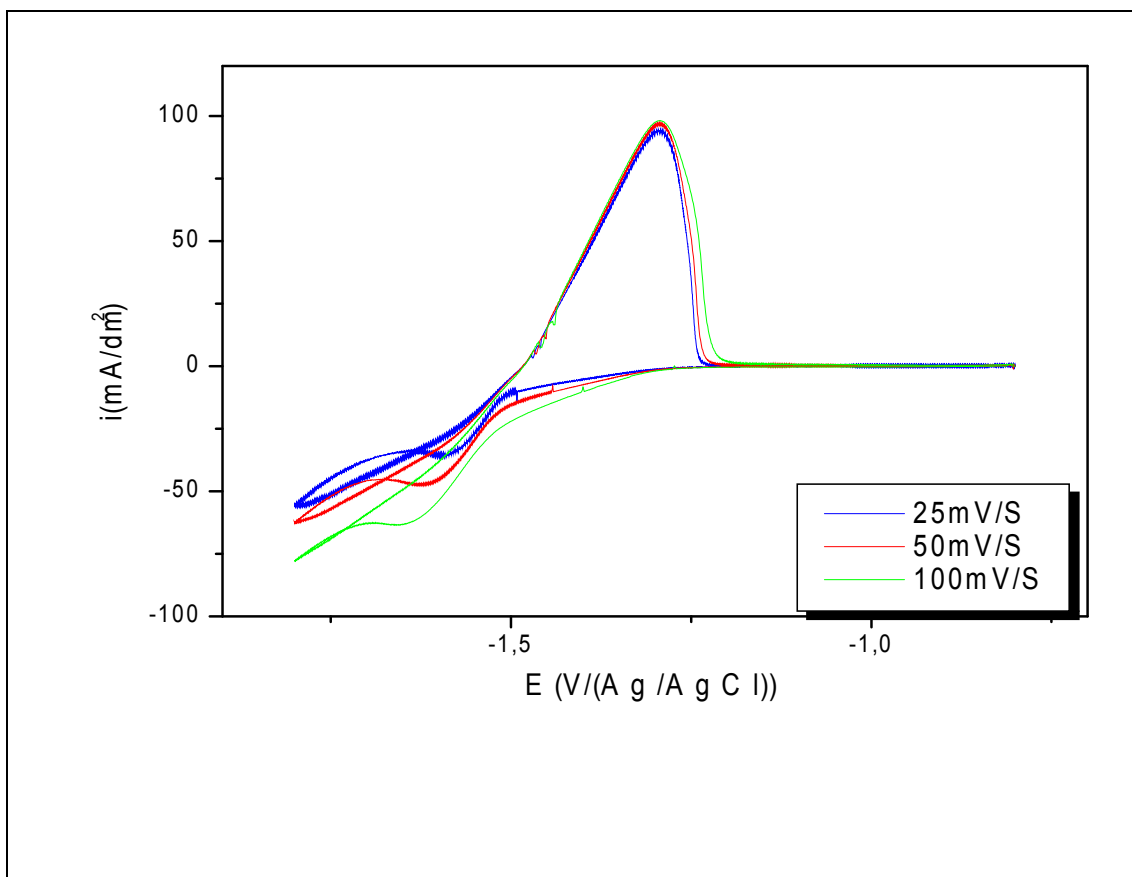


Fig.III-1 : Voltammogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 12.66 EDTA, à différentes vitesses de balayage.

La **Fig.III-1** montre que la vitesse de balayage agit, considérablement, sur l'allure des courbes cathodiques et n'a aucun effet sur la partie anodique. La superposition des courbes anodiques est tout à fait logique puisqu'il s'agit de l'électrodissolution du zinc suivie d'une passivation.

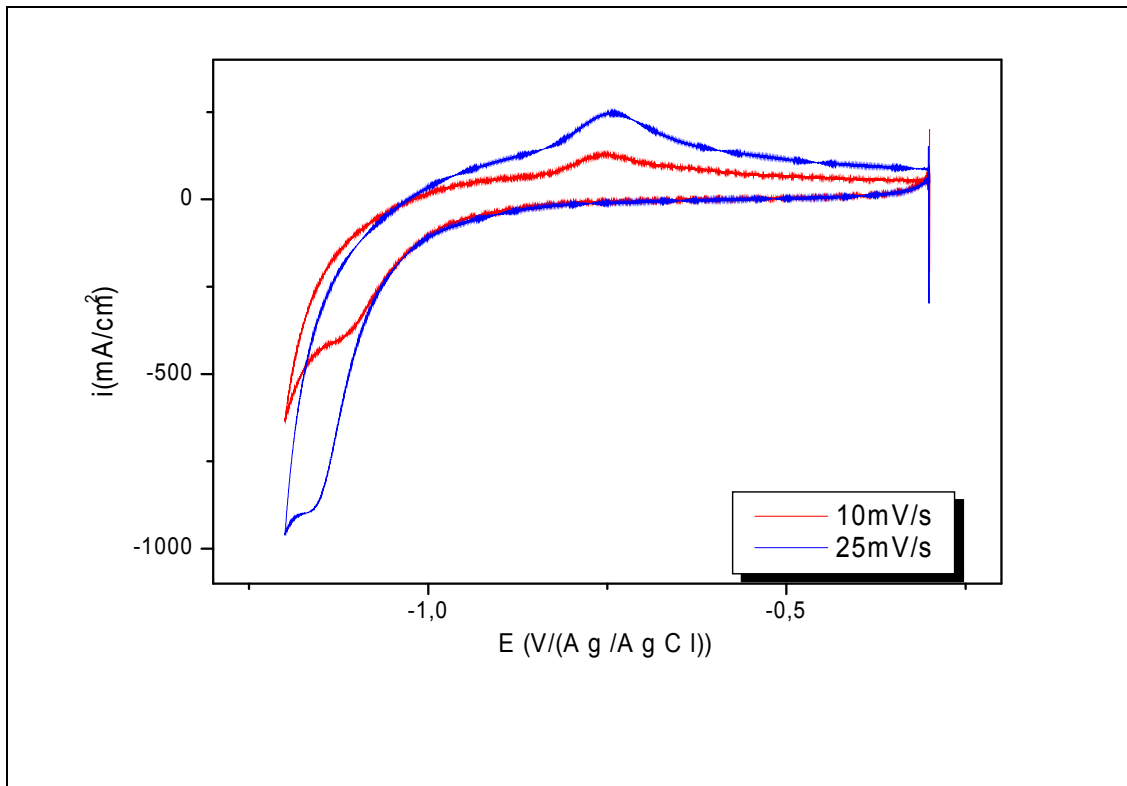


Fig.III-2 : Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA, à différentes vitesses de balayage.

Dans le cas du Ni (**Fig.III-2**), nous observons pratiquement le même effet avec une légère différence concernant la partie active de dissolution du Ni et de sa passivation. Pour l'alliage Zn-Ni, les courbes de voltamétrie cyclique sont tracées de -0.8 V/ (Ag/AgCl) à -1.8 V/ (Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage (**Fig.III-3** et **Fig. III-4**).

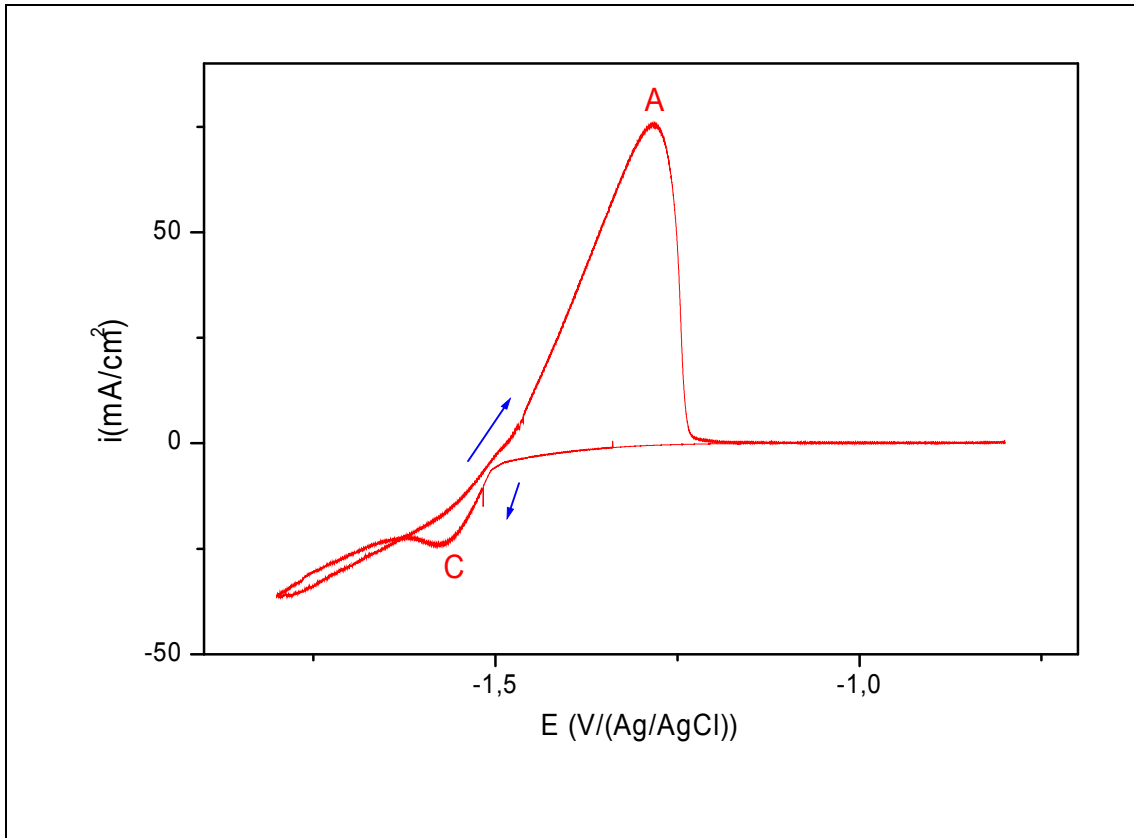


Fig.III-3 : Voltammogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA, à $v=10\text{mV/s}$.

La partie cathodique comporte un pic C centré à -1.56 V/ Ag|AgCl , qui est du sans doute à la réduction simultanée des complexes de Ni^{2+} et Zn^{2+} : $[\text{Ni-EDTA}]$ et $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$. Aux potentiels plus électro-négatifs, l'augmentation de la densité de courant reflète l'évolution de l'hydrogène.

Le balayage retour montre un autre pic A centré à -1.30 V/Ag|AgCl , résultant l'électrodissolution du dépôt Zn-Ni suivi d'une passivation à partir de -1.2 V/ Ag|AgCl . L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne, d'un côté, l'élévation du palier de réduction et d'un autre coté le déplacement des potentiels du pic C vers les valeurs des potentiels de plus en plus négatifs.

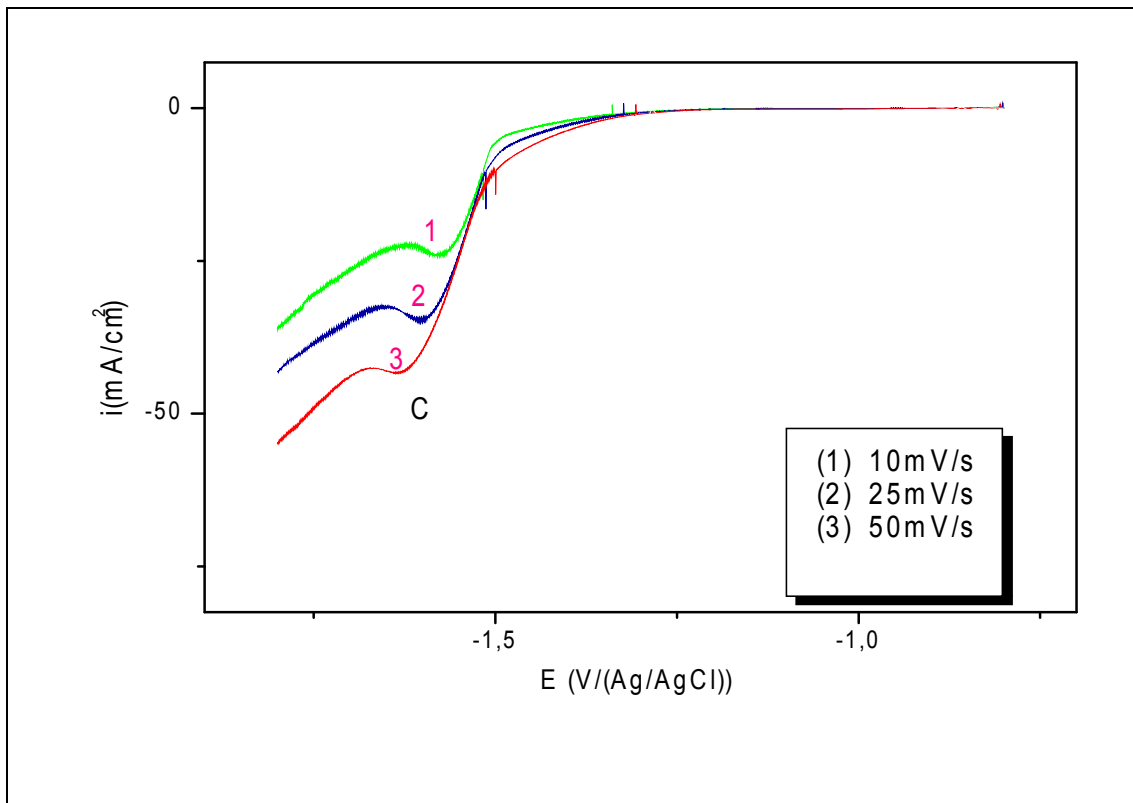


Fig.III-4 : Courbes de polarisation cathodique de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) :150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA à différentes vitesses de balayage.

On observe, aussi, que la relation entre le courant du pic C et la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire (**Fig.III-5**) cette linéarité est prévue pour les processus qui se produisent sous contrôle diffusionnel. Cependant, la droite, ne passant pas par l'origine, indique qu'un autre processus additionnel autre que la diffusion se produit, des résultats semblables sont rapportés par el'Hosseini et el [131].

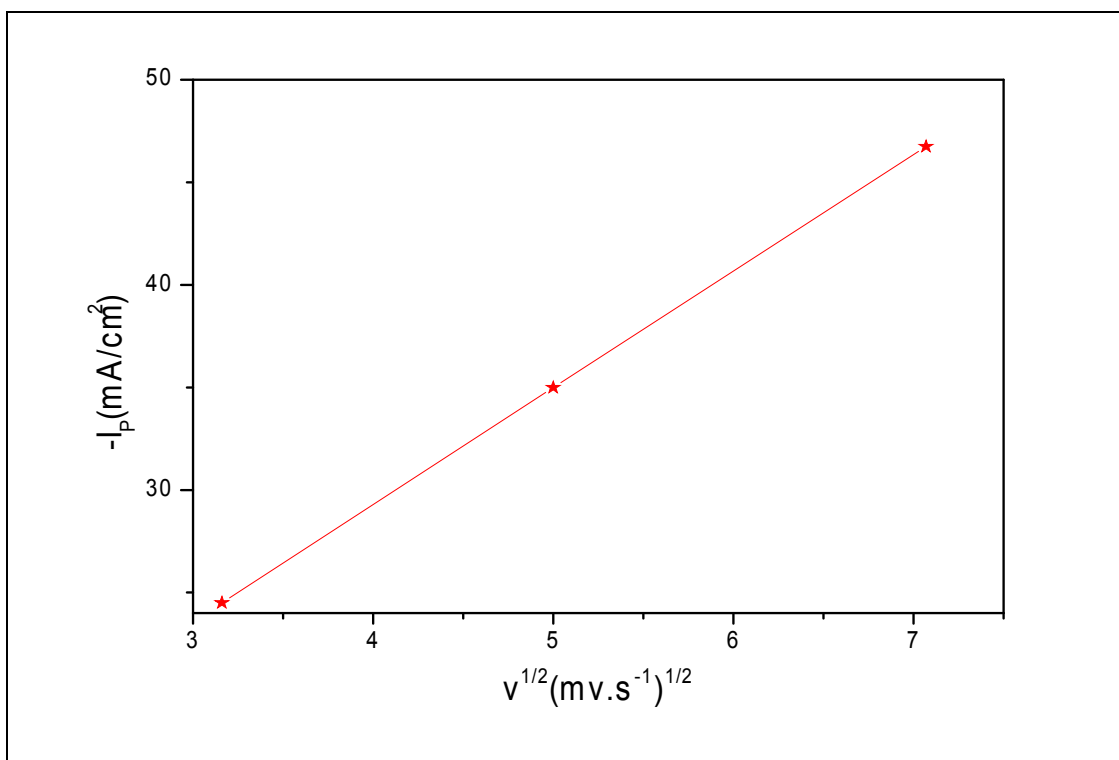


Fig.III-5: Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni.

L'étude de la codéposition du Zn et du Ni est réalisée par le tracé des courbes de voltamétrie cyclique à partir des potentiels stationnaires : -0.3 V/ Ag|AgCl pour le Ni, -0.8 V/ Ag|AgCl pour le Zn et l'alliage Zn-Ni, jusqu'à -1.8 V/ Ag|AgCl. Les résultats obtenus (**Fig.III-6**) montre que le voltamogramme du Ni présente un palier de réduction à partir du potentiel -1.1 V/ Ag|AgCl et un pic A₃ d'électrodissolution du nickel métallique.

Par contre, les courbes du Zn et Zn-Ni sont pratiquement superposables. Ce qui témoigne que les dépôts obtenus sont très riches en Zn (~ 90%). Néanmoins, une différence assez notable est observée dans la zone de réduction du Zn²⁺ d'un côté et de Zn²⁺ et Ni²⁺ d'autre côté. Ce qui prouve bien que la codéposition est anormale puisque le Zn inhibe fortement le processus d'électroéduction du Ni²⁺ et déplace le dégagement d'hydrogène vers les valeurs les plus électro-négatives.

Des résultats semblables sont rapportés par Ohtsuka [132].

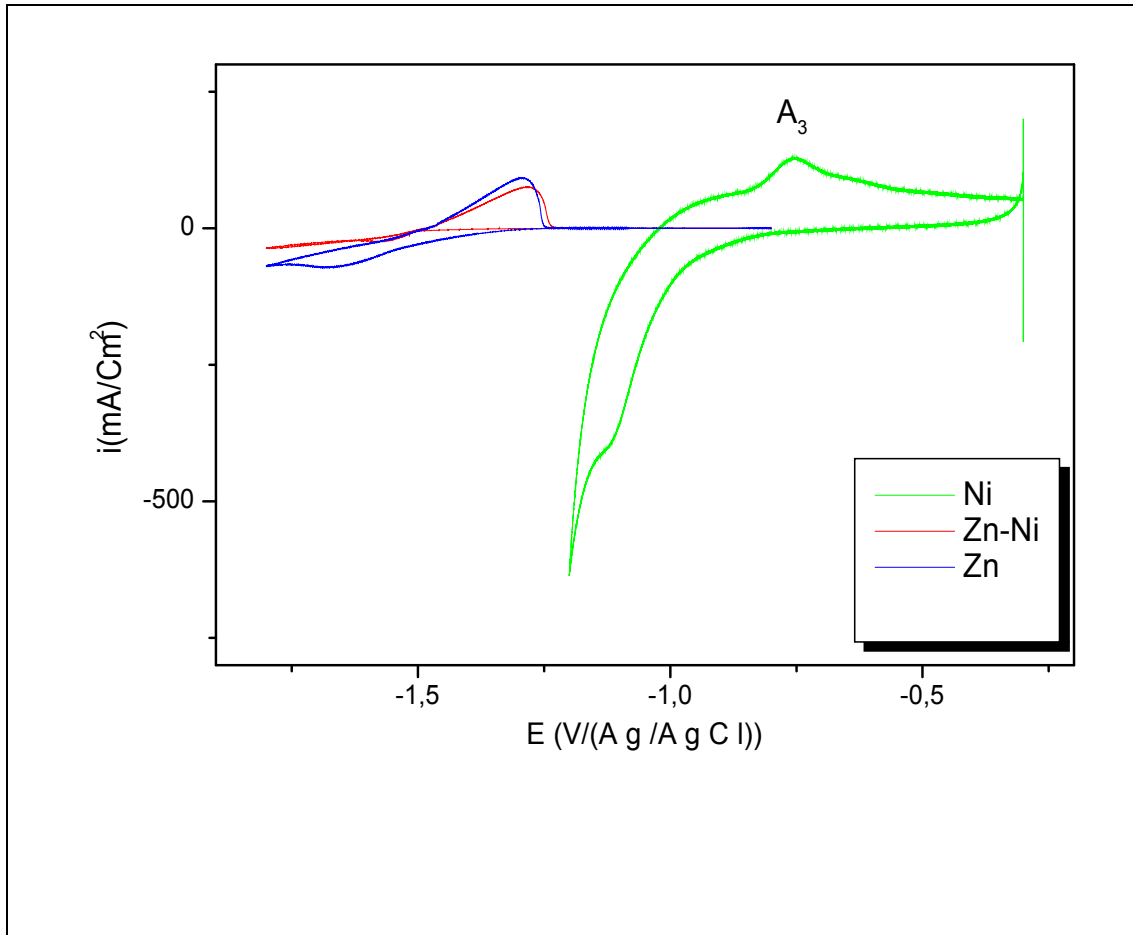


Fig.III-6: Voltamogramme de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 l'EDTA ; 150 NaOH, 13 ZnO, 12.66 EDTA ; 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA ; à $v=10\text{mV/s}$.

III.1.1.2 Chrono-potentiométrie

Les courbes chrono-potentiométriques (**Fig.III-7**) montrent que le temps de nucléation est fonction de la densité de courant.

Aux faibles densités de courant la nucléation est pratiquement nulle. Plus la densité de courant augmente de (0.5-2 A/dm²) plus les centres de nucléation augmentent. C'est pour cette raison au début d'électrodéposition, on recommande de travailler à une forte densité de courant pour créer beaucoup de centres de nucléations afin de revenir à la densité de courant choisie.

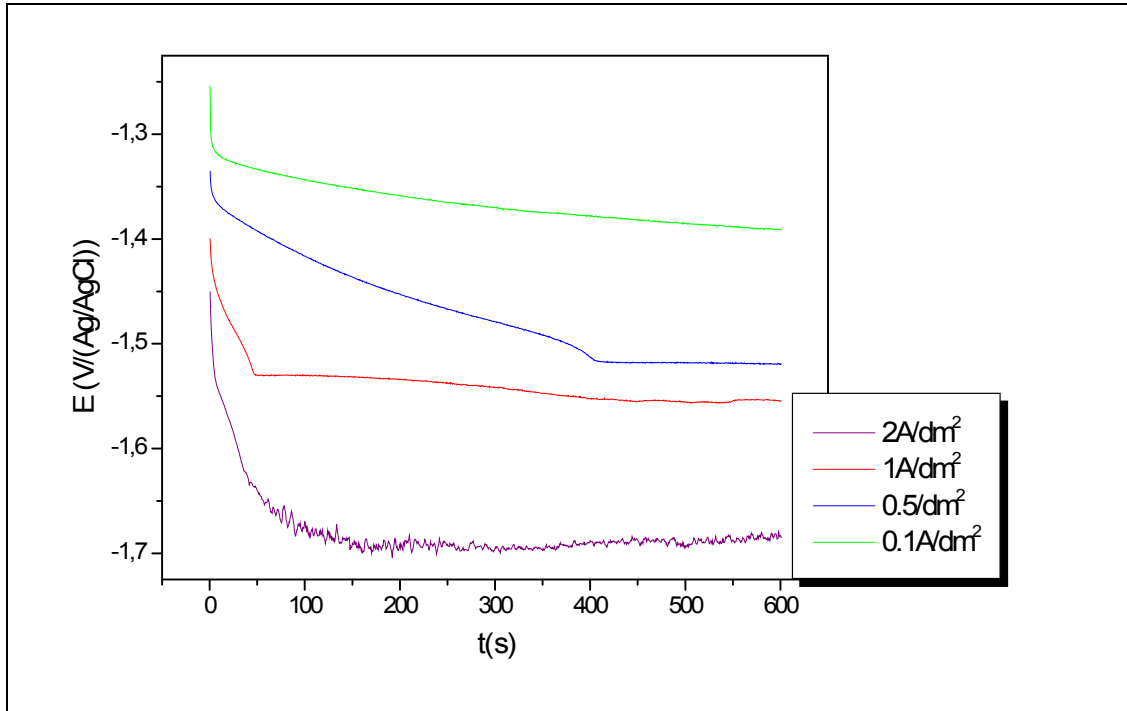


Fig.III-7: Courbes $E(t)$ d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA.

III.1.1.1. Influence du temps de dépôt sur l'allure des courbes chronopotentiométrie

D'après la **Fig.III-8**, nous constatons que l'épaisseur des dépôts augmente en fonction du temps d'électrolyse à même densité de courant cathodique. Ce qui nous permet d'évaluer rapidement l'épaisseur du dépôt obtenu à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Le saut du potentiel de -1.4 V/ Ag|AgCl à +0.5 V/ Ag|AgCl est due au changement de la nature de la surface d'électrode qui passe de l'état d'alliage Zn-Ni à l'état de l'acier nu.

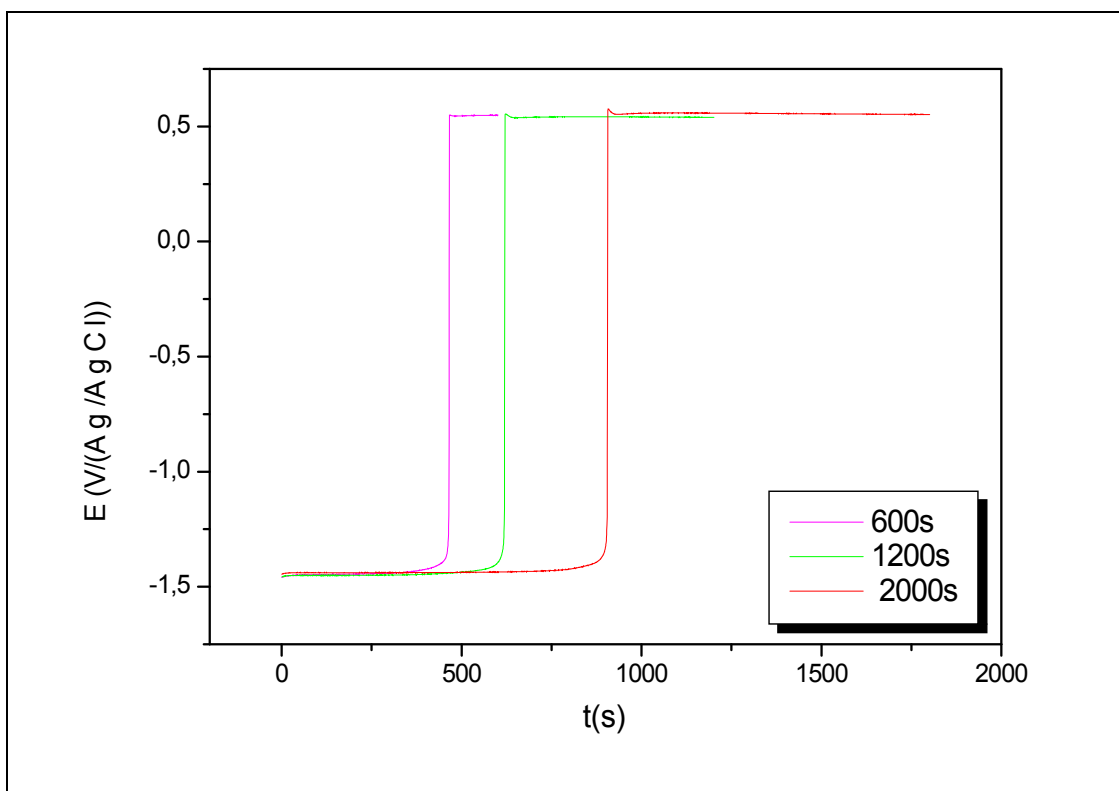


Fig.III-8 : Chrono-potentiométrie à courant anodique : $2A/dm^2$ pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique $i_c = 2A/dm^2$ pendant différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA.

III.1.1.3. Les courbes ALSV

La **Fig.III-9** montre l'ALSV à courant imposé de Zn-Ni déposé sur acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte alcalin contenant le complexant EDTA. Quant la densité de courant d'électrodissolution augmente, le pic anodique augmente aussi et se décale vers les valeurs de potentiels de plus en plus électropositives. Ceci nous mène à avancer que les dépôts de Zn-Ni s'enrichissent en Ni avec l'augmentation de la densité de courant cathodique. De même nous constatons que la passivation est retardée. Et repoussée vers les valeurs du potentiel les plus électropositives.

En effet, les dépôts de zinc passivent bien avant les dépôts de Ni (**Fig.III-6**).

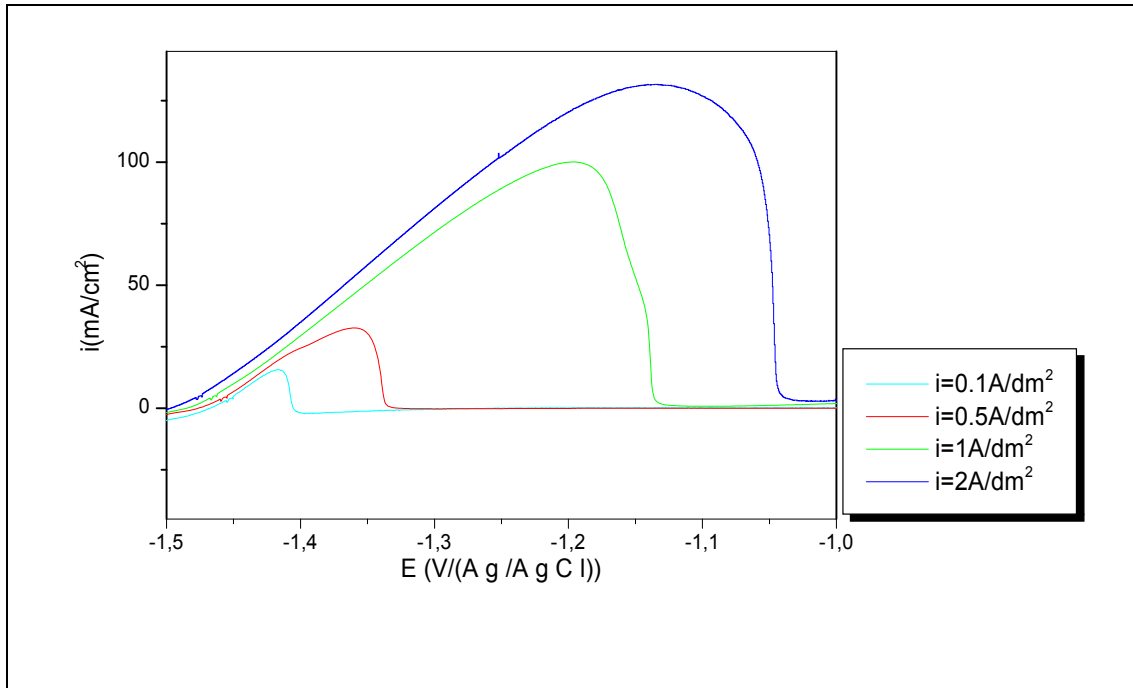


Fig.III-9: ALSV à courant contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chronopotentiométrie à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA.

Les mêmes allures des voltamogrammes obtenus par ALSV à potentiel contrôlé (**Fig.III-10**).

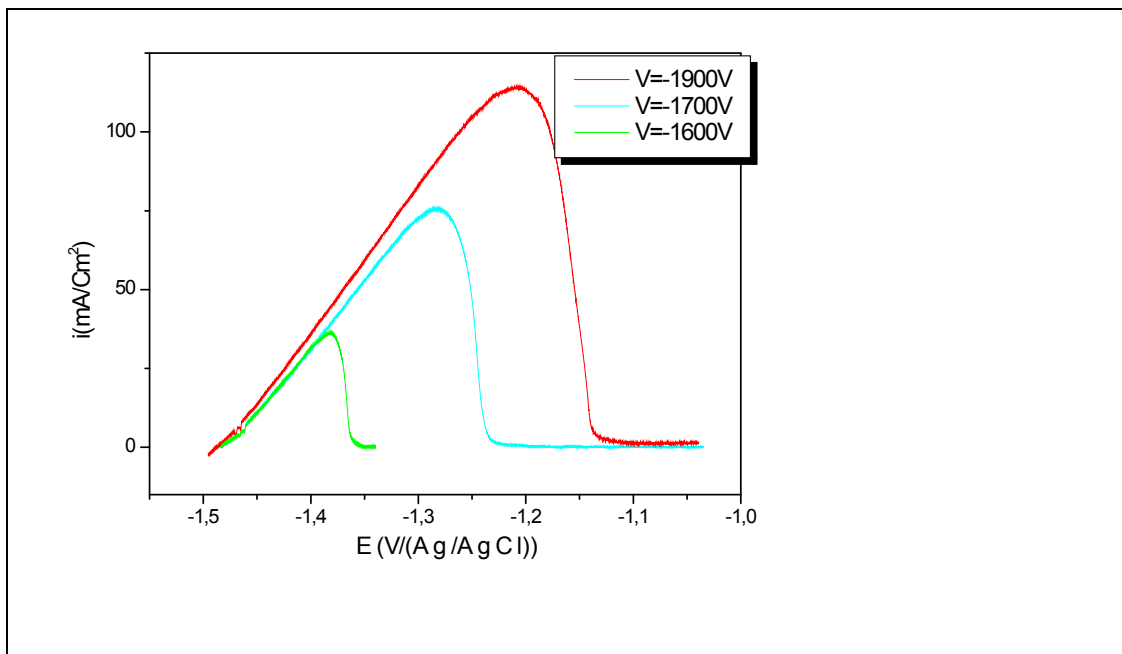


Fig.III-10: ALSV à potentiel contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chronopotentiométrie déposé pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 12.66 EDTA, à $v=10\text{mV/s}$.

Plus le potentiel est électropositif plus la hauteur des pics anodiques augmente et leurs positions se décale vers les valeurs du potentiels plus électropositives.

Ce qui est favorable à un enrichissement des dépôts en Ni.

III.1.1.4. Courbes d'impédance électrochimique

La **Fig.III-11** représente le diagramme d'impédance de l'électrode d'acier obtenu à partir des électrolytes alcalins à base du complexant EDTA à différentes concentrations. Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel d'abandon : $-0.8\text{ V} / \text{Ag}|\text{AgCl}$ Dans le plan complexe $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$ d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 5mHz à une amplitude de 10mV . Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences.

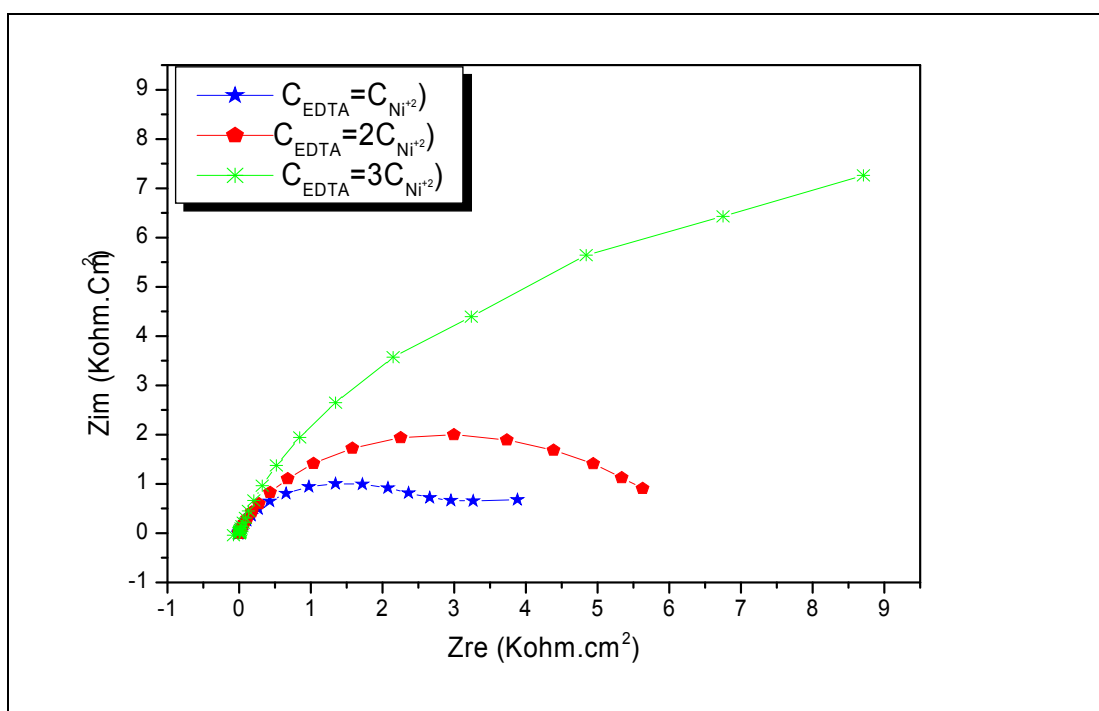


Fig.III-11 : Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans l'électrolyte alcalin à base d'EDTA, à différentes concentrations.

Tableau 3 : Concentration de l'EDTA (g/l)

$C_{EDTA}=C_{Ni}^{+2}$	$C_{EDTA}=2C_{Ni}^{+2}$	$C_{EDTA}=3C_{Ni}^{+2}$
ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 EDTA=6.32 NaOH=150	ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 EDTA=12.66 NaOH=150	ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 EDTA=19 NaOH=150

Le diagramme de Nyquist montre que si la concentration de l'EDTA égale la concentration du Ni ($C_{EDTA}=C_{Ni}^{+2}$), il existe deux boucles capacitives. La boucle à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge et la boucle à basse fréquence au mécanisme de diffusion, convection, adsorption, désorption.

Par contre pour les autres concentrations étudiées ($C_{EDTA}=2C_{Ni}^{+2}$, $C_{EDTA}=3C_{Ni}^{+2}$), existe une seule boucle capacitive à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge.

Une diminution de la taille des trois boucles capacitives sur le diagramme de Nyquist est notée lorsque la concentration du complexant EDTA diminue ce qui pourrait être le résultat de la formation de complexes qui se stabilisent beaucoup plus avec la concentration du complexant ou bien le résultat d'adsorption du ligand sur la surface d'électrode.

III.1.2 L'acide citrique :

III.1.2.1 voltamétrie cyclique

L'étude de l'alliage Zn-Ni est complétée par celle d'électrodéposition du zinc et du nickel dans le même milieu.

Tableau 4: composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni :

Composition d'électrolyte (g/l)		
électrodéposition du zinc	électrodéposition de Ni	électrodéposition du Zn-Ni
NaOH=150 ZnO=13 Acide citrique=7.14	NaOH=150 NiSO ₄ =4.47 Acit=7.14	NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 A cit=7.14

Tableau 5: Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant acide citrique :

Composition d'électrolyte (g/l)	Densité de courant, i_c , A/dm ²	Qualité des dépôts
NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 Acide citrique=7.14	0.5-1.0	gris
	2.0	mat
	3.0	spongieux

Dans cette partie à la place de l'EDTA c'est l'acide citrique qui joue le rôle du complexant.

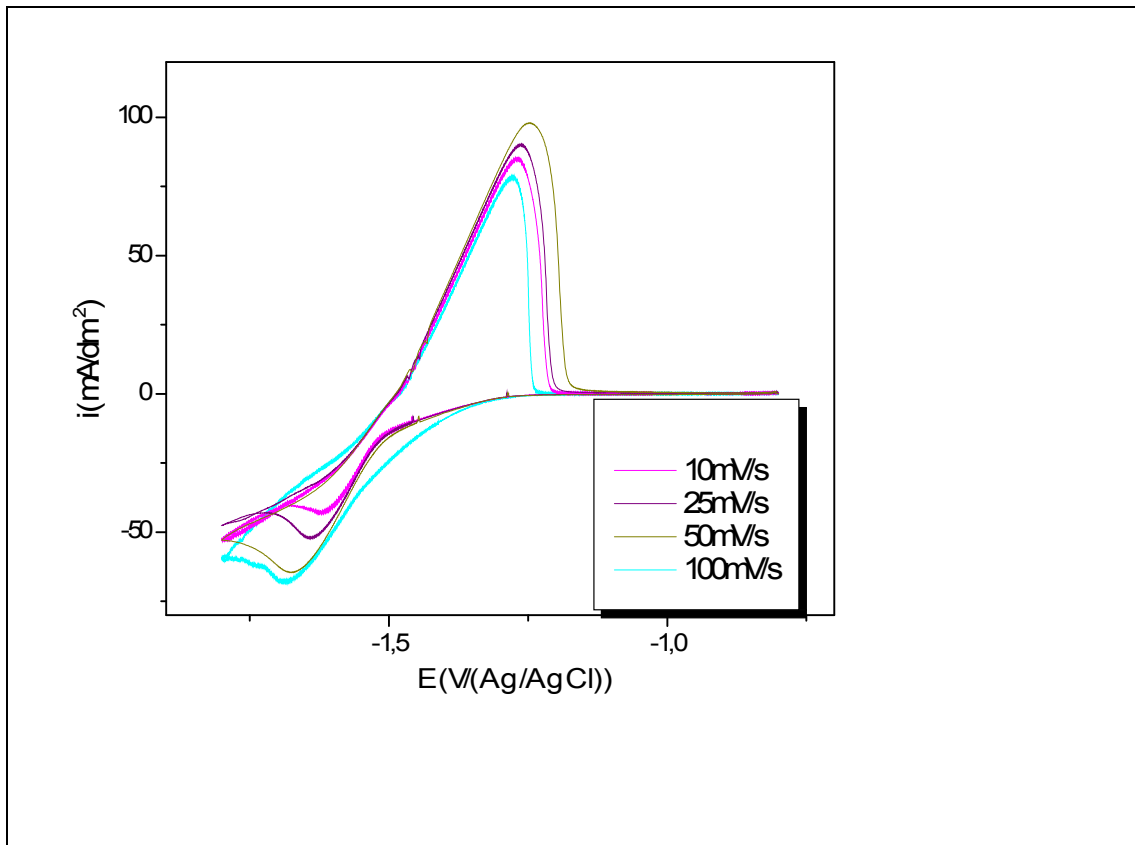


Fig.III-12 : Voltammogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.

La **Fig.III-12** montre que la vitesse de balayage agit sur la hauteur des pics cathodiques, et déplace légèrement les potentiels de passivations des dépôts de Zn de

l'ordre de 90 mV. Ce résultat différent de celui de l'EDTA est dû sans doute au pouvoir plus complexant de l'acide citrique des ions Zn^{2+} .

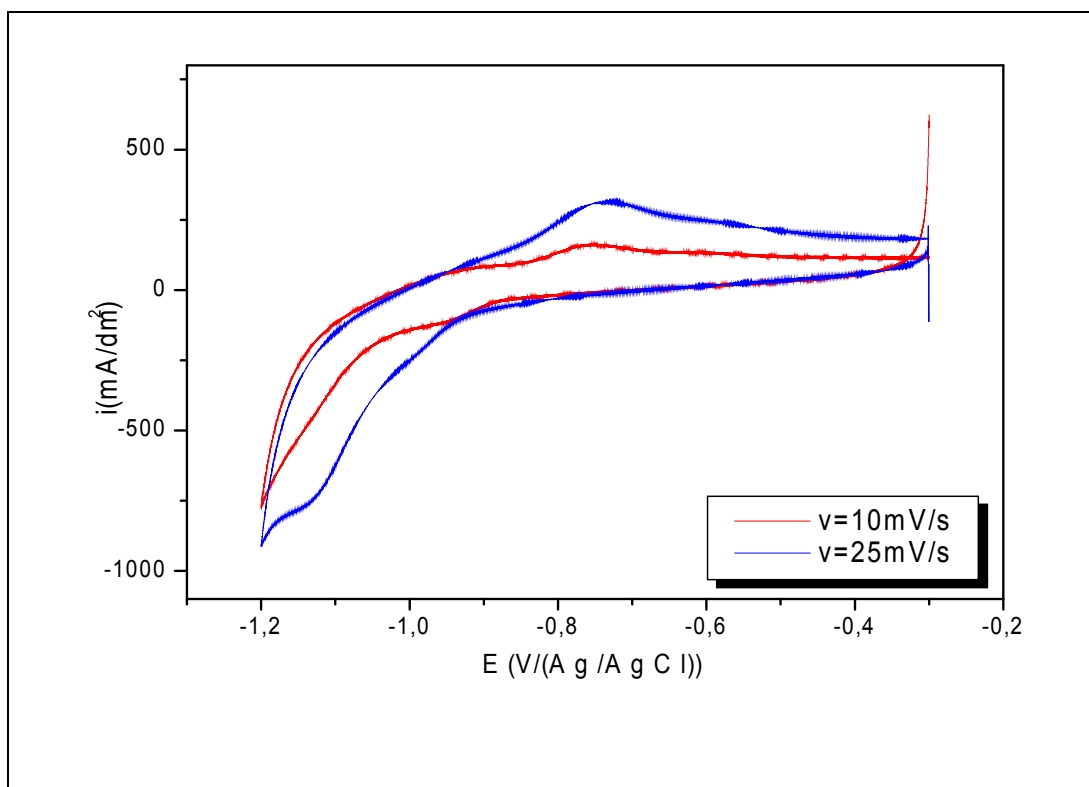


Fig.III-13 : Voltammogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.

Dans le cas du Ni (**Fig.III-13**) la partie cathodique comporte des paliers très nets, dont la hauteur augmente avec la vitesse de balayage. Quant à la partie anodique, les pics suivent le même effet et montre une dissolution importante du Ni : 165-309 mA/dm².

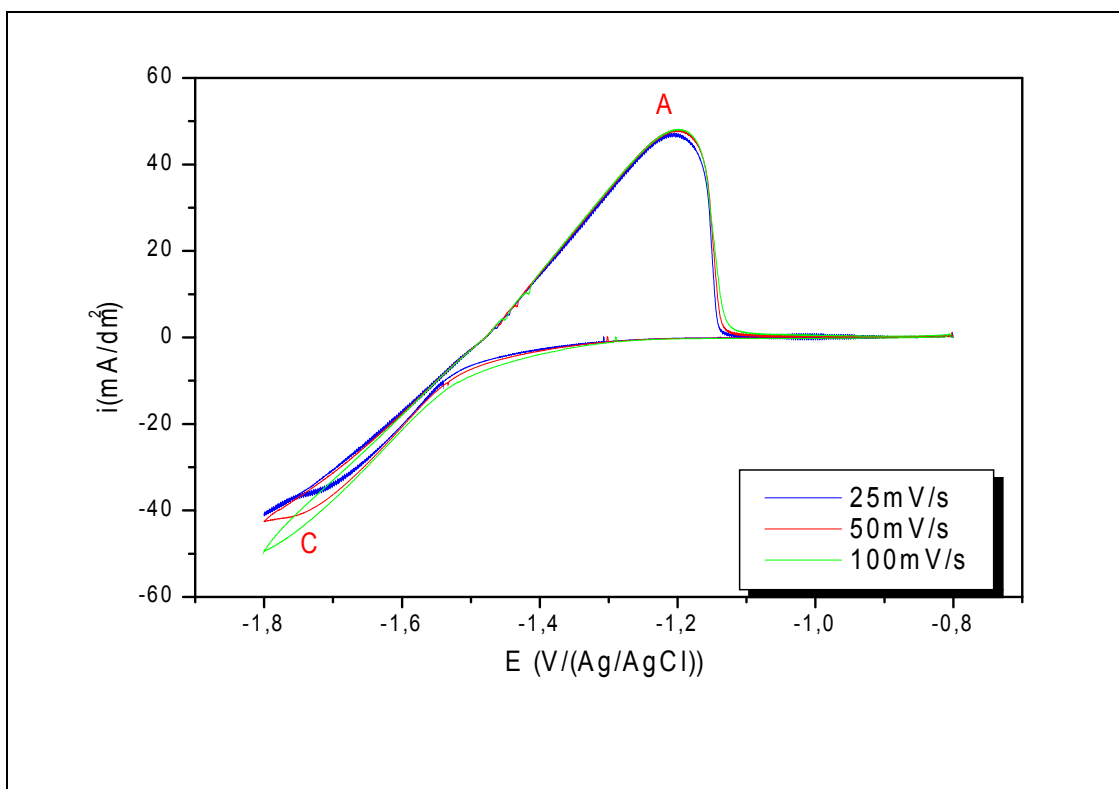


Fig.III-14 : Voltamogramme de l'électrode d'acier obtenu dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.

Pour l'alliage Zn-Ni, les courbes de voltamétrie cyclique sont tracées du potentiel stationnaire : -0.8 V/ (Ag/AgCl) jusqu'à -1.8 V/ (Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage (**Fig.III-14**). La partie cathodique comporte un pic C centré à -1.71 V/ Ag|AgCl qui est dû sans doute à la réduction simultanée des complexes de Ni²⁺ et Zn²⁺ : [Ni-acide-Cit] et [Zn(OH)₄]²⁻. Aux potentiels plus électronégatifs, l'augmentation de la densité de courant reflète l'évolution de l'hydrogène.

Le balayage retour montre un autre pic A centré à -1.22 V/ Ag|AgCl résultant d'électrodissolution du dépôt Zn-Ni suivi d'une passivation complète à partir de -1.13 V/ Ag|AgCl. L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne l'élévation du palier de réduction et aucune influence sur la partie anodique. Ce qui pourrait être la conséquence d'une composition invariable du dépôt Zn-Ni en fonction de la densité de courant. La variation entre le courant du pic C et la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire (**Fig.III-15**) cette linéarité est prévue pour les processus qui se produisent sous contrôle diffusionnel. Cependant, la droite, ne passant pas par l'origine, indique qu'un autre processus additionnel autre que la diffusion, se produit [131].

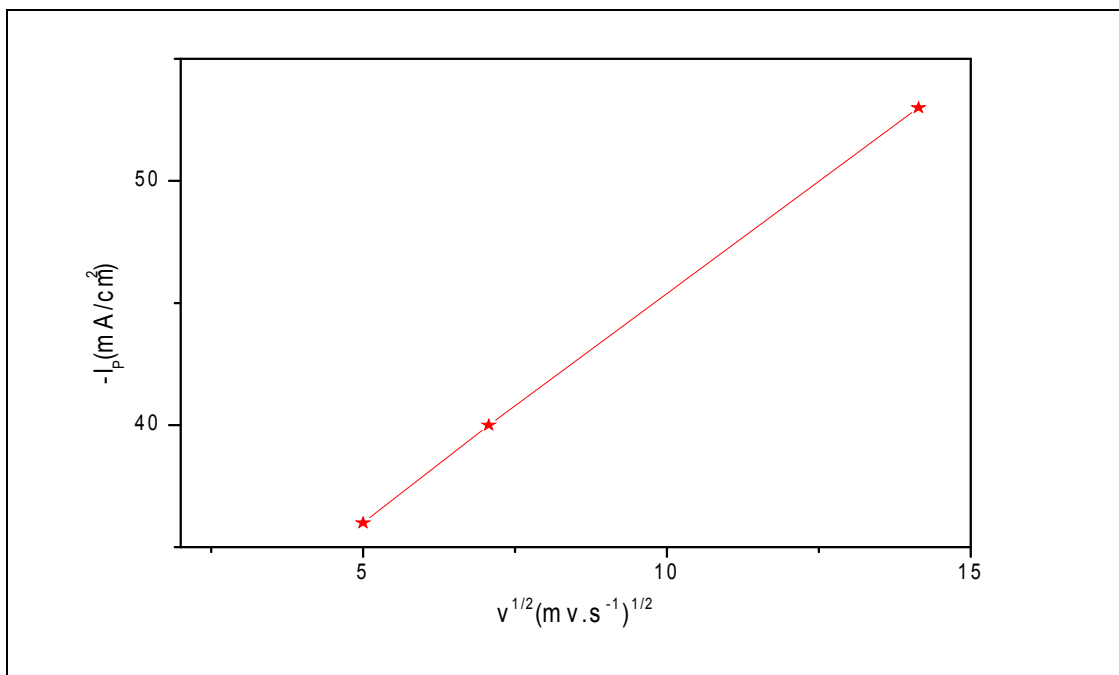


Fig.III-15: Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique à différentes vitesses de balayage.

L'étude de la codéposition du Zn et du Ni est réalisé par le tracé des courbes de voltamétrie cyclique à partir des potentiels stationnaires : -0.3 V/ Ag|AgCl pour le Ni, -0.8 V/ Ag|AgCl pour le Zn et l'alliage Zn-Ni, jusqu'à -1.8 V/ Ag|AgCl. Les résultats obtenus (**Fig.III-16**) montre que le voltamogramme du Ni présente un palier de réduction à partir du potentiel -0.88 V/ Ag|AgCl et un pic A₃ d'électrodissolution du nickel métallique.

Par contre, les courbes du Zn et Zn-Ni sont pratiquement superposables. Ce qui témoigne que les dépôts obtenus sont très riches en Zn (~ 90%). Ce qui prouve bien que la codéposition est anormale puisque le Zn inhibe fortement le processus d'électroréduction du Ni²⁺ et déplace le dégagement d'hydrogène vers les valeurs les plus électronégatives. Des résultats semblables sont rapportés par Ohtsuka [132].

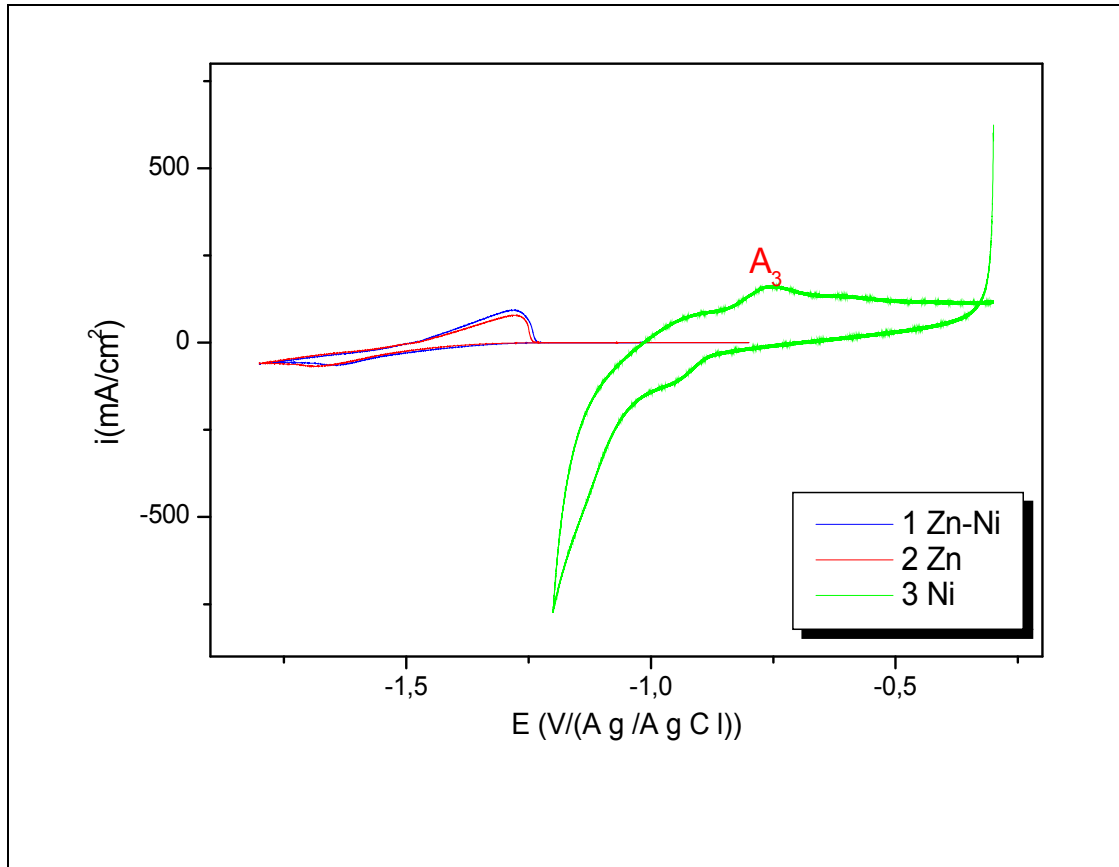


Fig.III-16 : Voltammogrammes de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique; 150 NaOH, 13 ZnO, 7.14 acide citrique; 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique à $v=10\text{mV/s}$.

III.1.2.2. chrono-potentiométrie

Les courbes chrono-potentiométrie (**Fig.III-17**) montrent que le temps de nucléation est fonction de la densité de courant.

Aux faibles densités de courant (0.1A/dm^2) la nucléation est pratiquement nulle. Plus la densité de courant augmente ($0.5\text{-}2\text{A/dm}^2$) plus les centres de nucléation augmente. C'est pourquoi au début d'électrodéposition, on recommande de travailler à une forte densité de courant pour créer beaucoup de centres de nucléation afin de revenir à la densité de courant choisie.

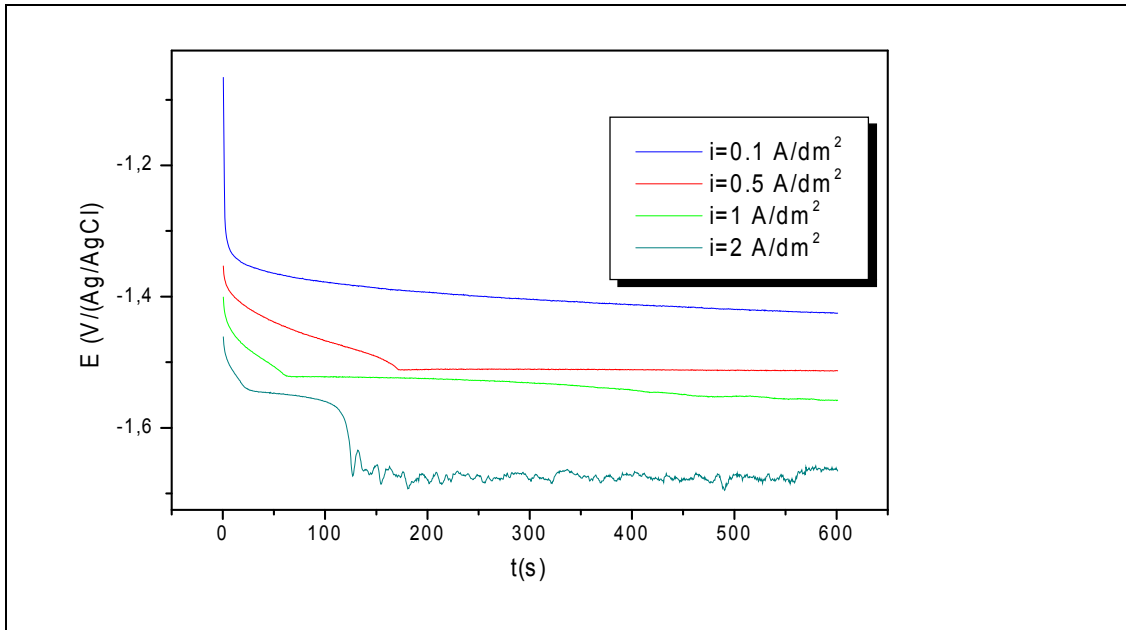


Fig. III-17: Courbes $E(t)$ d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique.

III.1.2.2.1. Influence du temps de dépôt sur l'allure des courbes de chronopotentiométrie

D'après la **Fig.III-18**, nous constatons que l'épaisseur des dépôts augmente en fonction du temps d'électrolyse à même densité de courant cathodique. Ce qui nous permet d'évaluer l'épaisseur du dépôt obtenu à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Le saut du potentiel de -1.4 V/ Ag|AgCl à +0.8 V/ Ag|AgCl est due au changement de la nature de la surface d'électrode qui passe de l'état d'alliage Zn-Ni à l'état de l'acier nu.

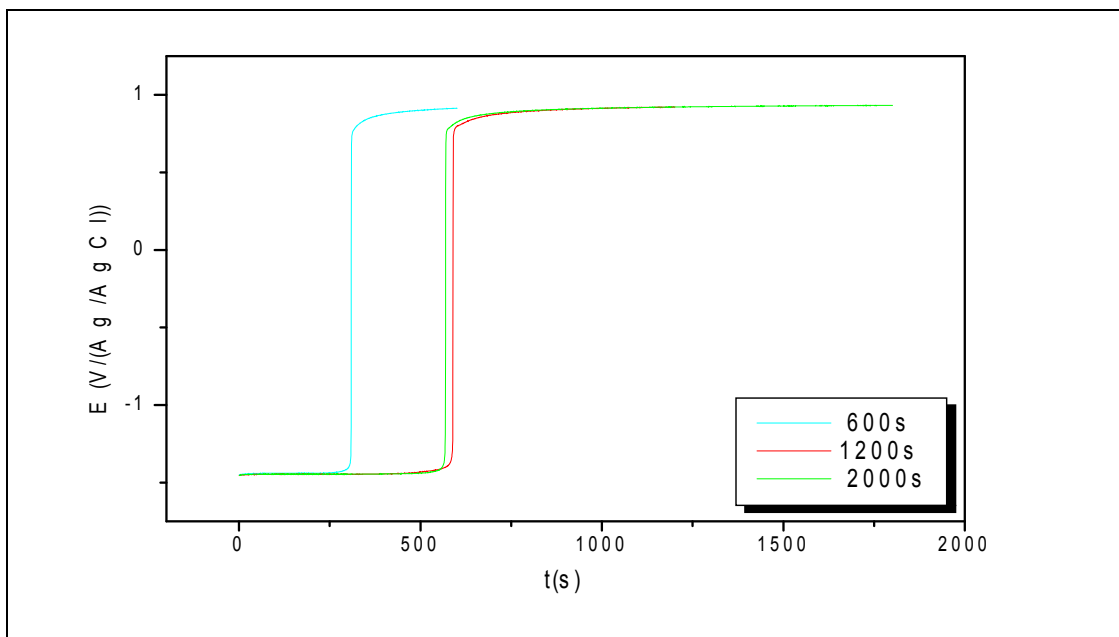


Fig.III-18: Chrono-potentiométrie à courant anodique : $2A/dm^2$ pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique $i_c = 2A/dm^2$ pendant différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique.

III.I.2.3. Les courbes ALSV

La **Fig.III-19** montre l'ALSV à courant imposé de Zn-Ni déposé sur acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte alcalin contenant le complexant l'acide citrique. Ces courbes sont similaires à celles du complexant EDTA ; les hauteurs des pics sont pratiquement les mêmes, par contre les potentiels correspondant aux pics se déplacent légèrement vers les valeurs les plus électropositives.

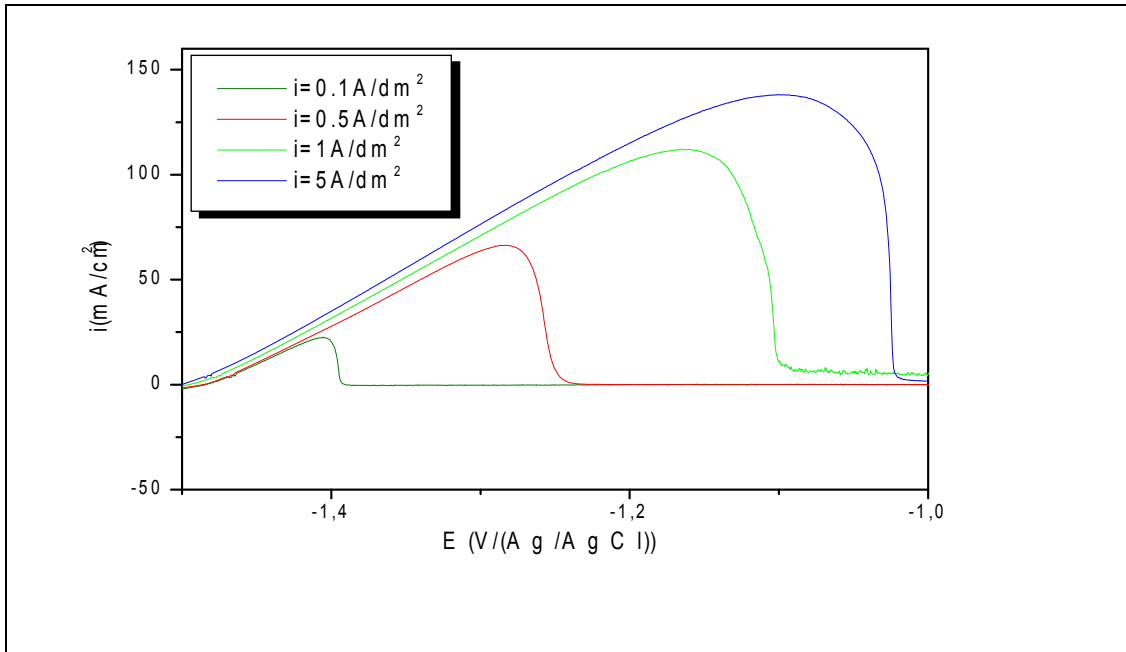


Fig.III-19: ALSV à courant contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chronopotentiométrie à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique.

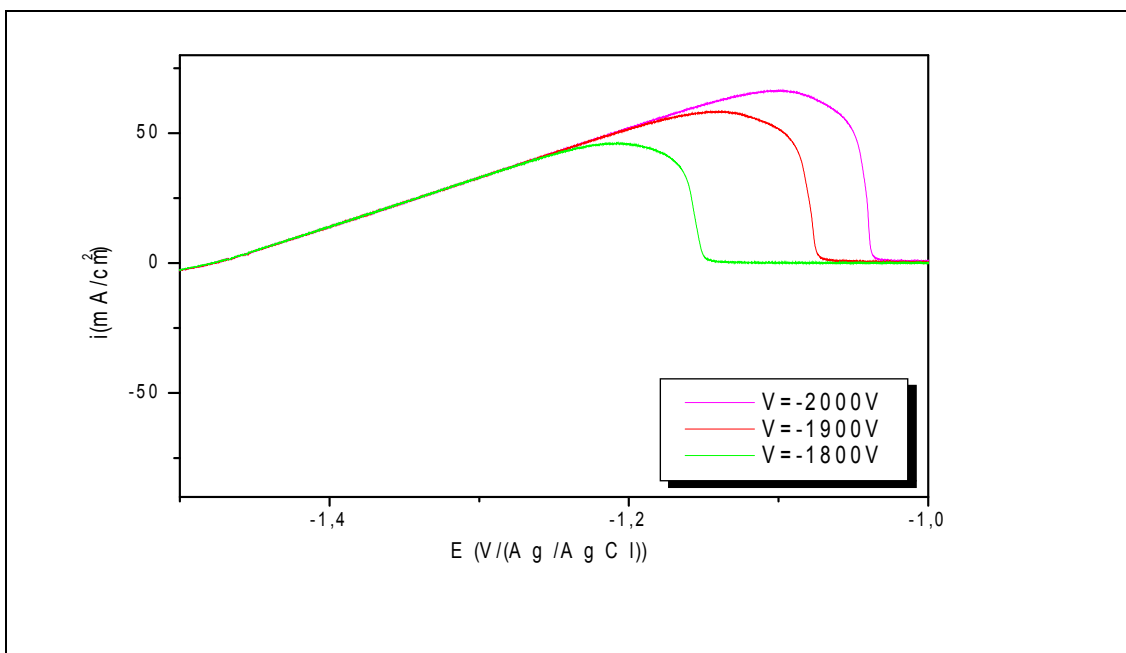


Fig.III-20: ALSV à potentiel contrôlé de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu par chronopotentiométrie déposé pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.14 acide citrique, à $v=10\text{mV/s}$.

Les courbes ALSV à potentiel anodique contrôlé, se caractérise par une partie active de forme linéaire déjà observé dans la **Fig.III-20**. Les densités de courant sont

nettement inférieures et les potentiels des pics sont plus électropositifs. Ce ci concorde avec le pouvoir fort complexant de l'acide citrique.

III.1.2.4. Courbes d'impédance électrochimique

La **Fig.III-21** représente le diagramme d'impédance de l'électrode d'acier obtenues à partir des électrolytes alcalins à base du complexant Acide citrique à différentes concentrations. Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel d'abandon : -0.8 V/ Ag|AgCl Dans le plan complexe $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$ d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 5mHz à une amplitude de 10 mV.

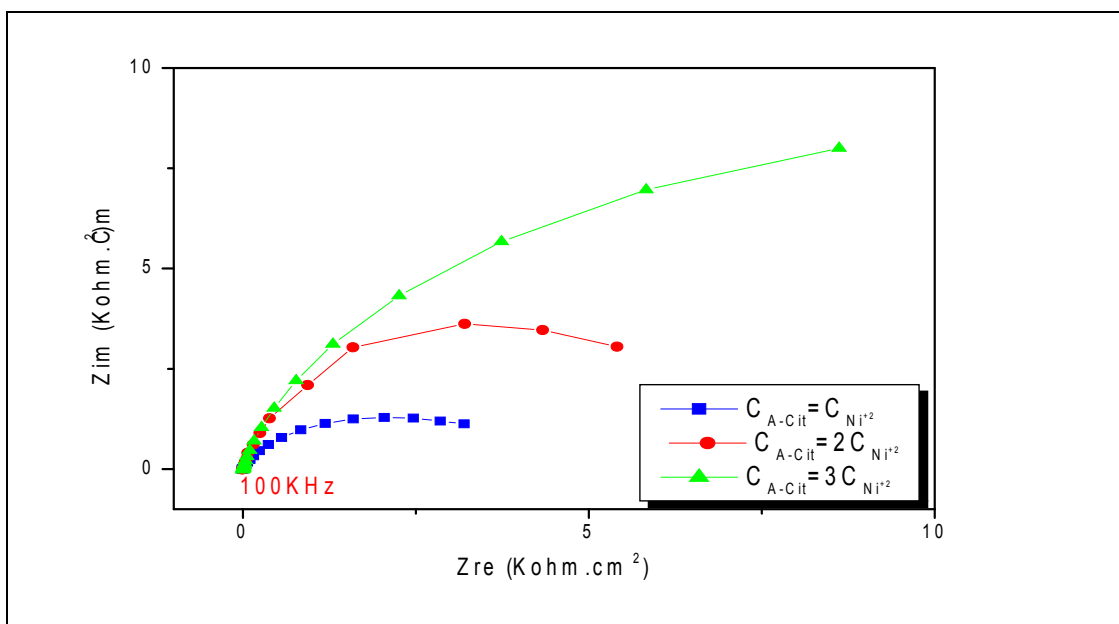


Fig.III-21: Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans l'électrolyte à base de l'acide citrique.

Tableau 6 : concentration de l'acide citrique (g/l) :

$C_{A-Cit} = C_{Ni^{+2}}$	$C_{A-Cit} = 2C_{Ni^{+2}}$	$C_{A-Cit} = 3C_{Ni^{+2}}$
ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 A cit=3.5 NaOH=150	ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 A cit=7.14 NaOH=150g	ZnO=13 NiSO ₄ =25.3 A cit=11 NaOH=150

Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences. La capacité de la double couche C_d est déduite à partir des valeurs de f_c et de R_{tc} .

Pour les trois concentrations de l'acide citrique, existe une seule boucle capacitive à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge. Une diminution de la taille des trois boucles capacitives sur le diagramme Nyquist est notée lorsque la concentration du complexant acide citrique diminue, ce qui pourrait être le résultat de la formation de complexes qui se stabilisent beaucoup plus avec la concentration du complexant ou bien le résultat d'adsorption du ligand sur la surface d'électrode.

III.1.3. Gluconate de sodium

III.1.3.1. voltamétrie cyclique

Tableau 7: composition d'électrolytes de Zn, Ni et Zn-Ni :

Composition d'électrolyte (g/l)		
Electrodéposition du Zn	Electrodéposition du Ni	Electrodéposition de Zn-Ni
NaOH=150 ZnO=13 Gluconate-Na=7.41	NaOH=150 NiSO ₄ =4.47 G.Na=7.41	NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 G.Na=7.41

Les caractéristiques essentielles de l'électrolyte à base de gluconate de sodium, sont portées sur le tableau 11 :

Tableau 8: Caractéristiques essentielles d'électrolyte pour l'électrodéposition du Zn-Ni avec le complexant gluconate de sodium.

Composition d'électrolyte (g/l)	Densité de courant cathodique (i_c), A/dm ²	Qualité des dépôts
NaOH=150 ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 G.Na=7.41	0.5-1.0	gris
	2.0	mat
	3.0-7.0	spongieux

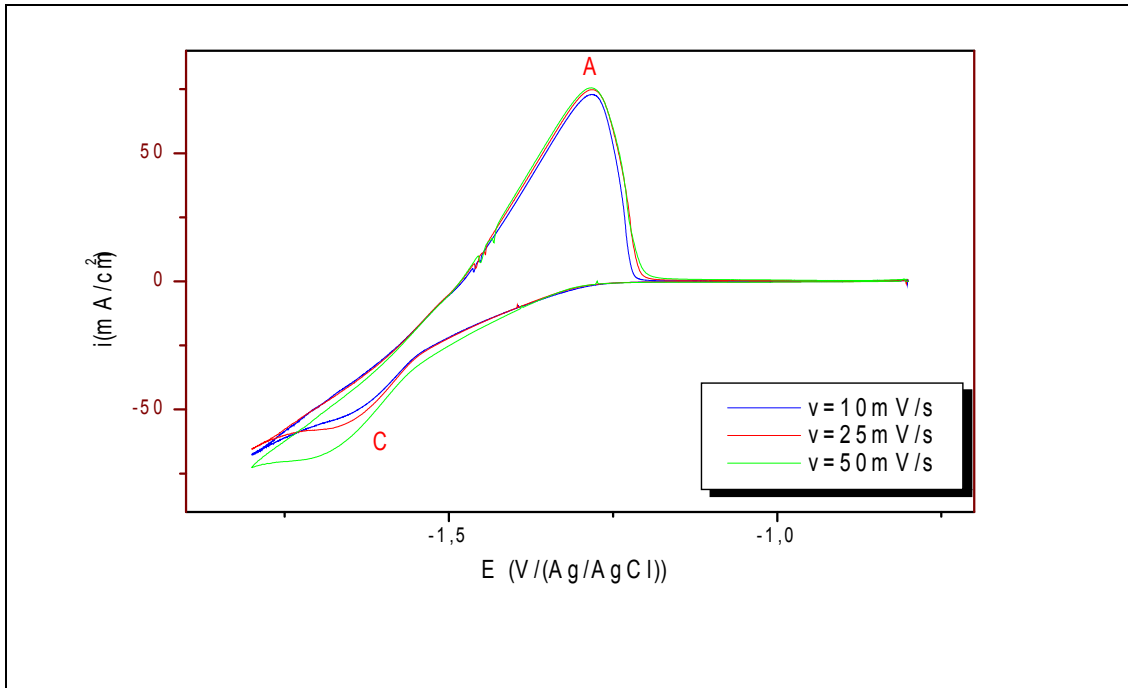


Fig.III-22 : Voltammogramme de l'électrode d'acier dans (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 7.41 gluconate de sodium, à différentes vitesses de balayage.

La Fig.III-22 montre que la vitesse de balayage agit sur l'allure des courbes cathodiques et n'a aucun effet sur la partie anodique dans le cas du zinc. La superposition des courbes anodiques est tout à fait logique puisqu'il s'agit de l'électrodissolution du zinc suivie d'une passivation.

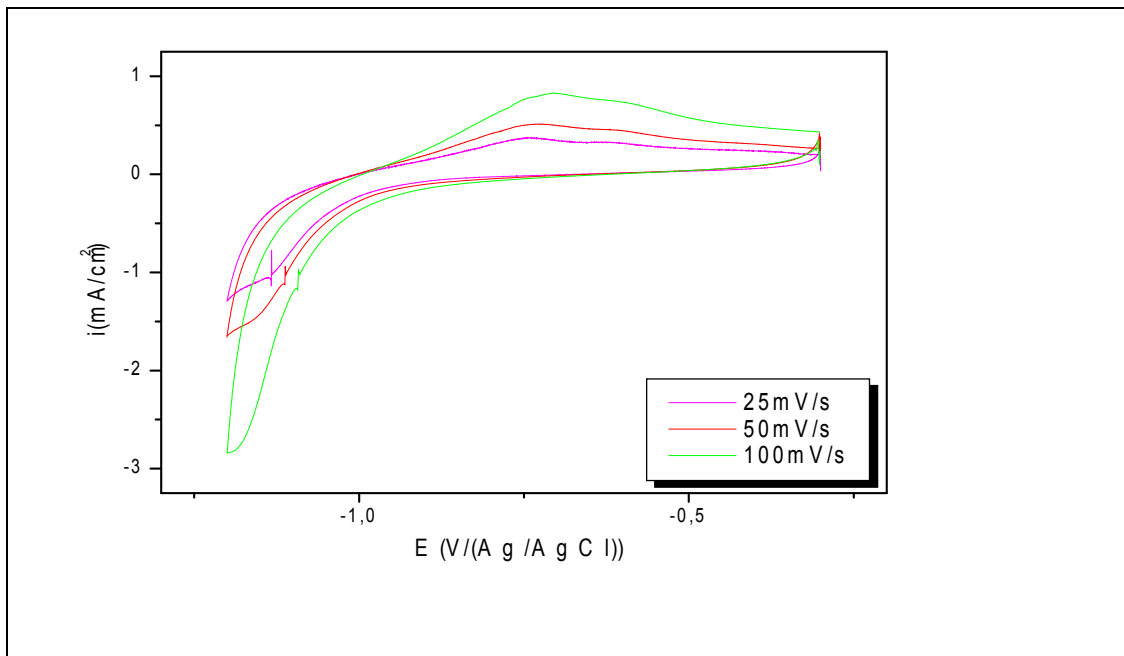


Fig.III-23: Voltammogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 7.41 du gluconate de sodium, à différentes vitesses de balayage.

Dans le cas d'électrodéposition du Ni (**Fig.III-23**), la partie cathodique comporte des paliers très nets dont la hauteur augmente avec la vitesse de balayage. Quant à la partie anodique, les pics suivent le même effet et montre une dissolution importante du Ni : 368-825 mA/dm² et d'une passivation progressive par rapport à celle du Zn.

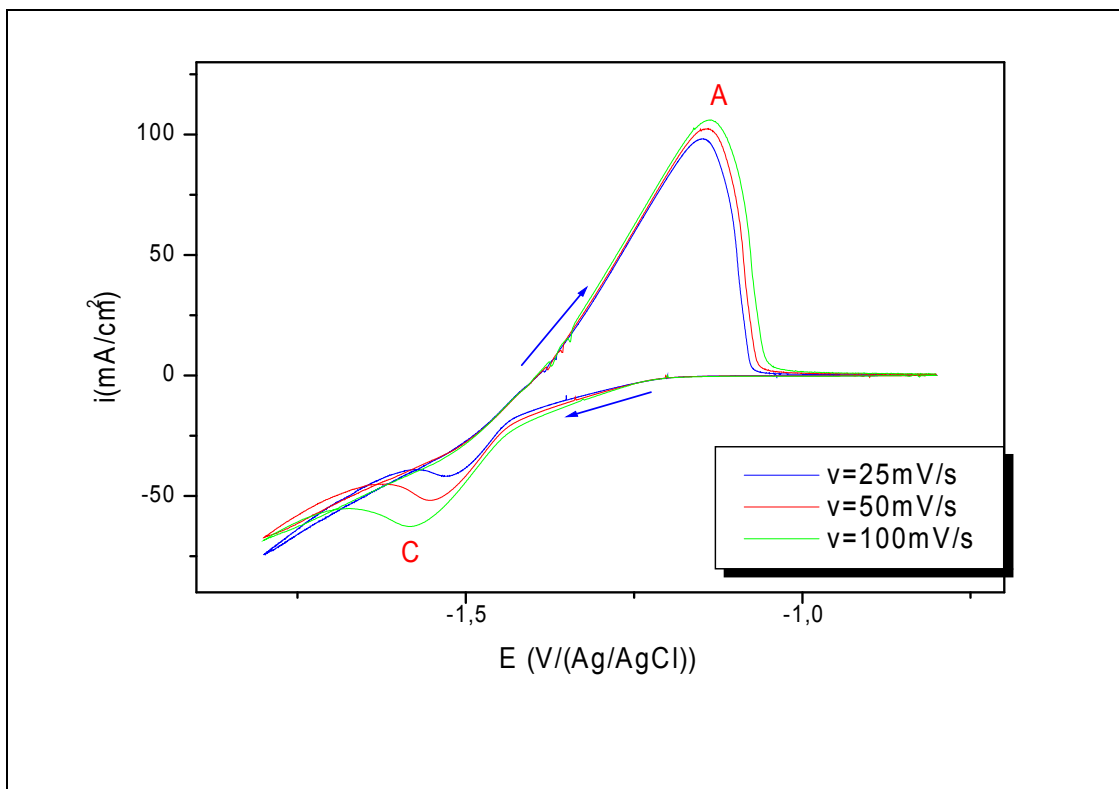


Fig.III-24 : Voltamogramme de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium à différentes vitesses de balayage.

Pour l'alliage Zn-Ni, les courbes de voltamétrie cyclique sont tracées du potentiel stationnaire : -0.8 V/ (Ag/AgCl) jusqu'à -1.8 V/ (Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage (**Fig.III-24**). La partie cathodique comporte un pic C qui se déplace de -1.527 à -1.158 V/ Ag|AgCl et qui est dû sans doute à la réduction simultanée des complexes de Ni²⁺ et Zn²⁺ : [Ni-G-Na] et [Zn(OH)₄]²⁻. Le balayage retour montre que les courbes de dissolution d'alliage Zn-Ni pratiquement se superpose et leurs pic se manifeste au potentiel : -1.15 V/ Ag|AgCl. Ce si pourrait être le résultat d'électrodissolution du dépôt de Zn-Ni de composition suffisamment constante.

La variation entre le courant du pic C et la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire (**Fig.III-25**) cette linéarité est prévue pour les processus qui se produisent sous contrôle diffusionnel. Cependant, la droite, ne passant pas par l'origine, indique qu'un autre processus additionnel autre que la diffusion, se produit [131].

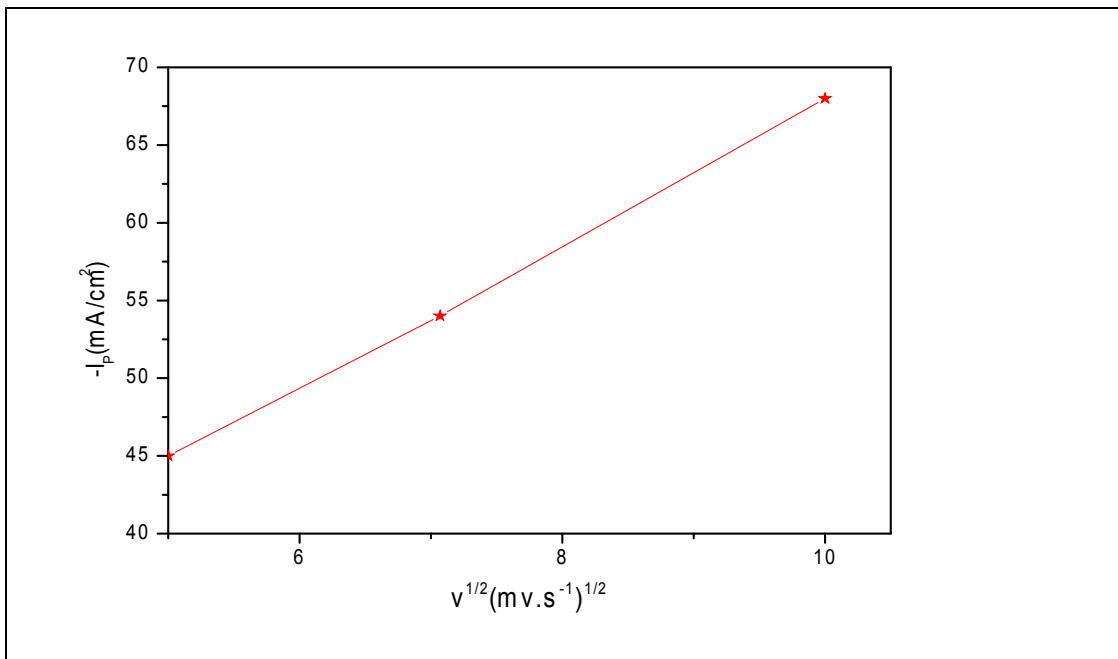


Fig.III-25 : Evolution de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage lors l'électrodéposition de Zn-Ni dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium à différentes vitesses de balayage.

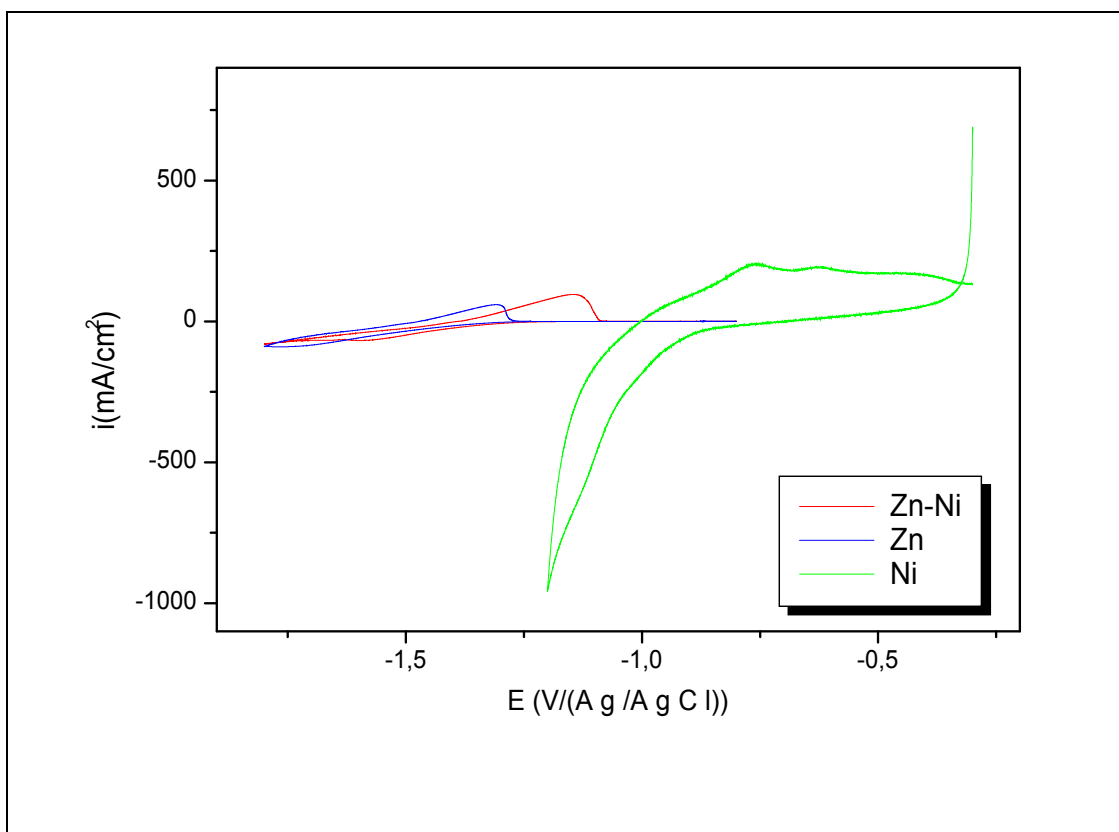


Fig.III-26: Voltamogramme de l'électrode d'acier dans les électrolytes (g/l): 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium; 150 NaOH, 13 ZnO, 7.41 gluconate de sodium; 150 NaOH, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium, à $v=10\text{mV/s}$.

L'étude de la codé position du Zn et du Ni est réalisé par le tracé des courbes de voltamétrie cyclique à partir des potentiels stationnaires : -0.3 V/ Ag|AgCl pour le Ni, -0.8 V/ Ag|AgCl pour le Zn et l'alliage Zn-Ni, jusqu'à -1.8 V/ Ag|AgCl. Les résultats obtenus montrent que le voltamogramme du Ni présente un palier de réduction à partir du potentiel -0.76 V/ Ag|AgCl et un pic A₃ d'électro dissolution du nickel métallique au potentiel : -0.85 V/ Ag|AgCl (**Fig.III-26**).

Il est important de noter que les courbes anodiques du Zn, Ni et Zn-Ni sont nettement séparées. La courbe de l'alliage Zn-Ni se situe entre celles de Zn et du Ni. Il serait très probable que les dépôts d'alliages soient relativement riches en Ni.

III.1.3.2. chrono-potentiométrie

Les courbes chrono-potentiométrie (**Fig.III-27**) montrent que le temps de nucléation se réduit avec l'augmentation de la densité de courant.

Aux faibles densités de courant (0.1 A/dm^2) la nucléation est pratiquement nulle. Plus la densité de courant augmente plus les centres de nucléation augmentent. C'est pourquoi au début d'électrodéposition, on recommande de travailler à une forte densité de courant pour créer beaucoup de centres de germination sur les quels suivra la croissance de ses cristaux.

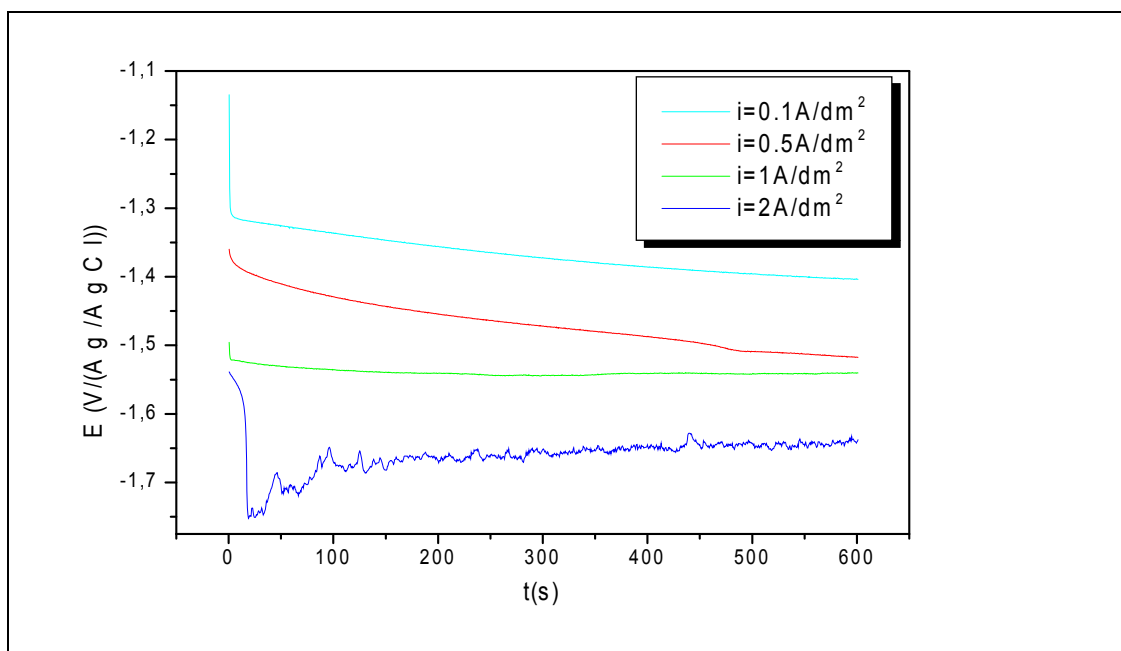


Fig.III-27: Courbes E-t d'électrode d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium.

III.1.3.2.1. Influence du temps de dépôt sur l'allure des courbes de chronopotentiométrie

D'après la **Fig.III-28**, nous constatons que l'épaisseur des dépôts augmente en fonction du temps d'électrolyse à même densité de courant cathodique. Ce qui nous permet d'évaluer rapidement l'épaisseur du dépôt obtenu à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Le saut du potentiel de $-1.396 \text{ V/ Ag|AgCl}$ à $+0.5 \text{ V/ Ag|AgCl}$ est due au changement de la nature de la surface d'électrode qui passe de l'état d'alliage Zn-Ni à l'état de l'acier nu.

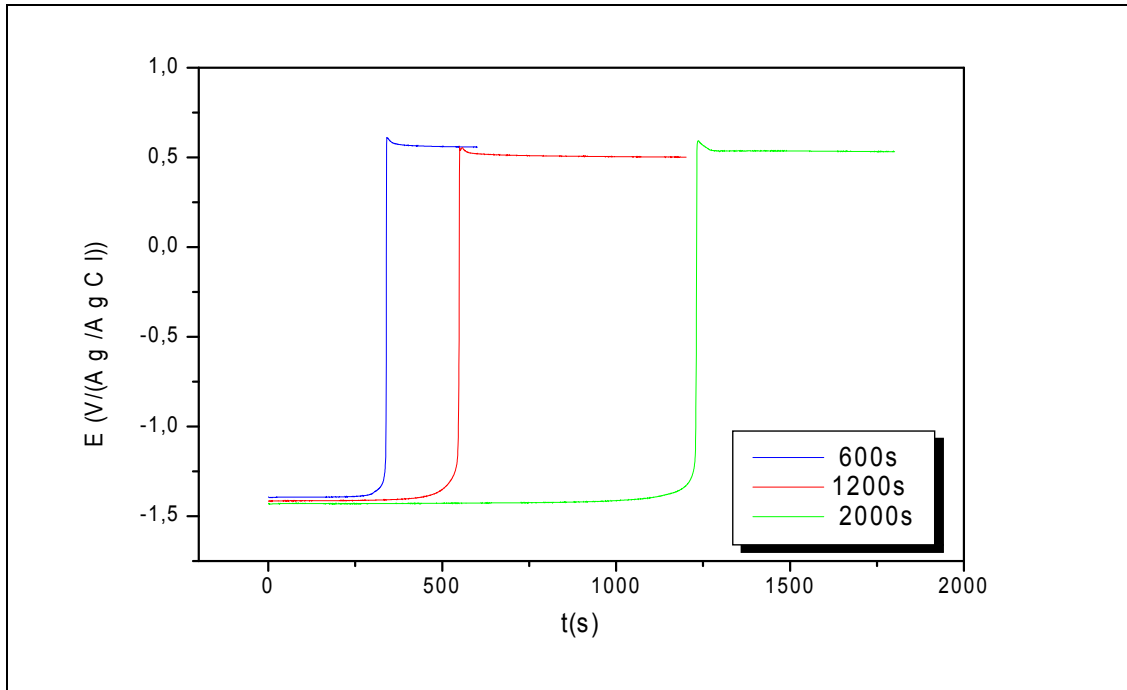


Fig.III-28: Chrono-potentiométrie à courant anodique : $2A/dm^2$ pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenues à courant cathodique : $i_c = 2A/dm^2$ à différents temps d'électrolyse dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium.

III.1.3.3. Les courbes ALSV

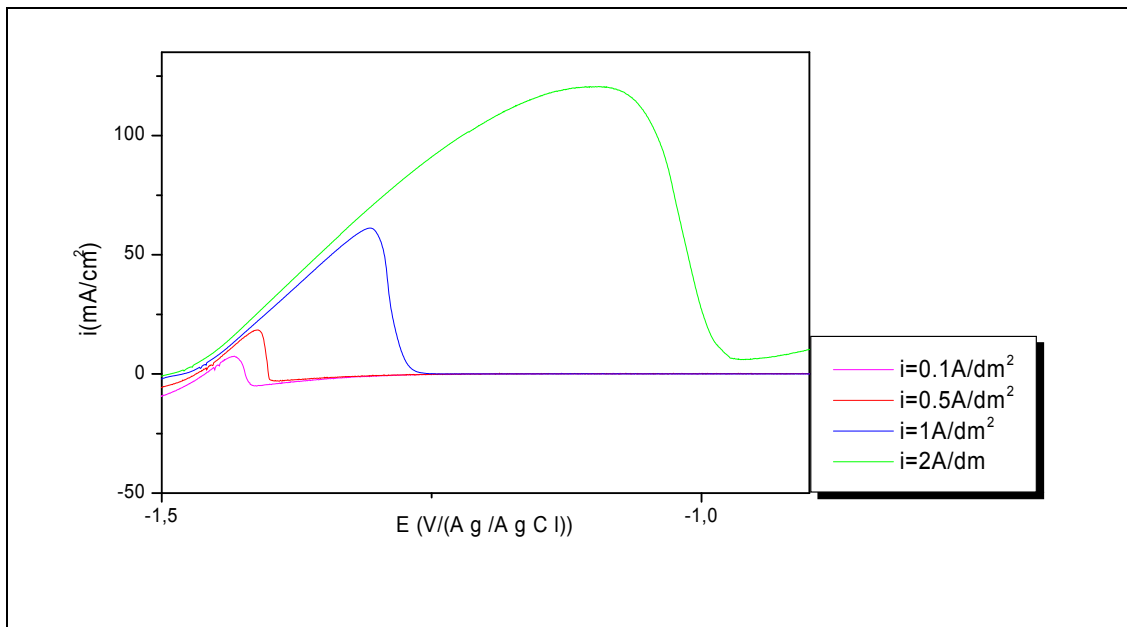


Fig.III-29: ALSV de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu à différentes densité de courants pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium, $v = 10mV/s$.

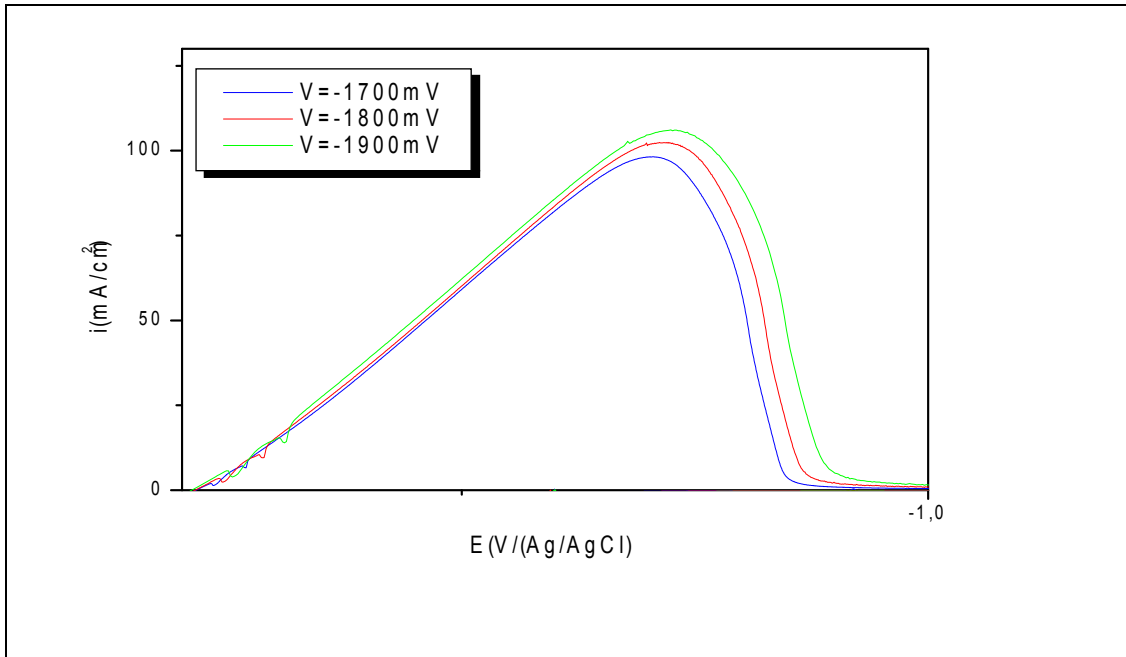


Fig.III-30: ALSV de dépôt d'alliage Zn-Ni obtenu à différents potentiels pendant 600s dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄, 7.41 gluconate de sodium, à $v=10\text{mV/s}$.

Contrairement à l'influence de la densité de courant, il ressort que les courbes obtenues à potentiel contrôlé de -1,7 à -1,9 V/ Ag|AgCl pratiquement se superposent avec une légère différence dans la partie du palier de passivation. Ce qui nous permet de conclure que les dépôts sont de même composition chimique.

III.1.3.4. Courbes d'impédance électrochimique

La **Fig.III-31** représente le diagramme d'impédance de l'électrode d'acier obtenues à partir des électrolytes alcalins à base du complexant gluconate de sodium à différentes concentrations. D'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 5mHz à une amplitude de 10mV dans le plan complexe $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$.

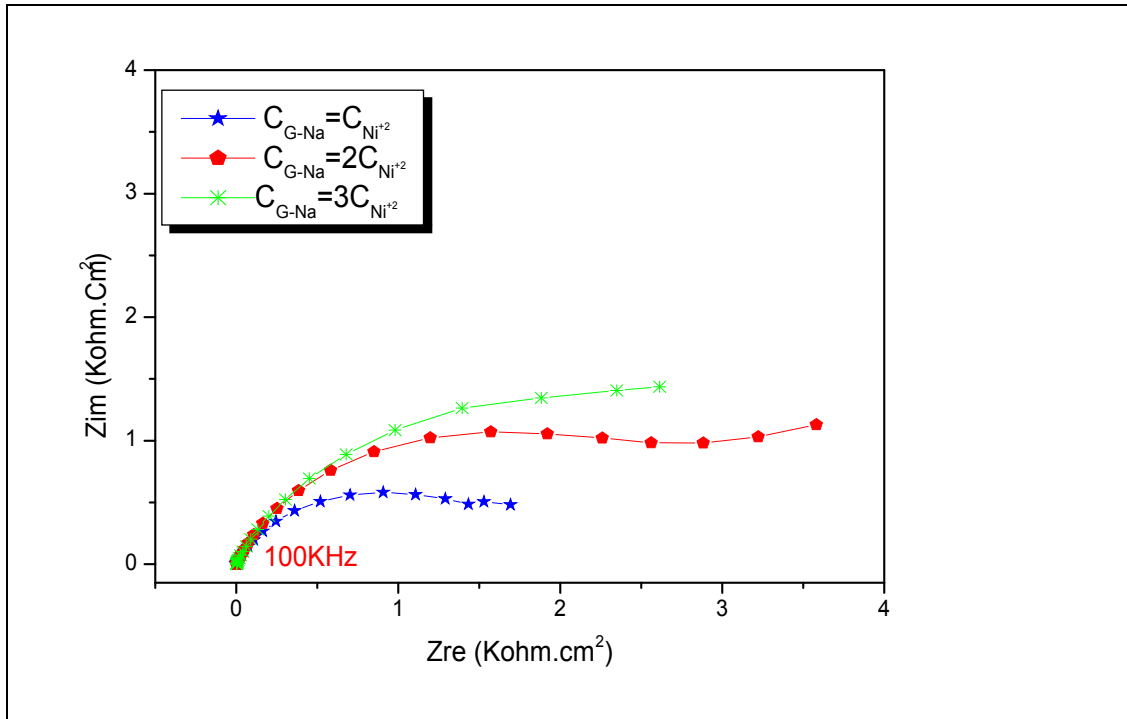


Fig.III-31 : Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier dans : l'électrolyte à base du complexant gluconate de sodium.

Tableau 9 : concentration du gluconate de sodium:

$C_{G-Na}=C_{Ni}^{+2}$	$C_{G-Na}=2C_{Ni}^{+2}$	$C_{G-Na}=3C_{Ni}^{+2}$
ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 G.Na=3.70 NaOH=150	ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 G.Na=7.41 NaOH=150	ZnO=13 NiSO ₄ =4.47 G.Na=11.12 NaOH=150

Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences. La capacité de la double couche C_d est déduite à partir des valeurs de f_c et de R_{tc} . Pour les deux concentrations du gluconate de sodium (égale et deux fois la concentration du Ni). Existe deux boucles capacitives. La boucle à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge et la boucles à basse fréquence au mécanisme de diffusion, convection, adsorption, désorption.

Par contres pour la troisième concentration, existe une seul boucle capacitive à haute fréquence peut être attribué au transfert de charge.

Une diminution de la taille des trois boucles capacitives sur le diagramme de Nyquist est noté lorsque la concentration du complexant (gluconate de sodium) diminue. Contrairement aux ligands EDTA, acide citrique, le gluconate de sodium se caractérise, aux basses fréquences, par des courbes qui reflètent un processus géré par la diffusion.

III.3. Etude comparative

Après l'étude de chaque complexant à part, nous tentons de les comparer entre eux dans le but de définir leur rôle dans le processus d'électrocrystallisation.

III.3.1 voltamétrie cyclique

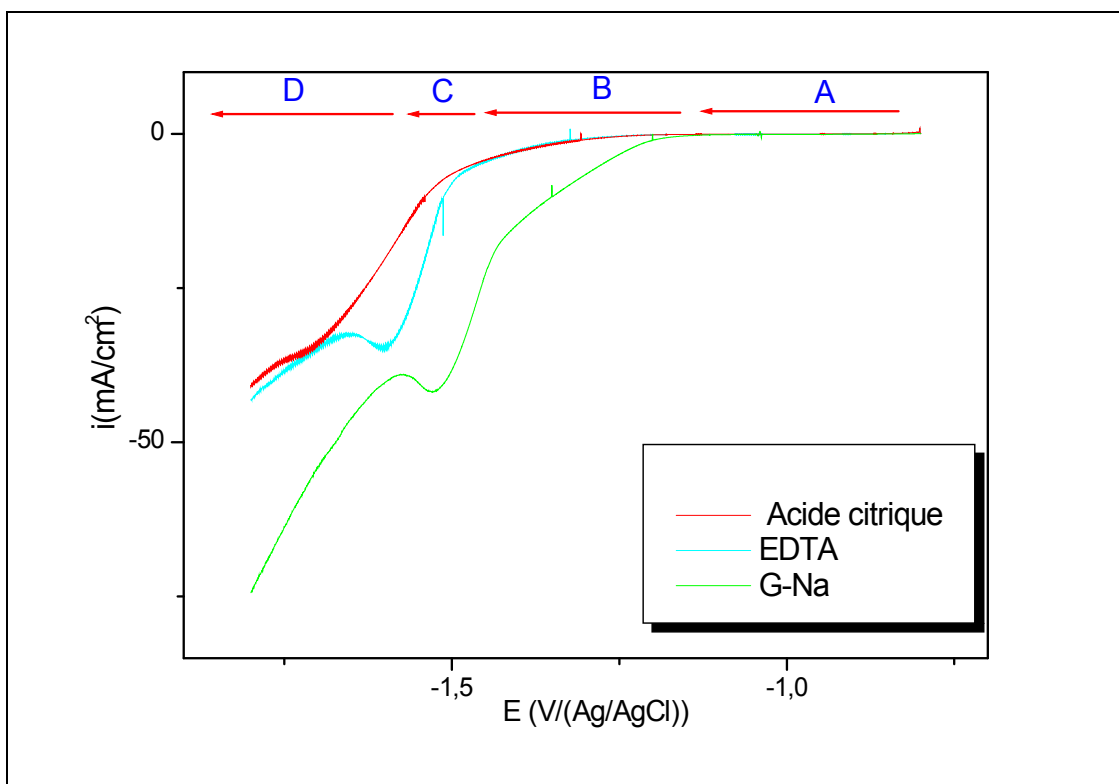


Fig.III-32 : Courbes cathodiques de polarisation en régime potentiodynamique en fonction de la nature du complexant de l'électrode d'acier dans l'électrolyte (g/l) : 150 NaOH, 13 ZnO, 4.47 NiSO₄ ; $3.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l du complexant ; à $v=10$ mV/s.

Les Courbes cathodiques de polarisation en régime potentiodynamique en fonction de la nature du complexant montre 4 domaines essentiels de potentiel représentent (**Fig.III-32**) :

A : aucun dépôt de Zn-Ni n'apparaît.

B : région contrôlée par transfert de charge et transport de masse.

C : région contrôlée par le transport de masse.

D : région d'évolution d'hydrogène sur les dépôts de Zn-Ni

Les dépôts de Zn-Ni commencent à se former à partir du potentiel $-1.29V/Ag|AgCl$. D'après la (**Fig.III-32**), la nature du complexant est déterminante pour l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni. Les dépôts se forment plus facilement en présence du gluconate de sodium, un peu moins pour l'EDTA et difficilement pour l'acide citrique. Ce résultat est dû, sans doute, au pouvoir complexant différent de ces substances. En plus nous pouvons avancer que l'acide citrique est le plus fort complexant du Ni^{2+} puisque le Zn^{2+} est sous forme de complexe très stable : $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

III.3.2 chrono-potentiométrie :

La chronopotentiométrie, pour les trois complexants, à $i_c = 2A/dm^2$ (**Fig.III-33**) : montre que le temps de nucléation croit dans le sens : gluconate de sodium-EDTA - acide citrique pour confirmer la stabilité croissante des complexes de Ni respectifs.

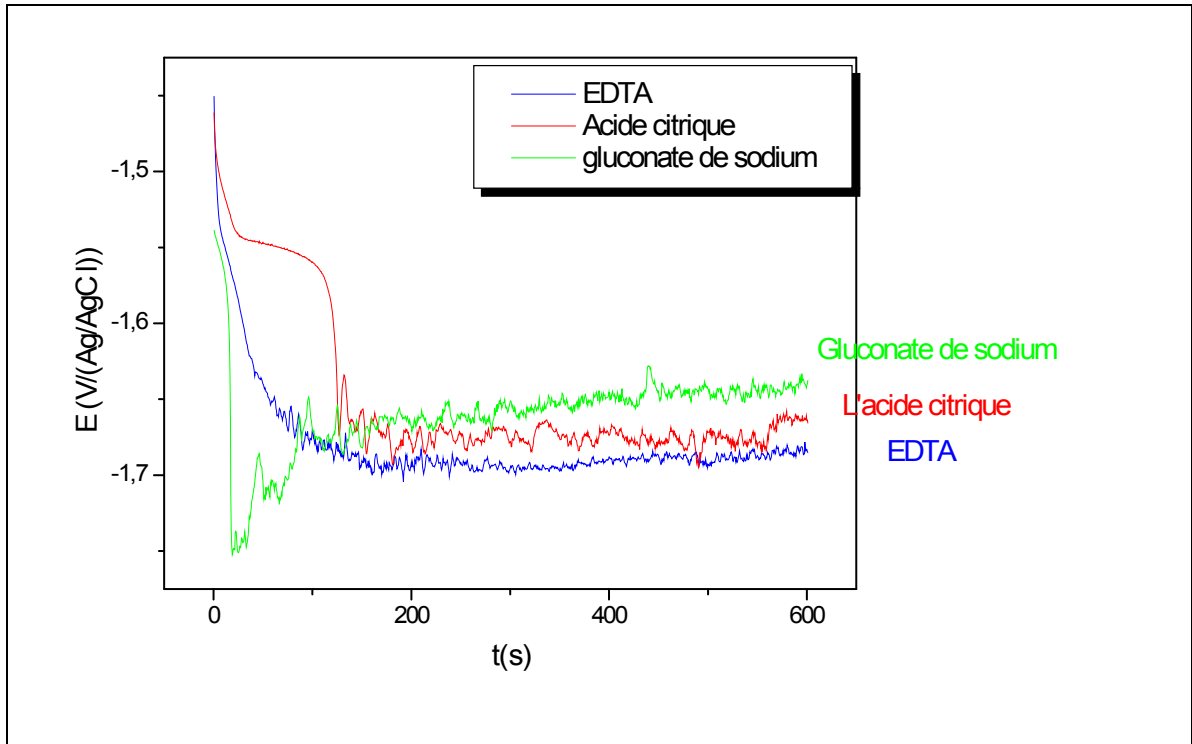


Fig.III-33: Courbes $E-t$ d'acier à $i=2A/dm^2$ dans les différents électrolytes à base des complexants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium Pendant $t=600s$.

III-3-3. Les courbes ALSV

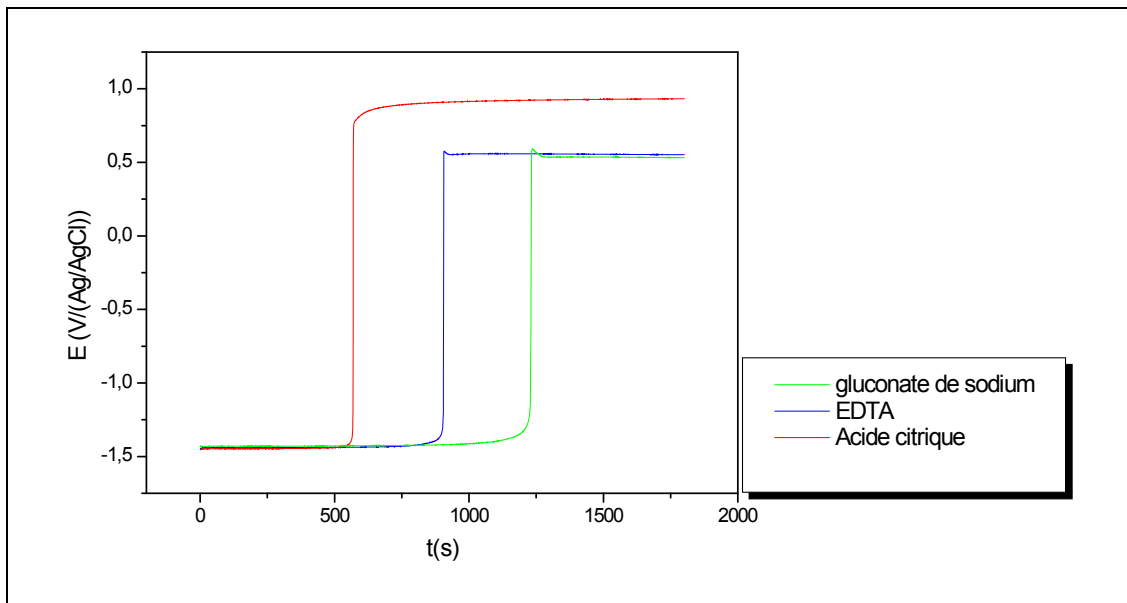


Fig.III-34: Chronopotentiométrie à courant anodique : $i_a = 2A/dm^2$ pour les dépôts d'alliages Zn-Ni obtenus à courant cathodique : $i_c = 2A/dm^2$ pendant 2000s d'électrolyse dans les différents électrolytes à base des complexants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium.

La chrono-potentiométrie en fonction de la nature des complexants (**Fig.III-34**) montre que les dépôts obtenus dans les mêmes conditions n'ont pas la même épaisseur. Ceci concorde avec les données des courbes de polarisation (**Fig.III-32**) où il est nettement clair que l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni se produit dans un domaine où l'hydrogène ne se dégage pas encore et que la vitesse d'électrodéposition décroît dans le sens Gluconate de sodium- EDTA -Acide citrique. Par conséquent, les épaisseurs suivent la même évolution.

III.3.4. Courbes d'impédance électrochimique

L'étude par l'impédance électrochimique des dépôts Zn-Ni sur acier a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution aqueuse. Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel d'abandon : -0.8 V/ Ag|AgCl. D'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 5mHz à une amplitude de 10mV.

Concernant les diagrammes SIE (spectroscopie d'impédance électrochimique) obtenus dans des solutions électrolytiques contenant l'acide citrique et l'EDTA, leur représentation en mode Nyquist montre l'existence d'une seule boucle dans le plan capacitif (**Fig.III-35**).

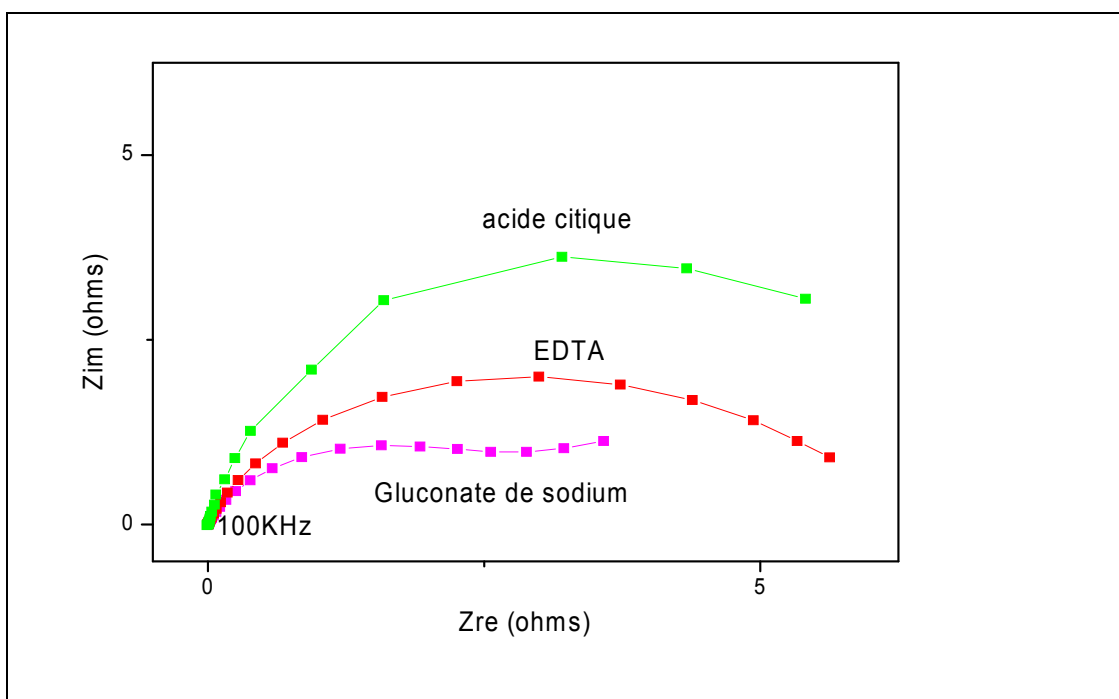


Fig.III-35 : Diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist, de l'électrode d'acier

dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium.

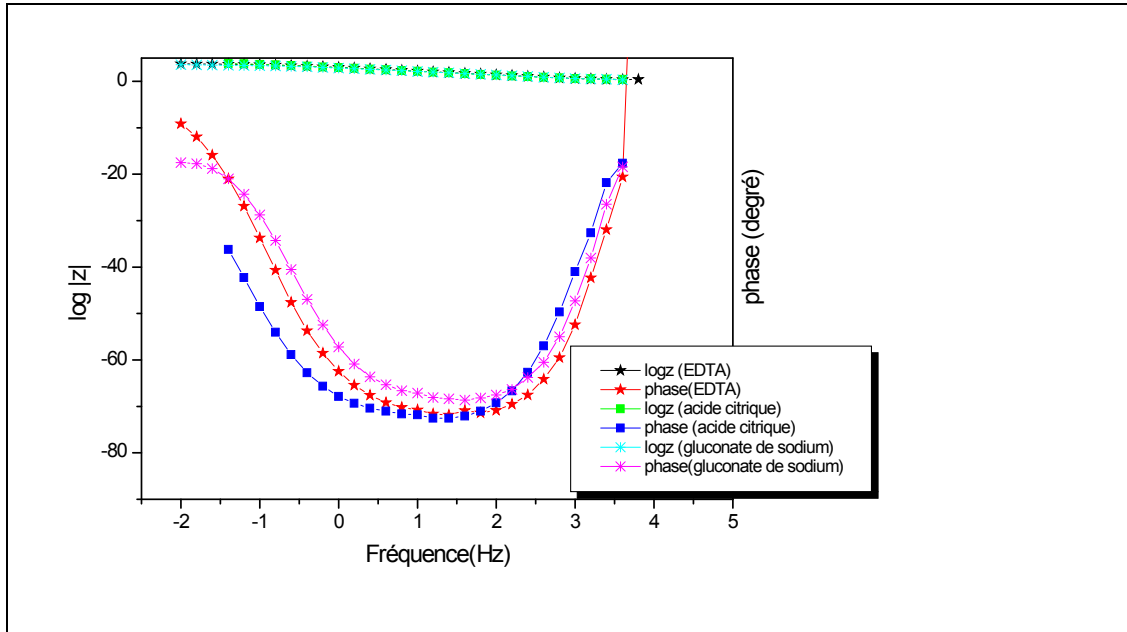


Fig.III-36 : Diagramme d'impédance dans le plan Bode, de l'électrode d'acier dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium.

Cependant, les diagrammes de Bode (pour les deux cas) montrent l'apparition de deux constantes de temps (**Fig.III-36**). Le premier temps est attribué à la formation chimique (déposition chimique) d'une couche fine du revêtement car les diagrammes ont été obtenus au potentiel de corrosion, d'un autre côté le deuxième temps est lié à la double couche électrique. A cet effet, les paramètres électrochimiques seront obtenus à partir de circuits équivalents composés de deux temps de relaxations. La simulation a été faite à l'aide du logiciel Zview.

Tableau 10 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'électrode d'acier dans les électrolytes à base de : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium.

Complexants	Résistances d'électrolyte R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	résistances de la couche R_C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(courant phase élément) CPE_c ($\mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(1-\alpha)}$)	α	résistances de transfert de charge R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(courant phase élément) CPE_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(1-\alpha)}$)	α'
Acide citrique	5.2	6000	181.14	0.81	4500	19.037	0.95
EDTA	6	4100	161.11	0.80	1700	26.00	0.85

En revanche, d'après les valeurs des résistances de la couche, il nous semble que l'électrodéposition à partir d'une solution contenant l'acide citrique permet des dépôts Zn-Ni plus compacts que ceux obtenus avec l'EDTA. Cependant, les valeurs des résistances de transfert de charge et des capacités de la double couche indiquent que le transfert de charge (activité électrochimique de l'interface) est plus lent. Ces constatations concordent bien avec les résultats déjà obtenus avec la voltamétrie cyclique (**Fig.III-32**), où l'électroréduction des ions métalliques est plus lente en présence d'acide citrique.

Pour le cas du gluconate de sodium, les diagrammes SIE montrent l'apparition, à basse fréquence, d'un phénomène de transport de masse ; mais qui n'est pas très prononcé. Un balayage fréquentiel plus bas pourrait le rendre plus claire. La faible valeur de la résistance de transfert de charge : $2604 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indique certainement un dépôt poreux comparé à ceux obtenus avec les deux précédents complexants.

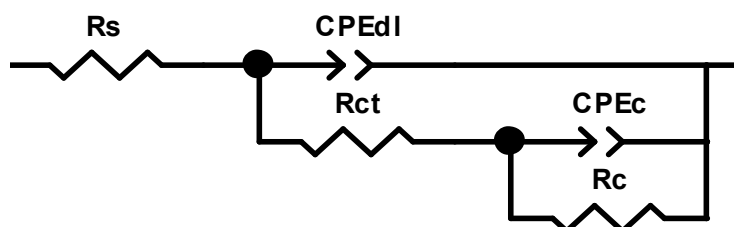


Fig.III-37 : Circuit équivalent d'électrolyte à base de l'EDTA et l'acide citrique.

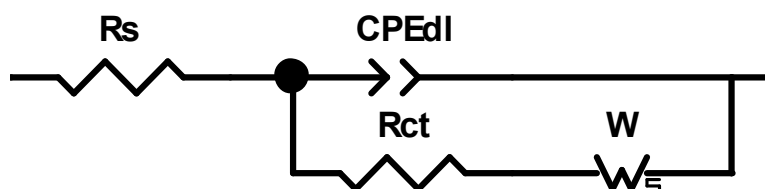


Fig.III-38 : Circuit équivalent d'électrolyte à base du gluconate de sodium.

Ce transport de masse, à haute fréquence, peut se manifester soit à la diffusion d'une espèce (Ni, Zn ou O₂) vers l'interface ou peut être au sein de la fine couche du revêtement à travers les pores, c.-à-d que le revêtement obtenu à partir de cette solution sera caractérisé d'une porosité élevée. Cette explication peut être confirmée soit par :

- ✓ Images MEB.
- ✓ diagrammes SIE réalisés à différent potentiel cathodique.
- ✓ diagrammes SIE des revêtements dans un milieu agressif.

III.3.5. Caractérisation des dépôts

III.3.5.1 DRX

Les dépôts électrolytiques Zn-Ni obtenus en milieu alcalin, avec les complexants : EDTA, acide citrique, gluconate de sodium dans les mêmes conditions opératoires ($i=2A/dm^2$), ont été analysés par diffraction de rayons X dans le but d'étudier leurs structures cristallines.

Les changements de la composition de phase sont significatifs sur l'intervalle 2θ compris entre 35° et 45° . De ce fait, par souci de clarté, dans la suite de cette étude, les diagrammes RX sont présentés dans cet intervalle en fonction des différents paramètres expérimentaux étudiés.

Les diffratogrammes DRX sont représentés par les **Fig.III-39**, **Fig.III-40** et **Fig.III-41**.

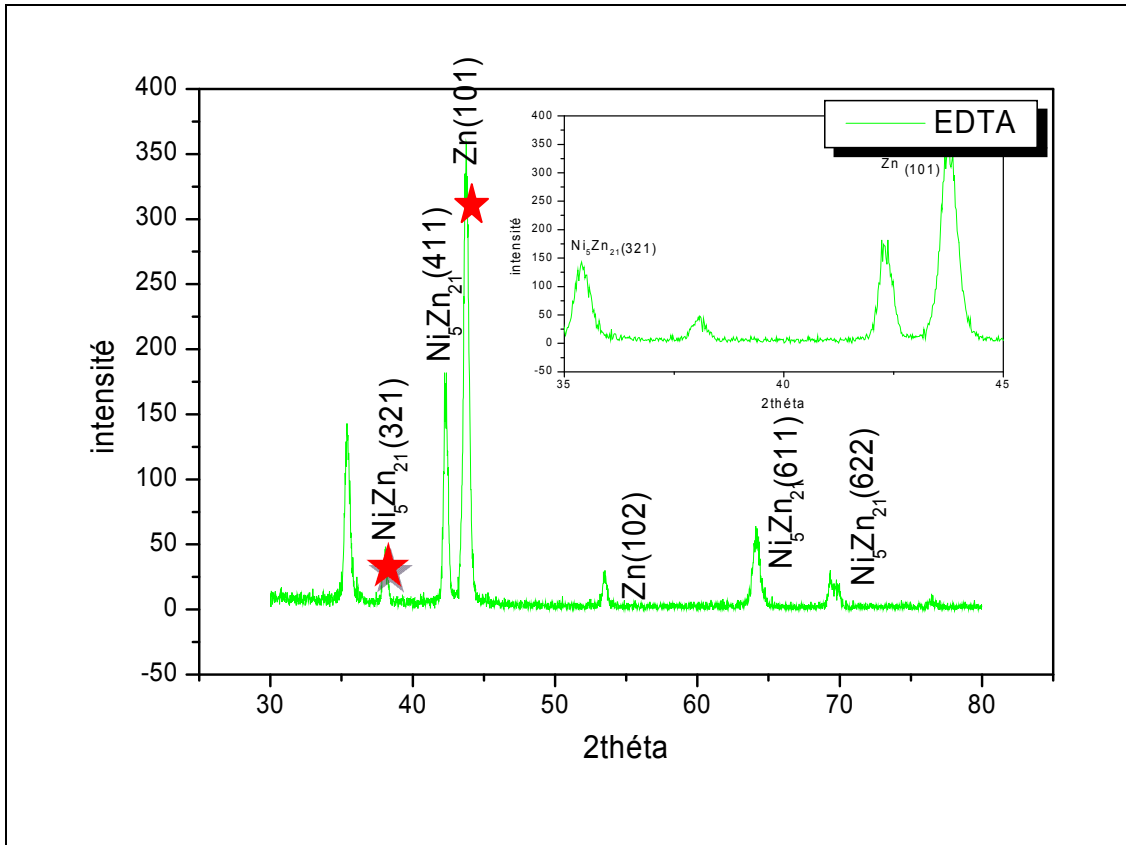


Fig.III-39: Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base de : l'EDTA à $i=2A/dm^2$.

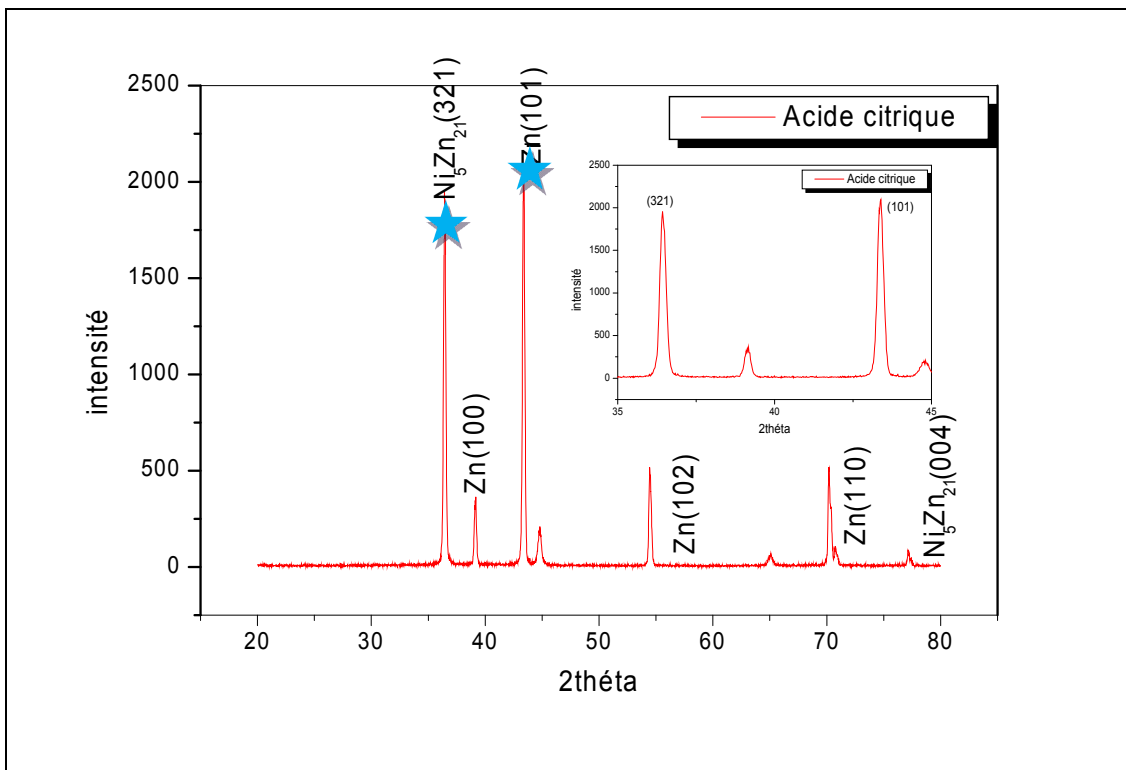


Fig.III-40: Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base de l'acide citrique à $i=2A/dm^2$.

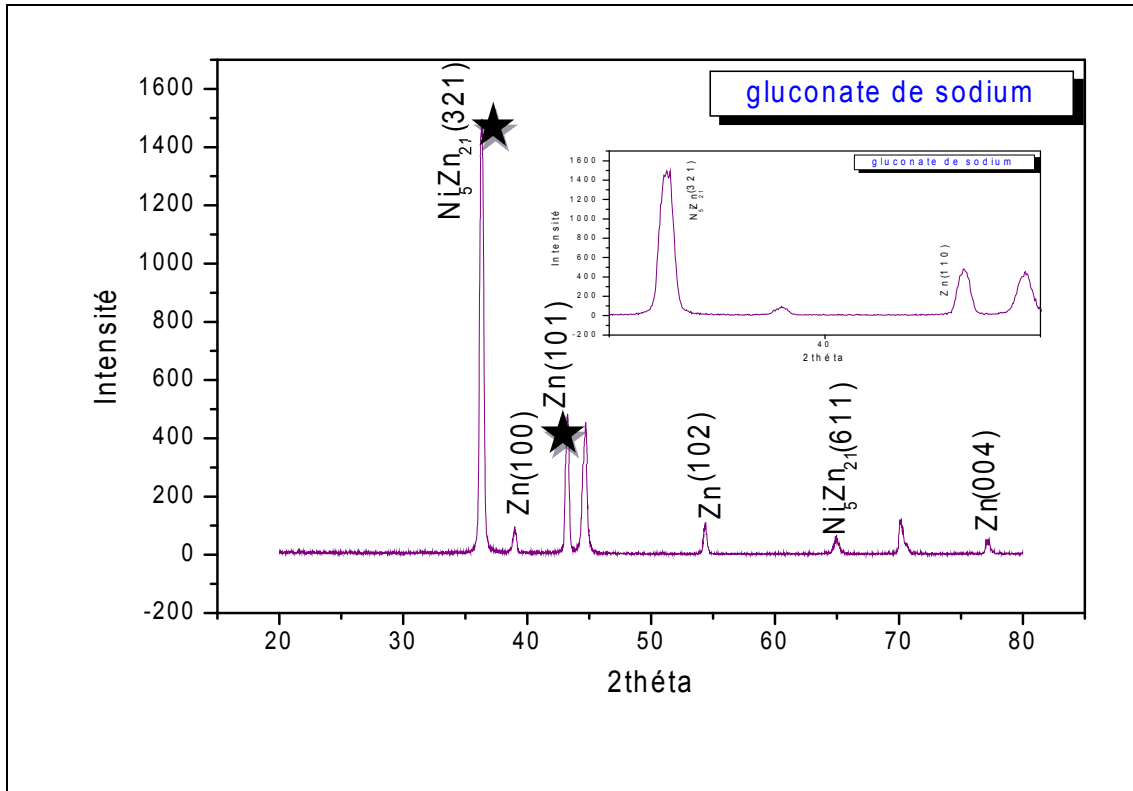


Fig.III-41: Diffractogramme DRX relatif d'un dépôt électrolytique d'alliage Zn-Ni en milieu alcalin dans l'électrolyte à base du gluconate de sodium à $i=2A/dm^2$.

Lors de l'électrodéposition de Zn-Ni, plusieurs phases sont détectées dans les co-dépôts à savoir: Zn, η et γ

✓ La phase η est une solution solide de nickel dans le zinc.

✓ La phase γ de composition Ni_5Zn_{21} est une solution solide dont la solubilité du nickel dans le zinc est importante. Sa structure complexe, avec une maille contenant 52 atomes, est cubique centrée. La phase γ pure a un taux massique de 19 % en nickel. Certains auteurs [133,134], montrent dans certains alliages Zn-Ni que la phase Ni_5Zn_{21} est observée avec de plus petites quantités de nickel. Dans ce cas, les atomes de zinc se substituent aux atomes de nickel.

D'après les diffractogrammes DRX, La phase $\gamma-Ni_5Zn_{21}$ avec une orientation (321) est majoritaire dans les trois cas. La raie d'orientation $2\theta = 43,24^\circ$ pour le plan (101) du zinc et de la phase η , est présente, avec des intensités différentes.

Il ressort de ces résultats que l'acide citrique favorise la phase $\gamma-Ni_5Zn_{21}$ d'orientation (321) ainsi que les phases η d'orientation (101).

III.2 Propriété catalytique de l'alliage Zn-Ni :

Les alliages Zn-Ni électrolytiques ont trouvé une large application dans la lutte contre la corrosion. Ils constituent aussi un catalyseur promoteur pour la production de l'hydrogène. Dans notre travail nous avons étudié la possibilité de les utiliser comme électrode-catalyseur pour l'électro-réduction des ions nitrates.

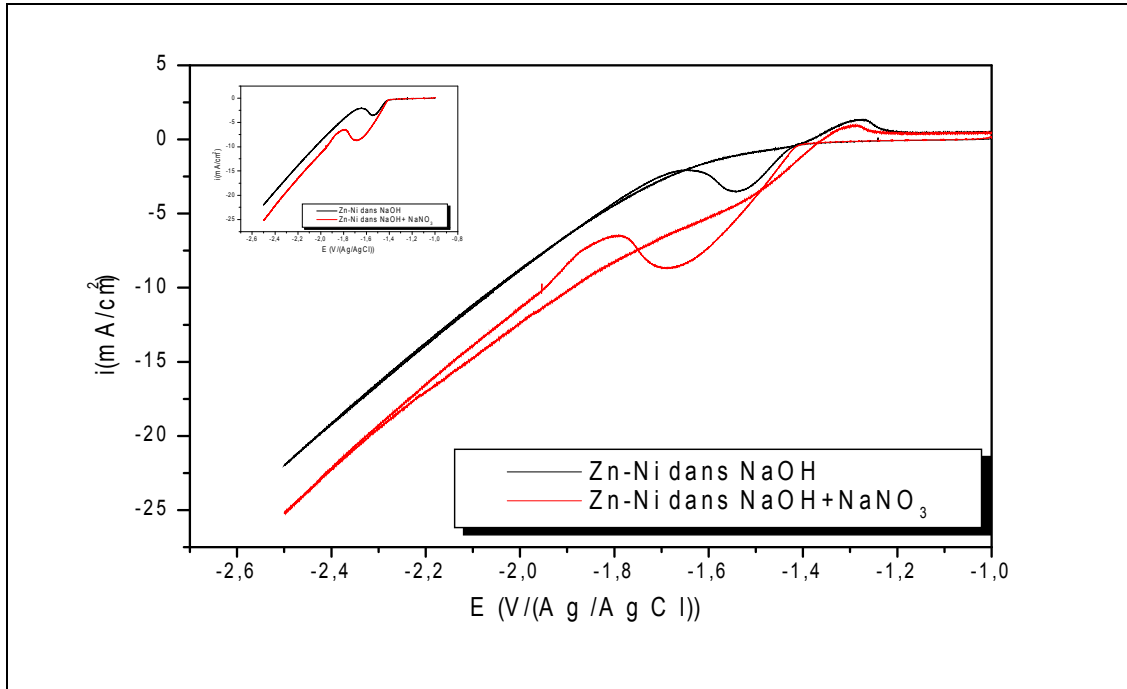


Fig.III-42: Voltammogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur l'alliage Zn-Ni déposé dans l'électrolyte à base de l'acide citrique à $v=10\text{mV/s}$.

À première vue on observe un large pic de réduction qui apparaît à un potentiel d'environ -1.67 V/ (Ag/AgCl), Ce pic cathodique est attribué à la réduction des ions nitrates NO_3^- puisque les courbes sans et avec nitrates sont largement distinctes (Fig.III-42). Le pic, en absence de NO_3^- , pourrait être attribué à la réduction de l'oxygène dissout.

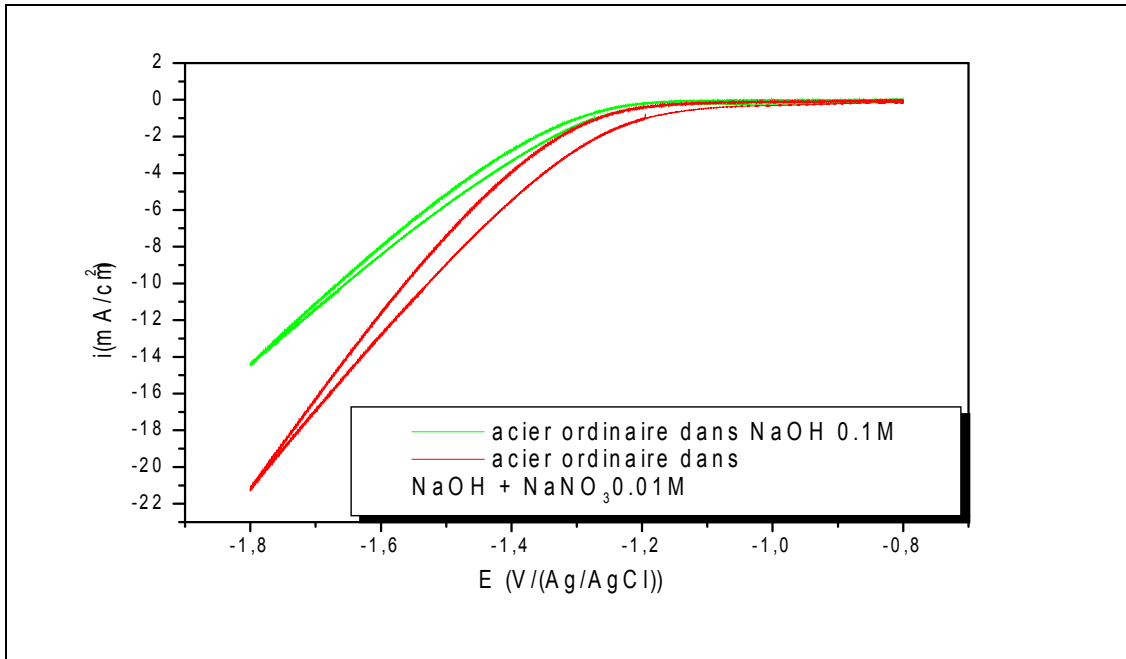


Fig.III-43: Voltammogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur acier $v=10\text{mV/s}$.

Mais, si l'électrode de Zn-Ni est changée par une électrode d'acier ce pic n'apparaît pas (**Fig.III-43**) ; peut être, pour des raisons catalytiques .

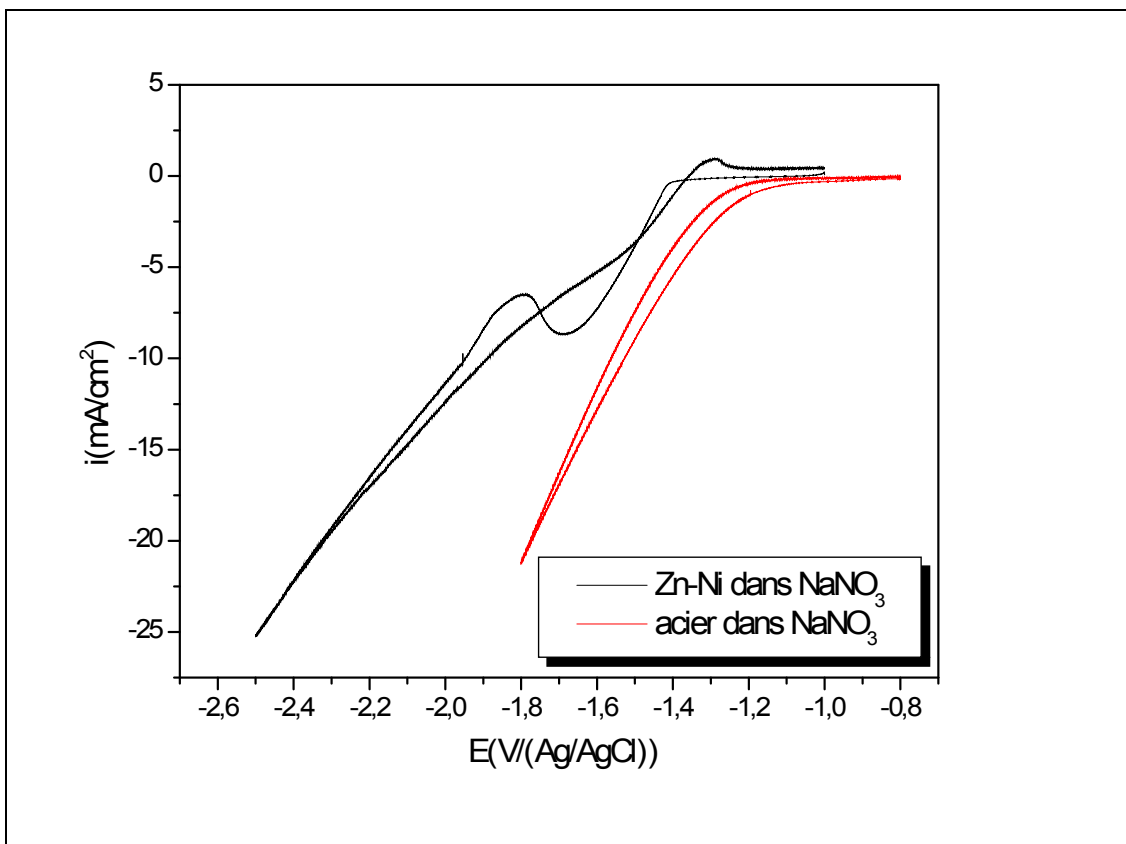


Fig.III-44: Voltammogramme montrant les pics de réduction des ions nitrates sur l'alliage Zn-Ni déposé dans l'électrolyte à base de l'acide citrique, acier ordinaire à

$v=10\text{mV/s}$.

Enfin, d'après la **Fig.III-44** les courants d'électroréduction de NO_3^- sur acier sont supérieurs à ceux enregistrés sur Zn-Ni. Ce qui nous permet de conclure que l'acier manifeste un pouvoir électrocatalytique supérieur à moins que l'électroréduction sur acier s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène en parallèle. Ce résultat pourrait être confirmé par des mesures complémentaires telles que l'analyse des ions nitrates après électrolyses avec les deux électrodes.

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] D. E. Hall, Plat. Surf. Finish., 70 (1983) 59.
- [2] S. A. Waston, A. Nickel, Development Institute. Review Series No. 13001, (1988).
- [3] G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu, Z.H. Jiang, Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 59.
- [4] J.A.V.BUTLER, trans. Faraday .Soc., 19 (1929) 729 - 734
- [5] T. ERDEY-GRUZ et M. VOLMER, Z. Physik chem. 150A (1930) 203.
- [6] J.TAFEL, Z. Physik. Chem. 50A (1905) 641.
- [7] P. A. ALLEN et A.HICKLING, Tans. Faraday .Soc., 53 (1957) 1661.
- [8] B.E.CONWAY et M.SALOMON, Electrochim. Acta. 9 (1964) 1599.
- [9] B.E CONWAY,Sci. Prog.OXF. 71 (1987) 479 .
- [10] B.E. CONWAY et B.V.TILAK, Advances in catalysis, 1 (1992) 38.
- [11] J.O'M. BOCKRIS et POTTER, J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 169 .
- [12] E. GILEADI et B.E.CONWAY,J.Chem. Physic. 39 (1963) 3420 .
- [13] J.O'M. BOCKRIS, J. Electrochem. Soc., 366C (1952) 99.
- [14] A.LASIA,Current Topics in Electrochemistry 2 (1993) 239.
- [15] A.LASIA, Palish J. Chem. 69 (1995) 639.
- [16] A.LASIA et D.GREGOIRE,J.Electrochem. Soc., 142 (1995) 3393.
- [17] M.R.TRASEVICH,A.SADKOWSKI et E.YEAGER. Dans comprehensive Treatisteof Electrochemistry. vol.7, pp.301-398.
- [18] A.DAMJANOVIC. Dans Modern Aspects of Electrochemistry. Edité par J.O'M. Bochris et B.E. Conway,plenum press, New york. vol.5, (1969) pp.369-483.
- [19]H.WENDT.Electrochemical Hydrogen Technologies.Electrochemical Production and combustion of hydrogen,Elsevier, New york, 1990; H.WENDT,S.RAUSCH et Th.BORUCINSKI, Advances in catalysis.40 (1994) 87.
- [20] B.E.CONWAY, M. A. SATTAR et D.GILROY, Electrochem. Acta .14 (1969) 699.
- [21] J.O'M. BOCKRIS et Z.S. MINEVSKI, Int.J. Hydrogen Energy. 17 (1992) 423.
- [22] S.TRASATTI et W.E.O'GRADY. Dans Advance in Electrochemistry &

- Electrochemical Engineering. Edité par H.Gerisher et C. W.Tobias, wiley-Interscience, New York. vol.12 (1979) pp.177.
- [23] L. Lacourcelle, Traité de galvanotechnique, Galva-conseil eds. (1997).
- [24] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Masson eds. (1984).
- [25] C.ROCHAIX, Electrochimie, thermodynamique-cinétique. Edition Nathan (1996).
- [26] F.ALW ENHEIM, Modern electroplating, JHON WILY(London) (1963).
- [27] L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface,594, (1989).
- [28] L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface,595, (1989).
- [29] A. Gedulc.Metal finiching, 480 (1976) 1009-1014.
- [30] L. Lacourcelle. Techniques de l'ingénieur,M, (2-12) (1990) 1591.
- [31] G. Corvee. Galvano Organo,629,Octobre (1992).
- [32] L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface, 625 (1992) 301-317.
- [33] R.C.S Nonden,J PHYSIS CHEM, 11 (1907) 369.
- [34] K.I.Popov, Z.P.Rodaljevic,S.D.Novacovic Surface Technology, 25 (1985) 217-222.
- [35] T.P.Hoar Transation of the inst- Metal finiching, 29 (1959) 302.
- [36] M.P.GROS JEAN,Les méthodes et procédés de traitement et revetement de surface, actuels et à venir, les revetements électrolytiques < Minces > 21 Juin 1988.
- [37] R.Grunberg. Technique de l'ingenieur, M 458, 1990.
- [38] L'usine nouvelle N° 2208, 23 Fevrier 1989.
- [39] C. B. Jacobs, J. Am. Chem. Soc., 27 (1905) 972.
- [40] E. P. Schoch et A. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., 29 (1907) 314.
- [41] A. Brenner, Electrodeposition. of Alloys, Academic Press, New York, vol 1 (1963) 77.
- [42] A. Brenner, Electrodeposition. of Alloys, Academic Press, New York, vol. 2 (1963) 194.
- [43] F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia, S. L. Diaz, O. R. Mattos et R.Wiart Electrochim. Acta. 41 (1996) 1041.
- [44] F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Müller, Electrochim. Acta. 44

- (1999) 1645.
- [45] S. Glasstone, J. Chem. Soc. 130 (1) (1927) 641.
- [46] S. S. Cha, J. Y. Shin, et J. W. Kim, Taehan Kumsok Hakhoechi, 23 (1985) 590.
- [47] M. F. Mathias et T. W. Chapman, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 102.
- [48] S. Swathirajan, J. Electroanal. Chem. 221 (1987) 211.
- [49] B. Lustman, Trans., Electrochem. Soc., 84 (1943) 363.
- [50] H. Fukushima, T. Akiyama et K. Higashi, Metall. 42 (1987) 242.
- [51] Akiyama, H. Fukushima, K Higashi, M. Karimkhani et R. Kammel, Proceedings of Gavatech 89, Tokyo, pp. 45 (1989).
- [52] K. Higashi, H. Fukushima, V. Takayushi, T. Adaniya et K. Matsudo, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 2091.
- [53] M. J. Nicol et H. J. Philip, J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 233.
- [54] S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 671.
- [55] H. Dahms, J. Electroanal. Soc., 8 (1964) 5.
- [56] S. L. Diaz, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. J. Fabri Miranda, Electrochim. Acta. 47 (2002) 4091.
- [57] H. Dahams et I.M. Croll, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 771.
- [58] A. Shibuya, T. Kurimoto, J. Met. Finish. Soc., Jpn. 33 (1983) 544.
- [59] T. Akiyama, H. Fukushima, ISIJ Int. 32 (1992) 787.
- [60] N. Koura, J. Electrochem. Soc., Jpn. 47 (1979) 738
- [61] H. Fukushima, T. Akiyama et K. Higashi, Metall. 44 (1990) 754.
- [62] A. Shibuya, A. Kurimoto, J. Met. Finish. Soc., Jpn. 33 (10) (1982) 544.
- [63] H. Fukushima, T. Adaniya, et K. Higashi, J. Met Finish. Soc., Jpn, 34 (9) (1983) 446.
- [64] J. D. Jensen, G. W. Critchlow, D.R. Gabe, Trans. Inst. Met. Finish. 76 (1998) 187.
- [65] J. Matilus, R. Slizys, Electrochim. Acta. 9 (1964) 1177.
- [66] E. Chassaing, M. Jousselin, R. Wiart, J. Electroanal. Chem. 157 (1983) 75.
- [67] M.F. Mathias, T.W. Chapman, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1408.
- [68] E.J. Roehl, et R. H. Dillon, U.S. 558 (3) (1971) 442.
- [69] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 189.
- [70] W. C. Grande, J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc., 140 (1993).

- [71] N. Zech, E. J. Poldlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2886.
- [72] Z. Zhou, T. J. O'Keefe, Surf. Coat. Techno. 96 (1997) 191-197.
- [73] T. Ohtsuka et A. Komori, Electrochim. Acta. 43 (1998) 3269.
- [74] E. Chassaing, R. Wiart, Electrochim. Acta. 37 (1992) 545.
- [75] D.H. Schantz, U. S. 419 (2) (1947) 231.
- [76] R. Bapu, Elect. Met. Finish. 85 (2) (1987) 49.
- [77] S. Sathyanarayana, et T. L. Rama Char, Bull. India Sect; Electrochem. Soc., 5 (4) (1956) 83.
- [78] C.E. Hall, U. S. 268 (4) (1981) 364.
- [79] T. L. Rama Char, et S. K. Panikkar, Electroplat. Surf. Finish. 13 (1960) 405.
- [80] V. B. Singh, P. K. Tikoo, V. N. Singh, et M. M. Singh, J. Electrochem. Soc. India, 25 (7) (1976) 115.
- [81] L. Domnikov, Met. Finish. 63 (3) (1965) 63.
- [82] N.T. Kudryavtsev, K. M. Tyutina, et S. M. Fifger, Trudy Moskov. Khim.-Tekhn. Inst. Im. D. I. Mendeleeva. 26 (1959) 96.
- [83] A.V. Ryabchenkov, V. F. Markov, Zh. Prikl. Knim. (Leningrad). 47 (1974) 1553.
- [84] R. Bapu, Bull. Electrochem. 3(2) (1987) 139.
- [85] M. Ishihara, H.Yumoto, K. Akashi, K. Kamei, Mat. Sci. Eng. 38 (1996) 150.
- [86] Mortaga M. Abou-Krisha, App. Surf. 252 (2005) 1035.
- [87] S. S. Swathijaran, J. Electrochem. Soc., 133 (4) (1986) 671.
- [88] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller, J. Electroanal. Chem. 404 (1) (1996) 1413.
- [89] F. Elkhatabi, M. Bennballa, M. Sarret, C. Müller, Electrochem. Acta 44 (10) (1999) 1645.
- [90] Z.Wu, L. Fedrizzi, P. I. Bonora, Surf. Coat. Techn. 85 (3) (1996) 170.
- [91] A.M. Alfantazi, G. Brehaut, U. Erb, Surf. Coating. Techn. 89 (1997) 239.
- [92] E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swaitek, C. Lupi, Surf. Coat. Techn. 151(2002) 444.
- [93] S. S. Abd El Rehim, E. E. Fouad, S. M. Abd El Wahab, H.H. Hassan, Electrochem. Acta. 41 (9) (1996) 1413.

- [94] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, R. Juskenas, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 1189.
- [95] J. Karwas, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (4) (1988) 839.
- [96] M. M. Abou-Kirsha, A. M. Zaky et A. A. Toghyan, *Corro Sci. Eng. ISSN.* 7 (2005) 1466.
- [97] E. J. Roehl. *J. U.S.* 420 (3) (1969) 754.
- [98] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, R. Juskenas, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 1189.
- [99] C. Müller, M. Sarret, M. Benballa, *J. Electroanal. Chem.*, 519 (2002) 85.
- [100] C. E. Lehmberg, D. B. Lewis, G. W. Marshall, *Surf. Coat. Techn.* 192 (2005) 269.
- [101] M. E. Soares, C. A.C. Souza et S. E. Kuri, *Mat. Sci. Eng.* 402 A (2005) 16.
- [102] E. Belowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi, *Surf. Coat. Techn.* 151 (2002) 444.
- [103] A. Ispas, H. Matsushima, W. Plieth, A. Bund, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 2785.
- [104] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, E. Matulionis, *Surf. Coat. Techn.* 192 (2005) 299.
- [105] A. M. Alfazani, J. Page, U. Erb, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1225.
- [106] S. O. Pagotto Jr., C. M. de Alvarenga Freire, M. Ballester, *Surf. Coat. Techn.* 122 (1999) 10.
- [107] J. Stevanovic, S. Gojkovic, A. Despic, M. Obradovic, V. Nakic, *Electrochim. Acta.* 43 (57) (1998) 705.
- [108] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 17 (3) (1987) 574.
- [109] L. Muresan, L. Oniciu, M. Froment, G. Maurin, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 2249.
- [110] R. Ramanauskas, *App. Surf. Sci.* 153 (1999) 53.
- [111] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, R. Juskenas, *Electrochim Acta.* 51 (2006) 6135.
- [112] J. Garcia, J. Barcelo, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 1249.

- [113] M. Gavrilă, J. P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J. M. Cuntz, Surf. Coat. Techn. 123 (2000) 164.
- [114] C. Müller, M. Sarret, M. Benballa, Electrochim. Acta. 46 (18) (2001) 2811.
- [115] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller, G. Barcelo, J. Electroanal. Chem. 419 (1) (1996) 71. Mat. 281 (2004) 295.
- [116] Y. P. Lin, R. Selman, J. Electrochem. Soc., 140 (5) (1993) 1299.
- [117] A. Tallec, Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes, Edit. Masson, (1985).
- [118] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Edit. Masson, (1983).
- [119] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, (1954).
- [120] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [121] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59 (1955) 494.
- [122] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [123] J. Wang, Analytical electrochemistry, Edit. Wiley-VCH, 3ème Edit, (2006).
- [124] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, methods and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [125] S. H. Kim, H. J. Sohn, Y. C. Joo, Y. W. Kim, H. Y. Lee, T. Kang, Surf. Coat. Techn. 199 (2005) 314.
- [126] R. Ramanauska, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A.P. Canul, Surf. Coat. Techn. 92 (1997) 16.
- [127] P. Fricoteaux, J. Douglade, J. Mat. Sci. Lett. 21 (2002) 1485.
- [128] H. P. Klug, L.E. Alexandr, J. Wiley et Sons Inc. eds. (1974).
- [129] J. L. Martin, A. George, Presses polytechniques et universitaires Romandes eds. (1998).
- [130] M. G. Hosseini, H; Ashassi-Sorkhabi, H . A.Y. Ghiasvand, Surf. Coat. Techno. 202 (2008) 2898.
- [131] G . Trejo, R. Ortega, Y. Meas, V.P . Ozil, E .Chainet, B. Nguyen, J. Electrochem. Soc., 45 (1998) 4090.

[132] T. Ohtsuka, E. Kuwamura, A. Komori, T. Uchida, *ISIJ Int.* 35 (1995) 892.

[133] JCPDS 06-0653.

[134] JCPDS 65-3358.

Conclusion générale

1. Les alliages Zn-Ni sont obtenus à partir d'électrolytes alcalin libre de cyanure, de composition suivante :

0.16mol. dm⁻³ ZnO;

3.75mol.dm⁻³ NaOH;

1.7×10⁻² mol.dm⁻³ NiSO₄ 6H₂O;

3.4.10⁻² mol.dm⁻³ du complexant (EDTA ou acide citrique ou gluconate de sodium) ;

$i_c = 1-2A/dm^2$;

2. En milieu alcalin, les ions Ni²⁺ sont complexés par les ligands suivants : EDTA, acide citrique et gluconate de sodium, pour éviter la précipitation d'hydroxyde de Ni.
3. Le processus d'électro cristallisation de l'alliage Zn-Ni est étudié par les techniques électrochimiques : voltamétrie cyclique, chrono-potentiométrie, ALSV, impédance électrochimique. Ces techniques nous ont permis d'avoir plusieurs informations sur le processus d'électrocristallisation.
4. Les ligands étudiés forment avec le Ni²⁺ des complexes de différente stabilité. Il ressort que l'acide citrique inhibe le processus d'électro cristallisation plus que l'EDTA et encore moins que le gluconate de sodium.
5. La nature du ligand influe, pour la même densité de courant, sur le temps de nucléation qui croît dans le sens : acide citrique- EDTA-gluconate de sodium ce qui montre bien que l'acide citrique est un fort complexant du Ni²⁺.
6. Les mesures d'impédances électrochimiques montrent que la nature du ligand et sa concentration influe sur la résistance de transfert de charge suite à la formation de

complexes ou à son adsorption sur électrode. Les valeurs des résistances de la couche (dépôt) pourraient servir pour évaluer la qualité du dépôt.

7. L'analyse structurale par DRX montre que du choix du ligand, dépendra la composition d'alliage ainsi que l'acide citrique favorise la phase γ -Ni₅Zn₂₁ d'orientation (321) ainsi que les phases η d'orientation (101).
8. Les mesures électrochimiques et la caractérisation DRX nous ont permis de proposer un électrolyte alcalin à base d'acide citrique, non toxique et suffisamment stable pour obtenir des dépôts de Zn-Ni de meilleure qualité.

L'alliage Zn-Ni destiné essentiellement à la lutte contre la corrosion et à la production d'hydrogène, manifeste, aussi, un pouvoir électrocatalyseur pour l'électroréduction des ions nitrates.

9. PERSPECTIVES : le choix d'additifs organiques pourrait améliorer les caractéristiques de cet électrolyte.