

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# *MEMOIRE DE FIN DE CYCLE*

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option : Génie chimique**

**Thème**

*Effet de l'additif sur les propriétés de l'alliage  
à base de nickel obtenu par déposition  
électrochimique.*

Présenté par :

**M<sup>lle</sup> RABAH Radia**

et

**M<sup>lle</sup> HADDAD Leila**

Soutenu le 06/10/21

Membres de jury :

<b>M<sup>me</sup> MEDDOURI Melaaz</b>	M.C	Université de Bejaia	<b>Présidente.</b>
<b>M<sup>me</sup> ALIOUNE Nabila</b>	Prof	Université de Bejaia	<b>Examinatrice.</b>
<b>M<sup>me</sup> AIT AHMED Nadia</b>	M.C	Université de Bejaia	<b>Encadreur.</b>
<b>M<sup>lle</sup> HEBBACHE Katia</b>	Doctorante	Université de Bejaia	<b>Co-Encadreur.</b>

**Promotion 2020/2021**



## ***Remerciements***

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme Ait Ahmed on la remercie pour sa qualité d'encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur, sa disponibilité durant ce mémoire.*

*Nos remerciements s'adressent à tous nos professeurs pour leurs générosités et sans oublier tout l'équipe du laboratoire électrochimie les étudiants et tous les doctorants.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me  
sont chères :*

*A ceux qui ont donné un sens à mon existence, en m'offrant  
une éducation digne de confiance*

*A mes très chers parents je vous dis merci.*

*A mon fiancé Karim.*

*Mes sœurs : Noura, Samia, Amel, Kahina*

*A Mon très cher frère : Ghilas*

*Mes cousins et cousines*

*Mes oncles et tantes*

*A Ma binôme Leïla et sans oublier Katia*

*A tous la promotion master 2 génie chimie*

*Je dédie aussi toute l'équipe du laboratoire*

*Radia*



# Dédicace

Je dédie ce modeste travail;

A ma famille, elle qui m'a doté une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui ;

Particulièrement à l'être le plus chère \*ma Mère\*

A celui qui a fait de moi ce que je suis une femme \*mon Père\*

Mes frères et ma chère sœur

Mes chers enfants Axil et Aylane

Mon cher binôme Radia

A tous les membres du laboratoire électrochimie, Katia qui nous a guidé durant tout notre travail

Sans oublier toute personne qui nous tient cœur.

## Listes des figures

### Chapitre I : Revue bibliographique.

<b>Figure I.1.</b> Influence d'un additif par adsorption d'un blocage de surface sur la constante cinétique k -----	10
<b>Figure I.2.</b> Influence d'un additif par adsorption réactive sur la cinétique de réaction-----	10
<b>Figure I.3 :</b> Formule chimique de nitrate -----	13

### Chapitre II :

#### Condition et méthodes expérimentale.

<b>Figure II.1.</b> Cellule électrochimique -----	18
<b>Figure II.2.</b> Electrode de titane -----	19
<b>Figure II.3.</b> Electrode de carbone vitreux -----	19
<b>Figure II.4.</b> Schéma d'une électrode au calomel saturé-----	20
<b>Figure II.5.</b> Montage globale de l'installation -----	22
<b>Figure II.6.</b> L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques -----	24
<b>Figure II.7</b> Courbe théorique courant-temps pour la germination tridimensionnelle -----	25
<b>Figure II.8 :</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale -----	26
<b>Figure II.9 :</b> Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique---	27

### Chapitre III :

#### Résultats et discussion

<b>Figure III.1.</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode de titane dans un électrolyte contenant 1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et 0.4M de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> à V <sub>b</sub> = 8 mV/s et à pH= 3-----	32
<b>Figure III.2.</b> Voltampérogramme cyclique de Ti dans 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et 0.4 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> avec :a) 1,5M NiSO <sub>4</sub> b) 0,02M CuSO <sub>4</sub> -----	34

**Figure III.3.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de titane dans un électrolyte contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec : 1.5M NiSO<sub>4</sub> + 0.02M CuSO<sub>4</sub> ([Ni<sup>2+</sup>]/ [Cu<sup>2+</sup>] :75/1), V<sub>b</sub>= 8 mV/s et à pH=3-----35

**Figure III.4 :** Voltampérogrammes cycliques de Ti réalisés à différents rapports de concentration [Ni<sup>2+</sup>] / [Cu<sup>2+</sup>], V<sub>b</sub>= 8 mV/s et pH=3 ----- 35

**Figure III.5.** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à pH=3; V<sub>b</sub>= 8mV/s----- 37

**Figure III.6. :** Voltampérogramme cyclique du substrat de titane plongé dans : a) 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, b) 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.15M citrate de sodium, respectivement -----38

**Figure III.7.** Voltampérogramme cycliques de Ni-Cu /Ti en présence de différentes concentrations de citrate : 0.075M, et 0.15M. et 0.0M, respectivement avec différentes concentrations du mélange Ni-Cu : (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à pH=3, V<sub>b</sub>= 8mV/s----- 39

**Figure III.8 :** Diagramme de Nyquist des différents dépôts sur Ti à différents potentiel pour une durée de 1min ----- 40

**Figure III.9.** Voltampérogramme d'une électrode Ni-Cu) dans 0,01M KNO<sub>3</sub>+ 0,1M NaOH déposé à -1V pour différents temps d'électrodéposition (1min, 3min, 5min, 7min)----- 41

**Figure III.10.** Voltampérogramme de Ti dans (a) 0,1M NaOH, (b) dans 0,01M KNO<sub>3</sub>+ 0,1M NaOH, (c) Ni/ Ti (-1,1V, t=1min), (d) Cu/Ti (-0,345V, t=1min), (e) Ni-Cu /Ti (-1V, t=1min) -----42

**Figure III.11.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à V<sub>b</sub> = 8 mV/s et à pH= 3 -----43

**Figure III.12.** Voltampérogramme cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec : a) 1,5M NiSO<sub>4</sub>, a) 0,02M CuSO<sub>4</sub> -----45

**Figure III.13.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec : 1.5M NiSO<sub>4</sub> + 0.02M CuSO<sub>4</sub>, ([Ni<sup>+2</sup>]/[Cu<sup>+2</sup>] :75/1), V<sub>b</sub>= 8 mV/s et à pH=3 -----45

**Figure III.14 :** Voltampérogrammes réalisés à différents rapports [Ni<sup>2+</sup>]/[Cu<sup>2+</sup>], avec une vitesse de balayage de 8 mV/s., et pH=3 -----46

**Figure III.15.** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>); V<sub>b</sub>= 8mV/s à pH=3 -----47

**Figure III.16. :** Voltampérogramme du substrat de carbone vitreux plongé dans : a) 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, b) 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0, 15M citrate de sodium, respectivement -----48

**Figure III.17 :** Voltampérogramme cycliques de Ni-Cu/ CV en absence et en présence de différentes concentrations de citrate : 0.0M, 0.075M et 0.15M respectivement avec différentes concentrations du mélange Ni-Cu: (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> , (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> , (c) 1.5M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>); V<sub>b</sub>= 8mV/s, à pH=3 -----49

**Figure III.18.** Diagramme de Nyquist des différents dépôts sur le carbone vitreux dans une solution 0,1M NaOH -----50

**Figure III.19.** Voltamérogramme de réduction des nitrates de Ni-Cu/CV dans 0,01M KNO<sub>3</sub> + 0,1M NaOH obtenu à -1V/ECS et à différents temps d'électrodéposition, V<sub>b</sub>=8mV/s et pH=3 -----51

**Figure III.20.** Voltamérogramme de réduction des nitrates de CV dans (a) 0,1M NaOH, (b) dans 0,01M KNO<sub>3</sub>+ 0,1M NaOH, (c) Ni /CV (-1,1V, 3min), d) Cu/CV (-0,327V, 3min) (e) Ni-Cu/CV (-1V, 3min)-----52

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Condition influençant sur électrodépositions -----	6
<b>Tableau II.1.</b> Les différents produits utilisés-----	21
<b>Tableau II.2.</b> Les différentes concentrations utilisées -----	21
<b>Tableau III.1 :</b> valeurs de $R_t$ , $f_0$ et $C$ évaluées à partir de diagramme de Nyquist (titane).	41
<b>Tableau III.2.</b> Valeurs de $R_t$ , $f_0$ , et $C$ évaluées à partir de diagramme de Nyquist (carbone vitreux) -----	50

Remerciements  
 Dédicace  
 Listes des figures  
 Liste des tableaux

## Sommaire

Introduction générale ----- 1  
 Liste de références ----- 3

## Chapitre I : Revue bibliographique

I.1.Aspect généraux de l'électrodéposition-----4  
 I.1.1. Principe-----4  
 I.2. Mécanisme de l'électrodéposition -----5  
 I.3.Les facteurs influençant sur l'électrodéposition-----5  
 I.3.1. La température (T)-----6  
 I.3.2. Le pH -----6  
 I.3.3. Tensions d'électrolyse (potentiel) -----6  
 I.3.4. Temps d'électrolyse ----- 7  
 I.4. Généralités sur les alliages -----7  
 I.4.1. Définition de l'alliage -----7  
 I.5. Les alliages semi-conducteurs ----- 7  
 I.5.1. Les alliages binaires ----- 8  
 I.5.2. Les alliages ternaires----- 8  
 I.6. Formation des alliages ----- 8  
 I.7. Electrodeposition des alliages ----- 9  
 I.8.Généralités sur les additifs -----9  
 I.9.Principe de l'action d'un additif -----9

I.9.1. Classification des additifs .....	11
I.9.2. Influence des additifs surfactants sur les caractéristiques des revêtements d'alliages .....	11
I.10. Généralités sur les métaux utilisés .....	12
I.11. Les ions nitrates .....	13
I.11.1. Définition .....	13
I.11.2. Composition et formule chimique .....	13
I.11.3. Méthodes d'analyse des ions nitrates .....	14
I.11.3.1. Méthodes électrochimiques .....	14
I.11.3. Réduction catalytique .....	14

## **Chapitre II**

### **Condition et méthodes expérimentale.**

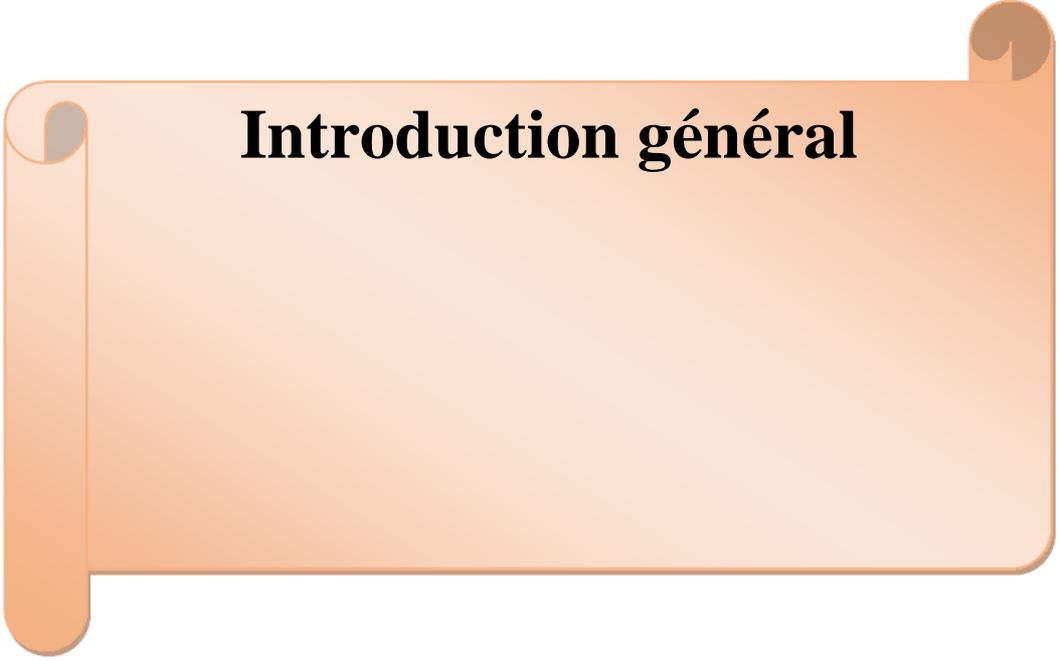
II.1. Conditions expérimentales .....	18
II.1.1. Cellule électrochimique .....	18
II.1.1.2. Les électrode .....	19
II.1.1.2.1. Electrode de travail le .....	19
II.1.1.2.2. Electrode de référence (ER) .....	19
II.1.1.2.3. Electrode auxiliaire (Contre électrode) .....	20
II.1.2. Préparation de la surface de l'échantillon [4] .....	20
II.1.3. Les produits chimiques utilisés .....	20
II.1.4. Le choix de bain électrolytique .....	21
II.1.5. Montage .....	21
II.2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisée .....	22
II.2.1. Voltampérométrie cyclique .....	22
II.2.1.1. Principe .....	23
II.2.2. Chronoampérométrie .....	24
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	25
II.2.3. 1. Principe .....	25

## Chapitre III :

### Discussions des résultats

<b>Partie I : Electrodeposition de l'alliage Ni-Cu sur le titane (Ti) et son application à la réduction des nitrates.</b> -----	31
III.1.1. Introduction -----	31
III.1.2. Conditions d'élaboration des dépôts -----	31
III.1.3. Sans l'ajout de l'additif -----	31
III.1.3.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique -----	32
III.1.3.2. Effet de la concentration des ions $Ni^{+2}$ -----	35
III.1.3.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques -----	36
III.1.4. Effet de l'additif sur l'électrodeposition de l'alliage Ni-Cu -----	37
III.1.4.1. Ajout d'additif -----	37
III.1.4.1.1. Ajout de citrates -----	38
III.1. 5. Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) -----	40
III.1. 6. Application -----	41
III.1.6.1. Effet de temps d'électrodeposition de l'alliage Ni-Cu sur la réduction des nitrates ---	41
III. 1.6.2. Propriétés électrocatalytique de Ni-Cu vis -à-vis de la réduction des nitrates-----	42
<b>Partie III.2 : Électrodeposition de l'alliage Ni-Cu sur le carbone vitreux et son Application à la réduction des nitrates</b> -----	43
III.2.1. Sans l'ajout de l'additif -----	43
III.2.1.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique -----	43
III.2.1.2. Détermination des concentrations des ions métalliques-----	46
III.2.1.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques -----	47
III.2.2. Effet de l'additif sur l'électrodeposition de composite Ni-Cu -----	48
III.2.2.1. Ajout d'additif-----	48
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)-----	50

III.2.4. Application .....	51
III.2.4. 1. Effet de temps d électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur la réduction des nitrates----	51
III. 2.4. 2. Propriétés électrocatalytique de Ni-Cu vis-à-vis de la réduction des nitrates-----	52
Conclusion générale .....	54

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. It has a vertical strip on the left side that looks like a binding or a flap, and a small circular detail at the top right corner. The text "Introduction général" is centered on the scroll.

# **Introduction général**

## Introduction générale

L'électrodéposition des alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840 presque au même temps que l'électrodéposition des métaux, en dépit de cette longue histoire ; l'électrodéposition continue à attirer l'attention, cet intérêt est relié à la grande gamme des propriétés physique qu'on peut obtenir par variation de la composition de dépôt et des conditions de déposition.

Les matériaux sous forme de couches minces ont connu un grand succès au cours des deux dernières décennies. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui est recherchées, avec des propriétés physico-chimiques spécifiques pour l'optique [1] ou la catalyse [2], par exemple. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat lors de l'élaboration du film.

Le système Ni-Cu est considéré pour être du genre de la codéposition normal selon les classifications de Brinner .pourtant la plus part des classifications comme la codéposition des charges couplées serait plus appropriées, car l'interaction entre les métaux de décharge peut s'occuper lors de la déposition [3].

De nos jours, les nitrates constituent une principale source de pollution de l'environnement. Il provient de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition de la matière organique par des microorganismes [4]. Ce sont des composés potentiellement dangereux pour la santé humaine, ils peuvent provoquer diverses : le syndrome du bébé bleu, le cancer ou l'hypertension [5]. Ainsi, leurs déterminations est importantes pour des raisons environnementales et de la santé publique ce qui a incité les scientifiques à développer des techniques chimiques et électrochimiques d'analyse de ces substances [6].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à l'élaboration des couches minces d'alliage Ni-Cu par électrodéposition sur deux substrats, le carbone vitreux et le titane, puis étudier la cinétique d'électrodéposition de Ni-Cu en présence et en absence de citrate. L'alliage Ni-Cu obtenu sera testé vis -à- vis de la réduction des nitrates.

# Introduction générale

---

L'alliage nickel-cuivre a été retenu pour ses propriétés catalytiques [7], une résistance élevée à la corrosion [8] et de la bonne stabilité [9].

Dans ce cadre le mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les méthodes de l'électrodéposition des métaux et des alliages, le rôle des additifs sur l'amélioration de la qualité des dépôts et leurs applications dans la réduction des nitrates.

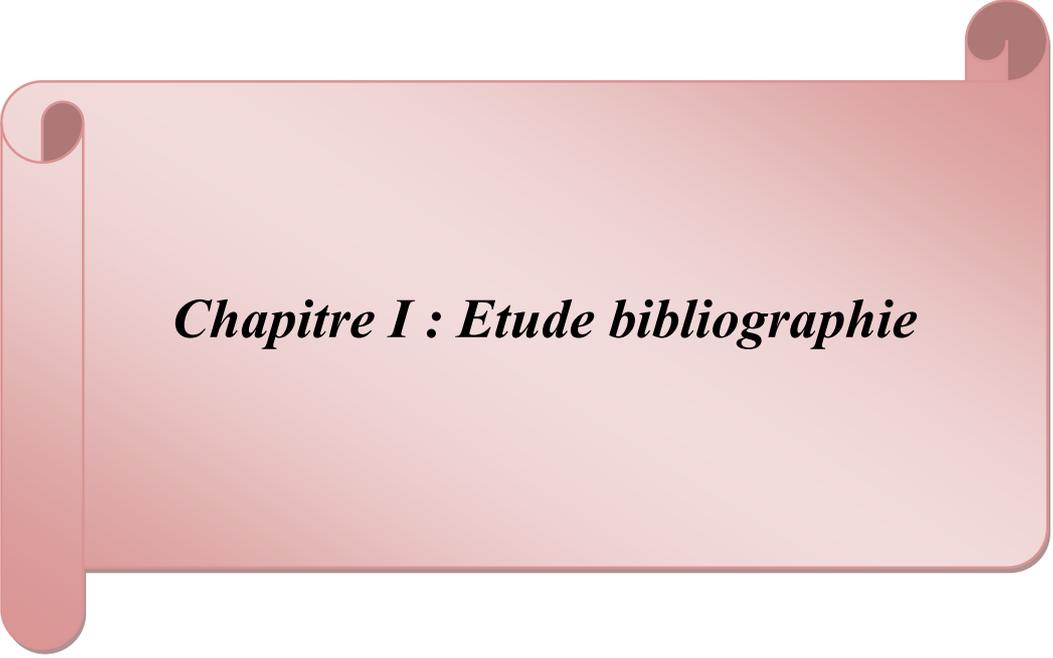
Le second chapitre est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre expose les résultats d'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur le carbone vitreux et le titane en absence et en présence de citrate. L'étude par voltamétrie cyclique de l'activité electrocatalytique de CV/Ni-Cu et Ti/ Ni-Cu vis-à-vis de la réduction des nitrates a été étudié.

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus dans ce présent travail.

## Références bibliographiques

- [1] S. R. Krichnakumara, M. Liberté, C.Grazioli, M.Veronese, S.Turchini, Pluches, S.Valeri, C. Carbone, *Tournal of magnetism and magnetic Materials* 310(2007) 8-12.
- [2] S. Jana, S. Samai, B.C. Mitra, P. Bera, A. Moudal, *Dalton Trans* 43(2014)13096-104.
- [3] E. Beltowska-Lehman & E. Chassaing, *Electrochimical investigating of the Ni-Cu-Mo electrodeposition system*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 568–572
- [4] S. Suthar, P. Bishnoi, S. Singh, P.K. Mutiyar, *Nitrate contamination in groundwater of some rural areas of Rajasthan, India* , *Journal of Hazardous Materials.*, 171 (2009) 189-199.
- [5] A. Kapoor, T.Viraraghavan. *Nitrate removal from drinking water-Review*. *Journal of Environmental Engineering.-ASCE* 123(1997) 371–380.
- [6] Z.Ouyahia and H. Barache, *Etude de l'activité électrocatalytique des couches minces de ZnO Vis-à-vis de la réduction des nitrates et de l'oxydation des nitrites et de l'acide ascorbique*, *Mémoire de master*, Université de Bejaia, 2014.
- [7] R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas, *Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction*, *Electrochemistry communications.*, 10(2008)1909.
- [8] WZ Friend, M Cohen, *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*, *Journal of the Electrochemical Society*, 127 (1980)421.
- [9] R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas, *The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution*, *International journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 2089-2094.



***Chapitre I : Etude bibliographie***

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche, deux parties essentielles ont été développées. Dans la première partie, nous décrivons quelques généralités sur l'électrodéposition des métaux et d'alliages, son principe, son mécanisme et ces facteurs influençant sur ce dernier, la seconde partie de ce chapitre décrira le rôle des additifs sur l'amélioration de la qualité des dépôts et leurs applications dans la réduction des nitrates.

## **I.1. Aspect généraux de l'électrodéposition**

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes ou trois électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée [1].

Comme les techniques physiques de préparation des couches minces [2], il existe d'autres procédés nettement moins coûteux qui permettent d'obtenir des couches minces de bonne qualité, l'électrodéposition en est un. L'électrodéposition a pour avantage d'être économique, de posséder une gamme de température de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et forme). C'est cette technique que nous avons retenu pour réaliser les dépôts des couches minces de l'alliage Ni-Cu.

### **I.1.1. Principe**

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple c'est une électrolyse, il s'agit de réactions redox (oxydoréduction) qui sont déclenchées par une source de courant, cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates), le substrat

(électrode de travail sur lesquels doit effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lesquels il baigne contenant des ions métalliques  $Mn^+$  de charge positive la polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode c'est-à dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [3].



## I.2. Mécanisme de l'électrodéposition

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentés sur la figure ci-dessous :

- a) **Transfert de masse** : transport de manière sur la solution et la surface de l'électrode, il se fait sous l'action de trois effets :
  - **La migration** : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
  - **La diffusion** : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
  - **La convection** : transport d'hydrodynamique ou par agitation mécanique.
- b) **Le transfert de charge** : adsorption de l'ion solvate sur l'électrode et désorption de cet ion.
- c) **La cristallisation** : incorporation de l'ion adsorbé dans le réseau métallique [4].

## I.3. Les facteurs influençant sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer sur les caractéristiques des dépôts, ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système tableau 1 [5].

Le tableau I.1 montre les conditions influençant sur l'électrodéposition.

**Tableau.I.1:** Condition influençant sur l'électrodéposition [6].

Conditions initiales	Condition temporelles
-nature du substrat	-électrolyte (concentration, pH)
-préparation du substrat	-évolution de la surface
-type d'anode	-paramètres électriques -réaction parasites
-électrolyte (concentration, pH, additifs, pureté)	
sels) -paramètres électriques	
-distance entre anode et la cathode	
-agitation -températures de bain	

### I.3.1. La température

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et en agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels.

### I.3.2. pH

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions  $H^+$  en solution aqueuse il influence sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales.

### I.3.3. Tension d'électrolyse

On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins. Voici quelques facteurs favorisant l'augmentation de la tension :

- Une forte intensité de courant ;
- Une faible concentration de l'espèce électro-active ;
- Une température peu élevée ;
- Une absence ou agitation faible ;

### I.3.4. Temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY :

$$M_{th} = I \cdot t \cdot M / nF \quad (I.1)$$

Avec :

I : intensité de courant appliqué (A)

t : temps d'électrolyse(s)

M : masse atomique du métal(g)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday 96500C

$M_{th}$  : masse théorique de dépôt (g)

Il Influence aussi sur le rendement cathodique dans l'électrodéposition des métaux [7].

## I.4. Généralités sur les alliages

### I.4.1. Définition de l'alliage :

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciales a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle 'alliages'.

Un alliage est donc un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux. Au début, les constituants d'un mélange se sont limités aux métaux, mais à cause de développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semi-conducteurs et la technologie a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires, quaternaire et partenaire. L'alliage nous offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et en optoélectronique [8].

## I.5. Les alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants qui les forment. En combinant deux différents éléments ou plus à l'aide d'une des techniques de croissance, on obtient un alliage binaire, ternaire, quaternaire...etc. Cet alliage se cristallise dans la même structure que ses constituants et a un paramètre de maille très voisin [8].

### I.5.1. Les alliages binaires

La combinaison de deux éléments A et B forme l'alliage binaire AB. Les quatre alliages binaires qui constituent notre alliage quaternaire sont : Zn-Cu, Zn-Ni,.....etc [8].

### I.5.2. Les alliages ternaires

En associant deux alliages binaires AB et AC, on obtient un alliage ternaire. On distingue deux types d'alliages ternaires selon la disposition de la concentration :

- Un alliage ternaire anionique  $AB_xC_{1-x}$
- Un alliage ternaire cationique  $A_xB_{1-x}C$ .

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique  $x$  qui représente la concentration d'atomes du troisième élément (le remplaçant) qui remplace un nombre  $x$  d'un des deux autres constituants [il en reste  $(1-x)$  atomes de l'élément remplacé]. Par conséquent, on aura de nouvelles propriétés structurales et électroniques pour le nouveau matériau obtenu [8].

## I.6. Formation des alliages

Les alliages sont obtenus par fusion deux ou plusieurs éléments. Donc, pour réaliser un alliage il faut chauffer les deux métaux afin d'atteindre leur point de fusion, la chaleur entraîne des défauts dans la matière dus à l'augmentation de l'excitation des atomes. Ces défauts permettent la substitution et les insertions des éléments alliés dans le métal de base. Les deux éléments sont en train de se mélanger. Selon que l'on ait des insertions ou des substitutions on distingue deux types de solutions solides. On parlera de solutions solides d'insertion quand les atomes alliés sont suffisamment petits pour s'intégrer dans les sites vacants. On aura des solutions solides de substitution lorsque les atomes alliés se substituent aux atomes constituant la maille du cristal [9]. Les critères qui favorisent la formation de solution solide sont donnés par Hume Rothery, appelés les 4 règles de Hume Rothery [10], Hume Rothery a établi que la microstructure d'un alliage dépend de la taille des atomes de composant (règle de facteur de taille), et les structures cristallines (règle de structure) aussi bien que de la concentration d'électrons de valence (règle de valence) et les différences électrochimiques (règle d'électronégativité) [10].

## I.7. Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques tel qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être

envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales) [8].

### I.8.Généralités sur les additifs

En pratique , lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliage, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré.la quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain et les contraintes résiduelles réduites [11].

La plupart des solutions utilisées dans l'électrodéposition de métaux et d'alliages continent un ou plusieurs additif inorganique ou organique qui ont des fonctions spécifiques dans le processus de dépôt. Ces additifs affectent les processus de dépôt et de formation de cristaux sous forme d'adsorbats sur la surface de la cathode, induisant des modifications importantes des propriétés affiliés aux dépôts [8].

### I.9.Principe de l'action d'un additif

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes. L'additif peut agir soit par [12] :

#### A. Blocage de surface

L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

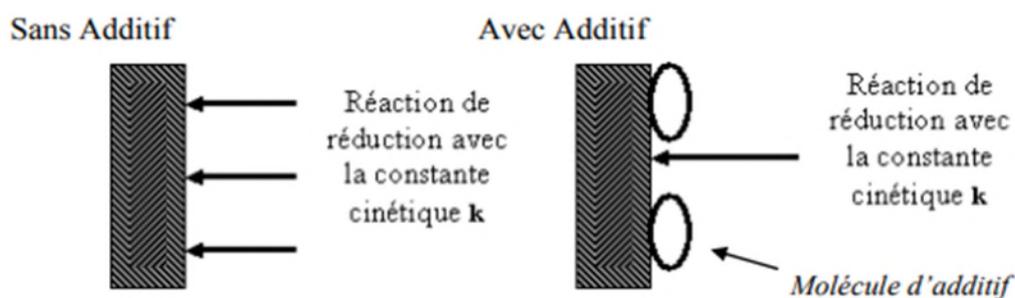


Figure.I.1. Blocage de la surface par l'effet de l'additif [12].

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électro actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement  $q$  de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température etc. [13].

### B. Adsorption réactive

L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites ;

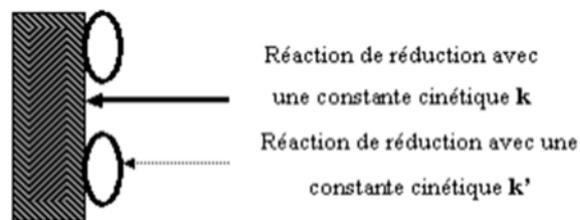


Figure.I.2. L'adsorption de l'additif sur la surface [12].

Outre la réduction avec la constante cinétique  $k$ , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale :

$$k_t = k'(q) + k(1-q) \quad (I.2)$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse), par modification de tension interraciale.

### C. Complexations en solution

L'additif complexe l'espèce électro active en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexations qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adotome [12].

#### I.9.1. Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés selon leur nature en additif organique ou inorganique :

## A. Additifs organiques

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort s'ils sont adsorbés sur le métal et s'ils ne montrent pas d'affinité avec l'eau.

Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Souvent les additifs organiques ont plusieurs rôles et leur classification est une indication de leur effet principal [12].

## B. Additifs inorganiques

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

- Espèces cationiques non réductibles à la cathode et présentant des effets très faibles tel que :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.
- Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ou en l'inhibant ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) [13].

### I.9.2. influence des additifs surfactants sur les caractéristiques des revêtements d'alliages

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et ces composites, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus au moins importants sur le dépôt élaboré la quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain et les contraintes résiduelles réduites [14].

## I.10. Généralités sur les métaux utilisés

### a) Nickel

Le mot nickel vient de l'allemand, il se décompose en fait en deux termes : Nickel qui se rapporte directement au métal et kuffer dont la traduction littérale est petite main de légende. Le nickel a reçu cette dénomination des mineurs saxons qui le découvrirent. Il fut qualifié de

cuivre du diable car ces mineurs ne parvinrent pas à le traiter. Le confondant avec l'oxyde de cuivre qui lui ressemble beaucoup [15].

On utilise le nickel principalement sous forme d'alliages de grande résistance à la corrosion. L'acier au nickel contient de 2 à 4% de nickel est utilisé dans les voitures comme : essieux, vilebrequins, embrayages, soupapes, tiges ...etc [15].

On emploie également le nickel dans les pièces de machine dans les plaques de blindage. Parmi les alliages au nickel les plus importants, on cite le par Fung l'invar, le monel, le nichrome et le permalloy. Les pièces de monnaie en nickel sont constituées d'un alliage contenant 25% de nickel et 75% de cuivre ; le nickel est également un constituant primordial des accumulations nickel – cadmium [15].

### **b) Cuivre**

Dans le temps moderne, le cuivre a connu un essor extraordinaire avec le développement de l'électricité dès le début du 20ème siècle. De nos jours, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation. Les propriétés du cuivre font qu'il convient très bien pour le transport de l'électricité. Non seulement le cuivre est malléable et ductile, mais il se caractérise par une bonne conductivité électrique et thermique [16]. Comme plusieurs autres métaux, le cuivre pur est obtenu par le procédé électrométallurgique par affinage électrolytique [17].

Les grecs possédaient également des techniques de coulée du bronze, hautement élaborées, dont le principe est encore utilisé aujourd'hui pour les coulées de précision. L'invention de la poudre à canon devait conduire à l'emploi du bronze en grandes quantités pour l'artillerie. Les premiers instruments scientifiques, boussoles, balances et une grande partie des pièces métalliques employées à bord des navires étaient en cuivre ou en laiton, alliage de cuivre et de zinc. On trouve souvent du cuivre dans les chaudières, les tuyaux et les soupapes. Lorsqu'il est à l'air et à l'eau, ce métal se couvre graduellement d'une patine, à savoir une fine couche de carbonate qui donne aux canalisations leur teinte verdâtre. De fait, c'est le cuivre qui confère à la toiture des édifices du parlement canadien sa célèbre couleur verte. De grande quantité de cuivre électrolytique (près de 40% de la production totale) sont utilisés pour la fabrication de câbles électriques et divers équipements industriels [16]. Procédé électrométallurgique par affinage électrolytique [17].

### c)- Alliage Ni- Cu

Les alliages de nickel- cuivre ont la même structure cristallographique que le cuivre et le nickel seul, c'est-à-dire une structure cubique face centrée [18]. Les alliages cuivre-nickel ont une structure identique constituée d'une seule phase. A l'état brut de coulée, l'intervalle de solidification relativement large donne naissance à une structure dendritique (fortement ségréguée). La ségrégation persiste même après une répétition de traitements mécaniques et thermiques du fait que l'interdiffusion des deux éléments, cuivre et nickel, est lente y compris à haute température. Le résultat est l'apparition d'une microstructure en bande sur un échantillon de métal forgé.

Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, de sorte que tous les alliages composés de ces deux éléments sont possibles. Ils forment une solution solide et homogène dans tout le domaine de composition [19].

## I.11. Les ions nitrates

### I.11.1. Définition

Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies. L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme d'ions nitrate.

### I.11.2. Composition et formule chimique

C'est un composé inorganique composé d'un atome d'azote et de trois atomes d'oxygène. Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$  (figure I.1), sa masse moléculaire est de 62 g/mol.

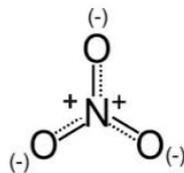


Figure I.3 : Formule chimique de nitrate [20]

### I.11.3. Méthodes d'analyse des ions nitrates

Afin d'éliminer les nitrates présentes dans les eaux, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico-chimiques tels que l'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse, et la réduction électrocatalytique [21,22].

#### I.11.3.1. Méthodes électrochimiques

De nombreuses méthodes ont été développées au cours des dernières années [23, 24], et la plus part d'entre eux impliquant des procédures compliquées [25], en revanche, en raison de la réponse rapide et une utilisation simple, les techniques de détection électrochimiques sont favorables pour la détermination des nitrates. Et ces techniques sont généralement basées sur leur réduction [26,7].

La réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptibles d'être formés ces produits dépendent non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le pH du milieu ou le potentiel de l'électrode [27].

De nombreuses études sont menées sur la réduction électrochimique de l'ion nitrates et conduisant à leur élimination par leur conversions en  $\text{N}_2$  ou en produits tels que  $\text{N}_2\text{H}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{OH}$  utiles pour des applications en industrie [21].

#### I.11.3. Réduction catalytique

Cette méthode nécessite la présence d'un réducteur et d'un catalyseur. Elle permet de transformer les nitrates en azote moléculaire ou en ammonium. Les catalyseurs actifs pour la dénitrification sont des catalyseurs bimétalliques constitués d'un métal noble et d'un métal plus facilement oxydable, dispersés sur un support comme l'alumine ou la silice. Le réducteur le plus souvent utilisé est l'hydrogène moléculaire [26].

## Références bibliographiques

- [1] W. Djouder, K. Boufassa, mémoire de master, électrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate application dans le biton armé, (2015).
- [2] P.Waldfried, électrochimistry of materials sciences, elsevier (2008).
- [3] Q. Anhgux, contribution à l'étude de la différence et du transfert de spin à une interface ferromagnétique-normal mesurés sur des nanofils électrodéposés, thèse doctorat, école polytechnique France (2009).
- [4] A. J. Bord, L. R. Faulkner, electrochemical methods. Fundamentals and applications, Jaun Wiley and sons Ins, (2001).
- [5] G. Aurrelie, relation entre la structure et les propriétés de revêtement électrodéposés de nickel et taille de grain nanométriques, thèse de doctorat, université de boumerdes, (2010).
- [6] L. Achouri, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, thèse de master, université de Badji Moukhtar-Annaba, (2017).
- [7] C. Oukaci, F, Belhadj, Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu-Ni électrodéposé sur le carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie, mémoire de master, université de Bejaia, (2014).
- [8] A. Slimani, A. Saidi, Etude de l'effet des additifs sur la cinétique des alliages binaires et ternaires à base de Zinc, mémoire de master, université de Bejaia, (2020).
- [9] P Rocher, Evaluation de la biocorrosion et de la biocompatibilité d'alliages dentaires avec une attention particulière pour un alliage NiTi superélastique, thèse de doctorat, France (2004).
- [10] Sailland, Françoise. Densification par frittage avec phase liquide d'alliages lourds W-Ni-Cu. Diss.Grenoble INPG, (1991).
- [11] S.Biallozoor. M. lieder, Study of the electrodeposition process on Ni-Fe alloys from chloride electrolytes: I, Surface Technology, 21 (1984) 1-10.
- [12] Z. Gacem, L'influence du pH sur les propriétés des Revêtement Ni-Co synthétise par Electrodeposition, mémoire de master, université de Biskra, (2019).
- [13] V. C. Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, Surface and Coatings Technology., 96 (1997) 135-139.
- [14] H. Kherraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du Nickel sur le Cuivre, mémoire de master, université de Bejaia, (2010).

[15] L. Glinka, Chimie générale - Tome 1 (traduit du russe par Sergeï Medvédev en 1981), édition Mir (1979).

[16] L. Antropov, A. Anisimov, Electrochimie théorique édition Min (1979).

[17] N. Hammamouche, M. Bekka, Elaboration des couches minces d'hydroxyde de magnésium, Application à la réduction des nitrates et de l'eau oxygénée, mémoire de master, université de Bejaia (2018).

[18] L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, P. Guerriero, M. Musiani, L. V-Gomez, E. Verlatto: Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, 89(2013)488.

[19] L. Babouri, «Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin», thèse de doctorat, université de Skikda, Algérie (2008).

[20] R. Burkham, M. Oshima, K. K. Grudpan, S. Motomizu, Simple flow-injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples, *Talanta*, 64(2004)1259.

[21] R. Iyengar, Dj. Stuek, M. A. Marletta, Macrophage synthesis of nitrate, nitrite, and N-nitrosamines: Precursors and role of the respiratory burst, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 84 (1987)6369-6373.

[22] Z. H.W. Wen, T.F? Kang, Determination of nitrate using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes, *Talanta*, 62(2004)351-355.

[23] H. Wimmishofer, S.S.Lima.K.Araki.H.E.Toma, Electrocatalytic activity of a new nanostructured polymeric tetra-ruthenated porphyrin film for nitrite detection *Analytical chemistry Acta*, 480(2003)97.

[24] R. Iyengar, Dj. Stuek, M. A. Marletta, Macrophage synthesis of nitrite, nitrate, and N-nitrosamines: Precursors and role of the respiratory burst, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 84(1987)6369-6373.

[25] Z. H. Wen, T.F, Kang, Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes, *Talanta*, 62 (2004) 351-355.

[26] H. Wimmishofer, S. S. Lima. k. Araki. H. E. Toma, Electrocatalytic activity of a new nanostructured polymeric tetra-ruthenated porphyrin film for nitrite detection *Analytical chemistry Acta*, 480(2003)97.

[27] L. Jiang, R.Wang, X. Lijiang, G. Lu, Electrochemical oxidation behavior of nitrite on a chitosan-carboxylated multiwall carbon nanotube modified electrode, *Electrochemistry Communications*, 7(2005)597-601.

A decorative red scroll graphic with rounded corners and a slight shadow, containing the chapter title.

***Chapitre II : techniques et conditions  
expérimentales***

Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques et conditions expérimentales pour réaliser ce travail. La première partie est consacrée à la description de la cellule électrochimique et modes opératoires utilisés, et la deuxième partie de ce chapitre porte sur la description des différentes techniques d'analyses.

## **II.1. Conditions expérimentales**

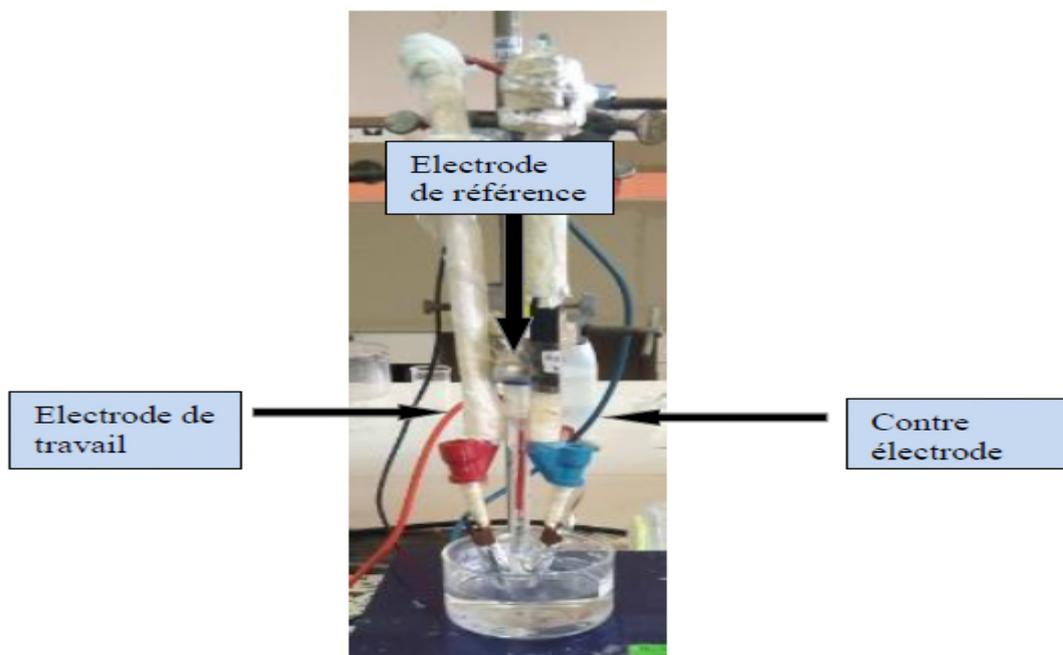
On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : la cellule électrochimique, les électrodes, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons à savoir : les techniques électrochimiques.

### **II.1.1. Cellule électrochimique**

L'électrodéposition de nos dépôts est réalisée dans une cellule en verre à double parois pour la circulation d'eau.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail (ET) qui représente le substrat, l'électrode de référence (ER) au calomel saturé, électrodes auxiliaire ou la contre électrode (CE) en platine (Figure II.1).



**Figure II.1.** Cellule électrochimique

### **II.1.1.2. Les électrodes**

Les trois électrodes utilisées sont :

#### **II.1.1.2.1. Electrode de travail**

Dans notre cas, nous avons utilisé deux types de substrat comme électrode de travail.

Chaque électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ce type d'électrode est le siège des réactions électrochimiques.

##### ➤ **Plaque de titane**

Nous avons utilisé des plaques de titane sous forme rectangulaire d'une surface de  $2 \text{ cm}^2$  (Figure II.2).

##### ➤ **Substrat en carbone vitreux**

L'électrode de travail en carbone vitreux d'une surface égale à  $1.7 \text{ cm}^2$  est constituée d'un barreau de carbone vitreux de 3mm de diamètre enrobé dans une résine, ne laissant apparaître que la section qui constitue l'électrode. L'autre partie du cylindre est placée dans une bague en laiton reliée à fil électrique protégé par un tube en verre (Figure II.3).



**Figure II.2.** Electrode de titane



**Figure II.3.** Electrode de carbone vitreux

#### **II.1.1.2.2. Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode impolarisable dont le potentiel est rigoureusement constant et reproductible. L'électrode de référence utilisée est au calomel saturé en KCl constituée par le système  $\text{Hg}/\text{Hg}_2/\text{KCl}$ . Elle est de forme capillaire, convient aux études de corrosion et nécessite pas de pont de jonction.

Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Toutes les électrodes sont à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin [2].



**Figure.II.4.**Schéma d'une électrode au calomel saturé

### II.1.1.2.3. Electrode auxiliaire (Contre électrode)

La contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire, C'est une électrode inattaquable, constituée d'un métal inerte (Pt, Au), qui ne sert qu'à l'échange d'électrons.

L'électrode utilisée dans notre travail est constituée d'une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule d'électrolyse [2,3].

### II.1.2. Préparation de la surface de l'échantillon [4].

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.
- ❖ Lavage à l'acétone.
- ❖ Lavage à l'eau distillée.
- ❖ Séchage de la surface

### II.1.3. Les produits chimiques utilisés

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques présentés dans le tableau II.1 :

**Tableau.II.1** : Les différents produits utilisés.

Produits	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,02	99
NiSO <sub>4</sub>	262,86	97
CuSO <sub>4</sub>	249,68	99
CH <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	294,10	99
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,83	99,5

#### II.1.4. Le choix de bain électrolytique

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux [6]. Les concentrations des solutions que nous avons utilisées pour l'électrodéposition de nos dépôts sont regroupées dans le **tableau II.2**.

**Tableau.II.2.** Les différentes concentrations utilisées

Produits	Solution 1 (électrolyte support)	Solution 2	Solution 3	Solution4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M	1M	1M	1M
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,4M	0,4M	0,4M	0,4M
NiSO <sub>4</sub>	-	0,2M	0,6M	1,5M
CuSO <sub>4</sub>	0,02M	0,02M	0,02M	0,02M
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 2H <sub>2</sub> O	-	-	0,075M	0,15M
pH=3		Température entre 25-30°C		

#### II.1.5. Montage

Le montage utilisé pour l'élaboration des dépôts d'alliage Ni-Cu ainsi que leurs études électrochimiques est représenté sur la figure ci-dessous.

Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat permettant selon la fonction qui lui est assignée, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (vitesse de balayage).

Les électrodes de travail (ET) de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au potentiostat/Galvanostat avec les pinces métalliques et des fils électriques. Le tout est gouverné par micro-ordinateur grâce au logiciel d'application « VoltaMaster ».

Ce logiciel donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience, il peut sauvegarder des paramètres et des résultats expérimentaux et aussi donne accès au traitement des résultats et à des courbes stockées (Figure.II.5).



**Figure.II.5.** Montage globale de l'installation

## II.2.Méthodes et techniques électrochimiques utilisées

Les méthodes électrochimiques utilisées pour le dépôt de Ni, Cu et Ni-Cu sur deux substrats le titane et le carbone vitreux sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

La voltampérométrie cyclique est aussi utilisée dans les tests d'électroréduction des nitrates sur les dépôts d'alliage Ni-Cu.

### II.2.1.Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique [7].

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites  $E_1$  et  $E_2$  choisis par l'expérimentateur et à

enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage allé suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{v}_t \quad (\text{II.1})$$

Où  $E_i$  représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et  $v$  indique la vitesse de balayage de potentiel :

$$\mathbf{v} = \mathbf{dE/dt} \quad (\text{II.2})$$

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversibles ou irréversibles, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption.

Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale  $I_p$  varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage.

Une réaction redox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale  $I_p$  varie linéairement avec la vitesse de balayage [8,9]

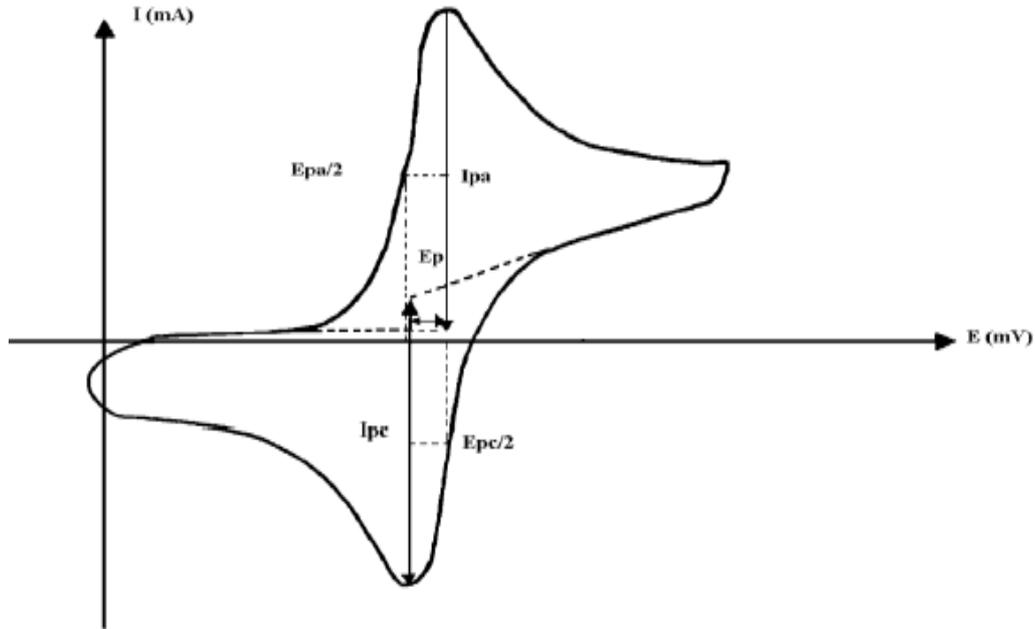
### **II .2.1.1. Principe**

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant entre l'électrode de travail et le contre électrode.

Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les composés qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui re-oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction et produit un courant de polarité inversée de balayage suivant.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure.II.6 [10].



**Figure II.6.** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

Avec :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courant de pic anodique et cathodique
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiel de pic anodique et cathodique
- $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- $\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### II.2.2.Chronoampérométrie

Le principe de la chronoampérométrie réside dans le suivi du courant au cours du temps d'une électrode immergée dans un électrolyte. Et où un potentiel constant est imposé.

La figure (II.11) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt par chronoampérométrie. On peut observer trois différentes régions [11] :

- ❖ **Région (I)** : correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- ❖ **Région (II)** : correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, temps d'induction.
- ❖ **Région (III)** : correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de  $t^{1/2}$ ; pour une nucléation progressive, le courant

est fonction de  $t^{2/3}$ . La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

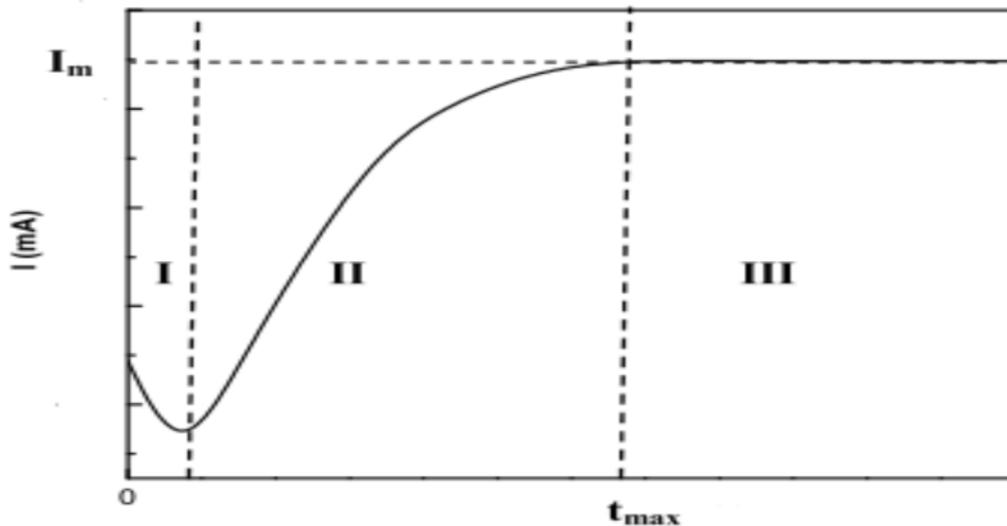


Figure II.7 Courbe théorique courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

### II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion [12,13]. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des bronzes dans différents milieux [14-16].

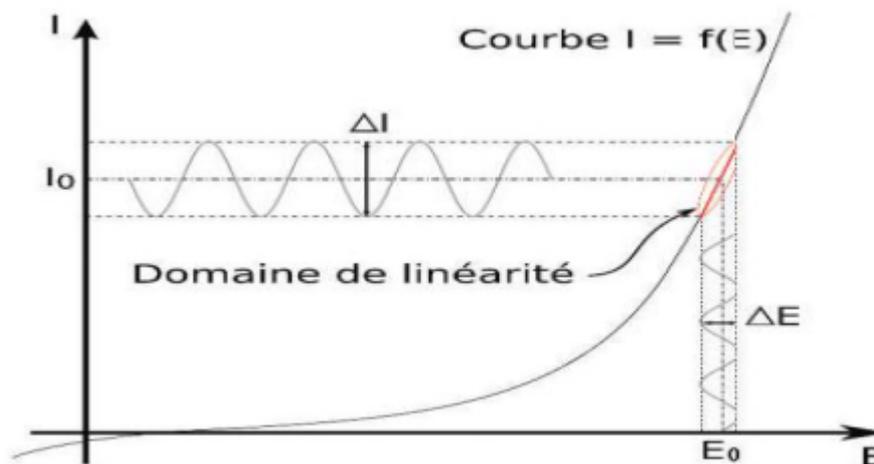
#### II.2.3. 1. Principe

Le principe de base de cette technique, également appelée impédance AC (Alternative current), est similaire à celui des techniques de polarisation DC (Direct current) standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel [17].

L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'excitation de type alternatif (sinusoïdal). Une tension uniquement sinusoïdale s'exprime par la formule suivante :

$$E_t = E \sin \omega t \quad (II.3)$$

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



**Figure II.8 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [17].

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  se calcule pour chaque fréquence et est un nombre complexe [18].

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{re} + j \mathbf{Z}_{im} \text{ ou } (\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp j \varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin) \quad (\text{II.4})$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure II.9, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est  $Z(\omega)$  avec:

$$\mathbf{Z}(\omega) = R_e + 1 / [(1/R_t) + j C_d \omega] \quad (\text{II.5})$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure II.9 : (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ( $-\text{Im}Z$ ,  $\text{Re}Z$ ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres  $R_e$  (résistance de l'électrolyte) et  $R_t$ , (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de  $C_d$  (capacité de la double couche). Dans la figure II.9 : (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [19]

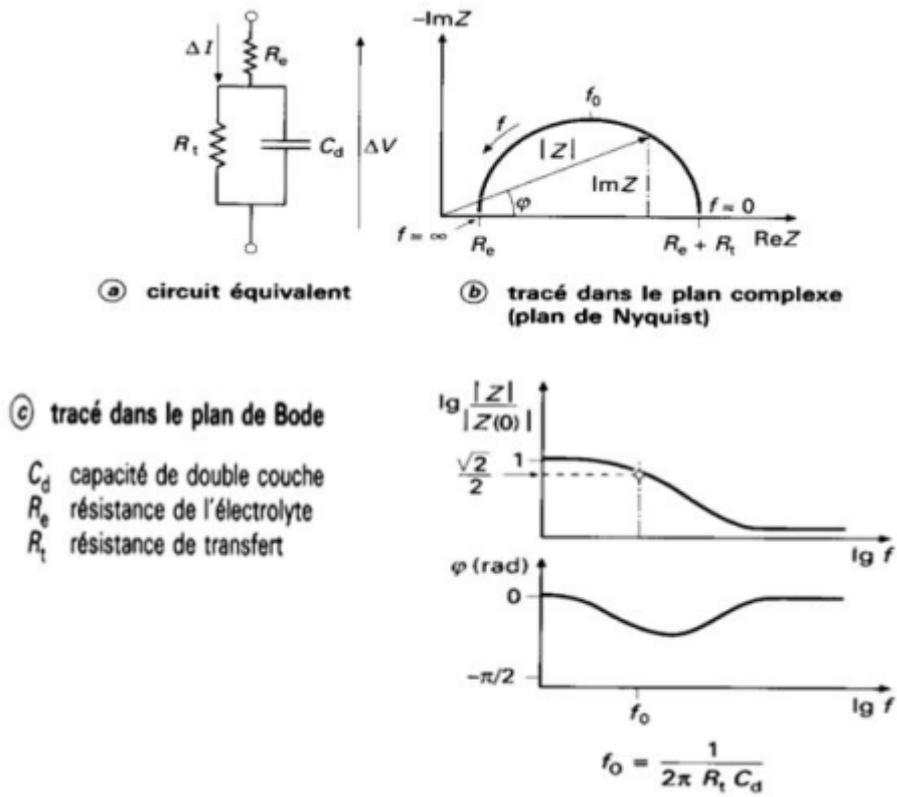


Figure II. 9 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [19]

## Références bibliographiques

- [1] G. Zhang, C. Chena, M. Lub, C. Chai, Y. Wu, Evaluation of inhibition efency of an imidazoline derivation in CO<sub>2</sub>-containing aqueous solution", Mater. Chem Phys. 105 (2007) 331-340.
- [2] T. Sahraoui, étude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type Ni<sub>100-x</sub> P<sub>x</sub>, thèse de magister en physique, université de Batna, (2011)
- [3]:S. L.Wu, Z. D. Cui, F. He, Z.Q, Bai, S, L, Zhu, X, Yang, characterization of the surface film formed fran carbon dioxide corrosion on N80 steel, materials letters, 58 (2004) 91076-1081.
- [4] L. Jarbert, thèse de doctorat, école doctarale Matériaux de lyon, l'institut National des sciences Appliquées de lyon (2004).
- [5] F. Hafaidia, électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électrocatalytique, thèse de magister, université de Badji Mokhtar- Annaba, (2010).
- [6] L. Achouri, étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, thèse de master, université de Badji Mokhtar- Annaba, (2017).
- [7] H.Girault « Electrochimie physique et analytique » presse polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2007.
- [8] A.J. Bard, L. R. Faulkner, «Electrochimie: principes, méthodes et applications »éditions Masson, Paris, (1983).
- [9] F. Bedioui «Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques». Techniques de l'ingénieur, (1999) P2128.
- [10] S. Hernandez, J. R. Vera, "A statistical approach for studying CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of carbon steel, using electrochemical impedance spectroscopy", Corrosion 98, San Diego Ca 23 (1998).
- [11] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on Silicon, physica status solidi, 173 (1999) 73-84.
- [12] A. Fattah-Alhosseini, A. Saatchi, M.A. Golozar et K. Raeissi, The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel, Electrochimica Acta.,54 (2009) 3645-50
- [13] G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet V. Vivier, Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy, Corrosion Science, 51(2009) 1789-1794.

- [14] F. Ammeloot, C. Fiaud et E.M.M. Sutter, Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2549-2558
- [15] B. Subramanian, S. Mohan et S. Jayakrishnan, Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloy coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006)1145-1151.
- [16] R.D. Bendezu, R. P.Goncalves, A.C. Neiva, H.G. Melo, EIS and microstructural characterization of artificial nitrate patina layers produced at room temperature on copper and bronze, *Journal of the Brazilian Chemical Society*,18 (2007) 54-64.
- [17] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances", techniques de l'ingénieur, PE 2210.
- [18] C. Fernandez-Sanchez; CJ. McNeil and K. Rawson, *Trends in Analytical Chemistry*", 24 (2005) 37.
- [19] C. Gabrielli et al., *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 61



## ***Chapitre III : Résultats et discussions***

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

- **Partie III.1:** Exposera les résultats de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur le titane (Ti) et son application à la réduction des nitrates.
  
- **Partie III.2:** Exposera les résultats de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur le carbone vitreux et son application à la réduction des nitrates

## **Partie I : Electrodeposition de l'alliage Ni-Cu sur le titane (Ti) et son application à la réduction des nitrates**

### **III.1.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux sur l'optimisation des conditions expérimentales d'électrodeposition de l'alliage Ni-Cu sur deux types de substrats : le titane et le carbone vitreux, en milieu acide en absence et en présence de citrate de sodium, par différentes méthodes électrochimiques. La deuxième partie sera consacrée à l'application des dépôts d'alliage obtenu dans la réduction des nitrates.

### **III.1.2. Conditions d'élaboration des dépôts**

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature des différents substrats qui constituent les électrodes de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé. Pour étudier l'influence de la concentration des éléments à déposer nous avons utilisé trois rapports de concentration ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ) : (10/1), (30/1) et (75/1), sans et avec l'ajout de l'additif organique, les citrates de sodium dans notre cas.

L'ajout de l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) joue le rôle d'agent tampon pour limiter l'alcalinisation de la solution au voisinage de la cathode, lieu de la réaction de décharge de l'hydrogène et pour stabiliser le pH interfacial. Dans notre étude, le pH de la solution est fixé à 3 et la température du bain varie de 20 à 30 °C. Le contrôle du pH se fait par l'addition de HCl ou le NaOH. Enfin,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est utilisé comme sel support. Les dépôts ont été réalisés sous contrôle potentiostatique.

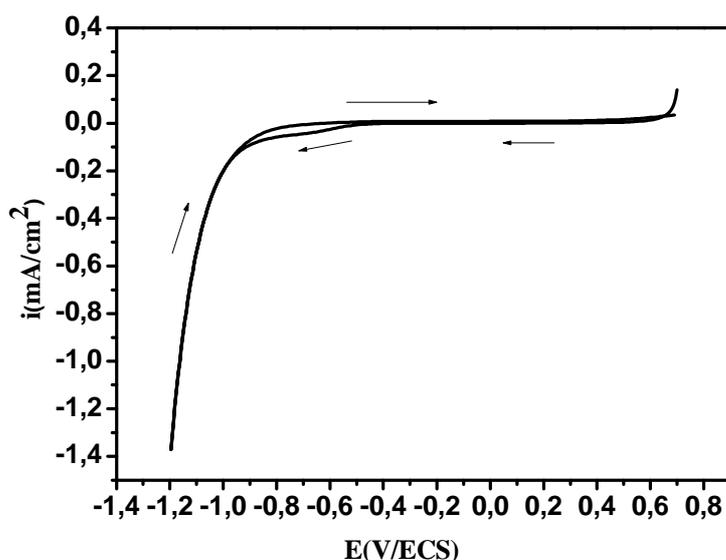
### **III.1.3. Sans l'ajout de l'additif**

Cette partie concerne essentiellement l'étude cinétique détaillée de l'électrodeposition des espèces Ni, Cu et Ni-Cu par la mise en œuvre de la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

### III.1.3.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique

Une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique de l'électrolyte support nous a permis de déterminer son domaine de stabilité.

La figure III.1 présente le voltamogramme correspondant, réalisé avec l'électrolyte support composé de : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.4M) tracé dans un domaine de potentiel allant de 0.7V jusqu'à -1.2V.



**Figure III.1.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de titane dans un électrolyte contenant 1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à V<sub>b</sub> = 8 mV/s et à pH= 3.

On note l'absence totale de courant anodique ce qui indique que la surface de titane est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de (-0,5V/ECS) est attribué à la réduction des protons H<sup>+</sup> selon :

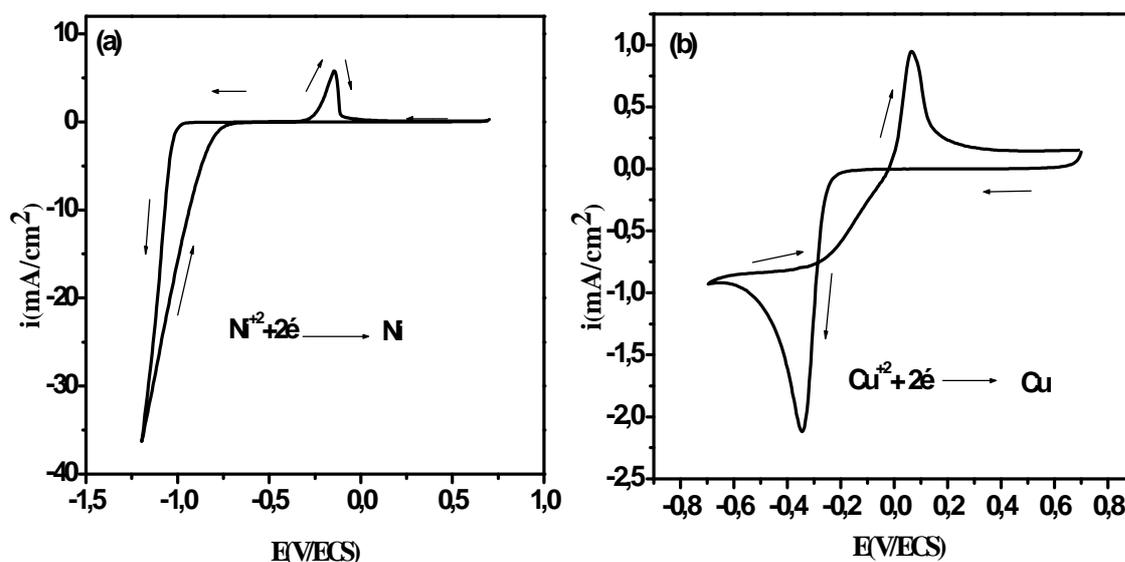


Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse.

Avant de passer à l'étude de l'alliage Ni-Cu, nous avons été amenés à présenter une étude préliminaire des comportements électrochimiques des deux éléments individuels Ni et Cu.

La figure III.2 présente les voltammogrammes de notre substrat en titane plongé dans l'électrolyte (a) 1,5M NiSO<sub>4</sub> et (b) 0,02 M CuSO<sub>4</sub> plus l'électrolyte support composé de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> enregistrés entre deux limites [0,6, -1.2] V/ESC (a) pour le nickel et [0.7,-0.8] V/ECS (b) pour le cuivre. La vitesse de balayage est de 8 mV/s et la valeur du pH a été ajustée à 3.

Les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.



**Figure III.2.** Voltampérogramme cyclique de Ti dans 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec : **a)** 1,5M NiSO<sub>4</sub>, **b)** 0,02M CuSO<sub>4</sub>

La figure III.2a montre un voltammogramme cyclique d'une solution contenant les ions de nickel. Lors du balayage aller, un courant de réduction apparaît à partir d'un potentiel de -1V/ESC qui correspond à la réduction de nickel, suivi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs due à la réduction des protons.

Au cours du balayage retour, l'apparition d'un pic aux environs de -0.1473V/ESC est lié à la dissolution des différentes phases de Ni déjà formées [1]. Ce comportement a été observé fréquemment dans la littérature lors du processus de l'électrodéposition de nickel sur différents substrats [2-6].

A partir du potentiel d'abondant vers les potentiels négatifs, le voltammogramme présenté sur la Figure III.2b montre l'apparition d'un pic cathodique vers -0,345 V/ESC qui est caractéristique du processus de réduction du cuivre sur la surface du substrat (titane). Au balayage retour, on

observe un on observe un pic anodique intense vers 0,067 V/ECS dû à la dissolution du cuivre déjà formé. Ceci est en accord avec les études antérieures réalisées sur la déposition de cuivre sur un substrat de FTO [7].

Il est possible de noter ici la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie du processus de croissance limité par la diffusion [8].

#### □ Pour l'alliage Ni-Cu

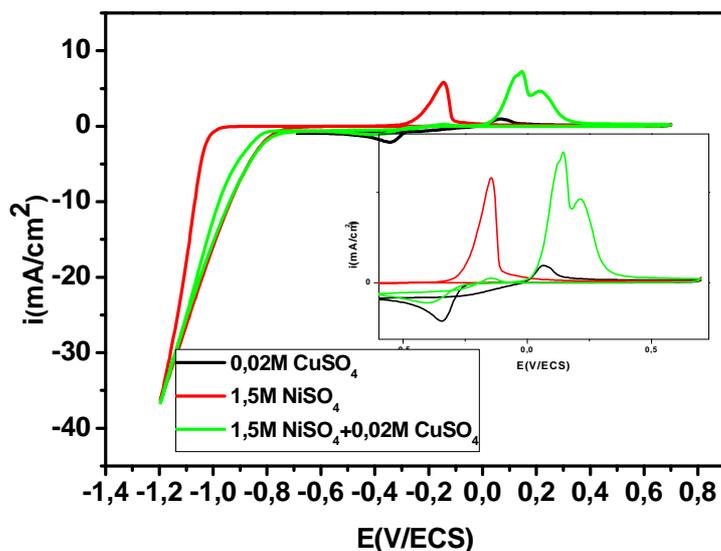
Dans le système Ni-Cu, le cuivre est le métal le plus noble, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Par contre le nickel est le métal le moins noble c'est-à-dire qu'il se réduit à des potentiels plus négatifs.

La figure III.3 montre un voltammogramme de l'électrode de titane immergé dans une solution contenant 1,5 M d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  et 0,02 M d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Lors du balayage aller, une augmentation du courant observée à partir de -0,26 V/ECS est attribuée au début de réduction de Cu. Également, le pic cathodique de réduction large à -0,40 V/ECS, indique que lors de l'électrodéposition du cuivre, l'étape de transfert de charge est rapide et le taux de croissance est contrôlé par le taux de transfert de masse des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  du cœur de la solution vers les sites de nucléation au niveau de la surface de l'électrode de titane.

Au balayage retour ; on observe un pic anodique moins intense à - 0.15V/ECS correspond à la dissolution de Ni et deux pics anodiques intenses sont observés à 0.14 V/ECS et 0.2 V/ECS, respectivement attribués à l'oxydation du cuivre, pour le premier pic, et puisque le nickel et le cuivre pourraient former éventuellement des alliages ou des composés intermétalliques de Ni-Cu , le deuxième pic pourrait être attribué à la dissolution de la phase Ni-Cu sous forme d'alliage déjà formé [1]

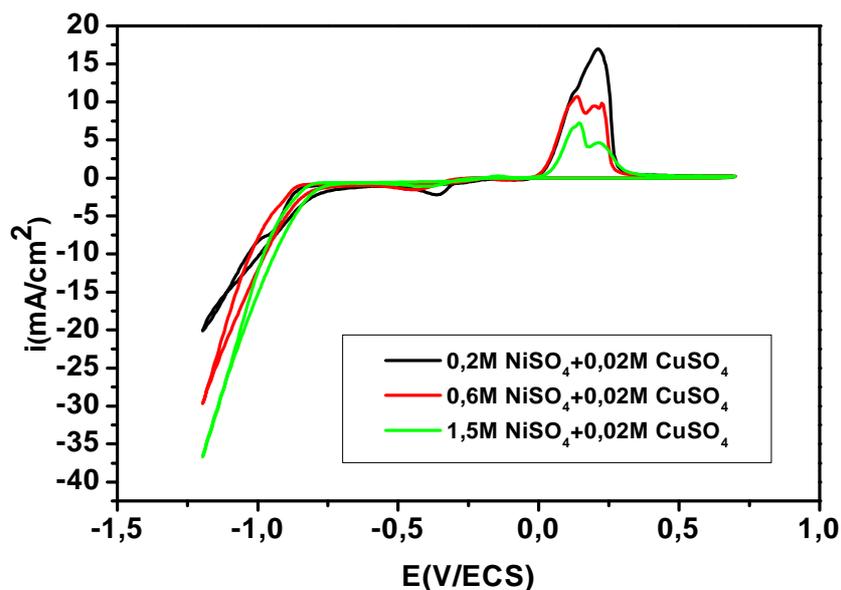
Enfin, un croisement de courbes cathodique et anodique est également observé, qui est d'un processus de nucléation et de croissance [9].



**Figure III.3.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de titane dans un électrolyte contenant 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec : 1.5M  $\text{NiSO}_4$  + 0.02M  $\text{CuSO}_4$  ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$  :75/1),  $V_b= 8$  mV/s et à pH=3.

### III.1.3.2. Effet de la concentration des ions $\text{Ni}^{2+}$

Pour procéder à l'élaboration des dépôts de l'alliage Ni-Cu, en jouant sur le rapport de concentration  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ , plusieurs bains à différentes compositions ont été étudiés par la technique de la voltammétrie cyclique.



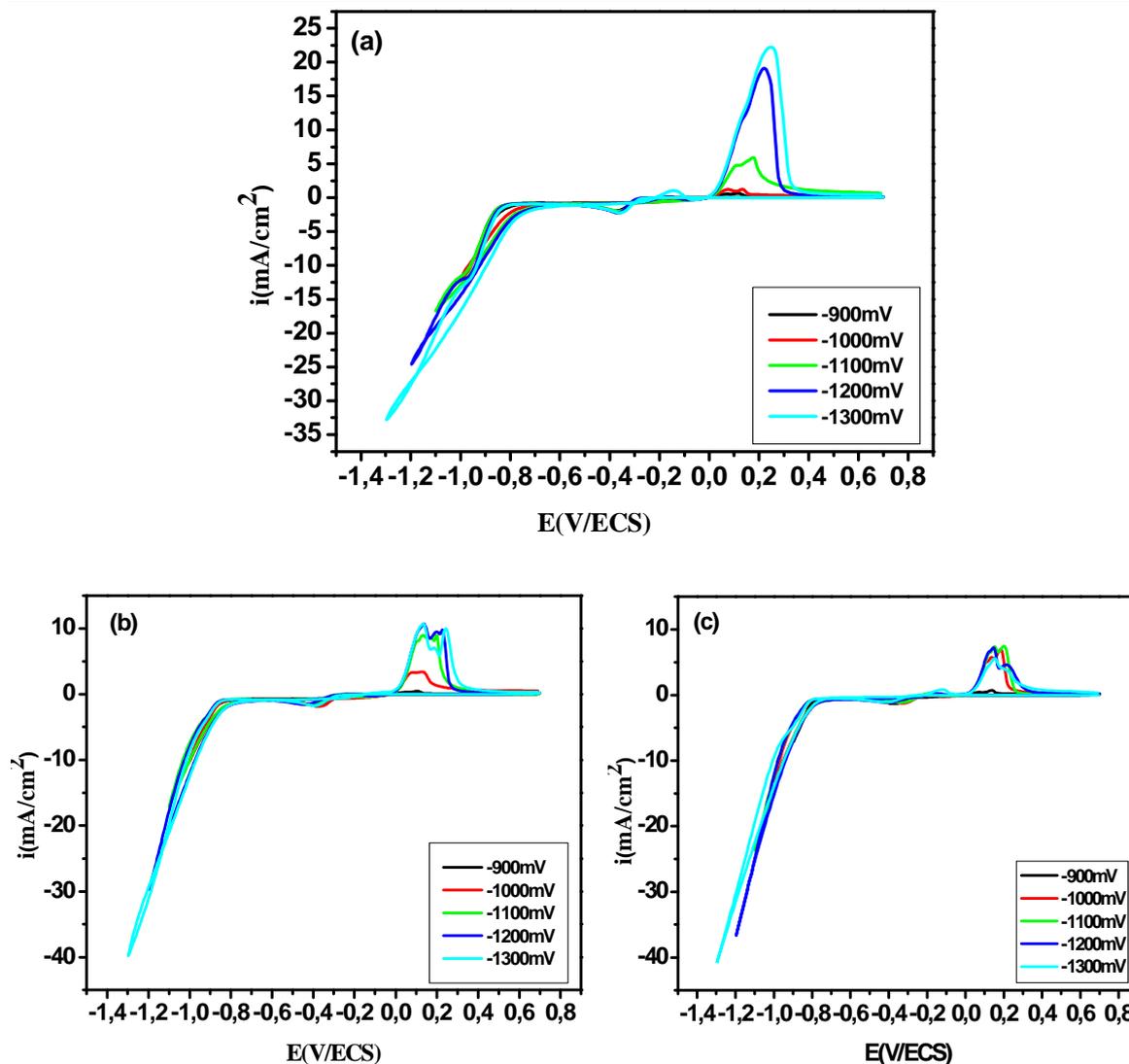
**Figure III.4 :** Voltampérogrammes cycliques de Ti réalisés à différents rapports de concentration  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ ,  $V_b= 8$  mV/s et pH=3.

Les voltampérogrammes correspondants à ces différentes concentrations sont représentés sur la figure III.4. Ces courbes montrent que des croisements des branches anodiques et cathodiques sont enregistrés pour les rapports [10/1], [30/1] et [75/1] ce qui est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface de substrat. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, l'addition des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les bains de  $\text{Cu}^{2+}$  provoque le déplacement des branches de réductions vers les potentiels les plus négatifs selon l'ordre de composition : [10/1], [30/1] et [75/1]. On note aussi que la densité du courant cathodique augmente et la densité du courant anodique diminue au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  augmente dans les bains électrolytiques. Il est évident donc que la présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en quantité comparable avec celle du  $\text{Cu}^{2+}$  inhibe la cinétique des réactions cathodiques et rend alors difficile le processus global à la surface de l'électrode. On remarque aussi dans la partie anodique, la présence d'un double petit pic pour les rapports [30/1] et [75/1].

### III.1.3.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques

Pour étudier l'effet du potentiel des bornes cathodiques sur la cinétique d'électrodéposition de Ni-Cu, plusieurs voltampérogramme à différentes concentrations ont été enregistrés sur le substrat en titane, avec une vitesse de balayage de 8mV/s, les courbes correspondantes sont présentées sur la figure (III.5). On observe que les pics cathodiques se déplacent vers le potentiel plus négatifs et les pics anodiques vers les potentiels positifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique.

La densité de courant anodique augmente lorsqu'on varie le potentiel limite de -0.9V/ECS à -1.3V/ECS.



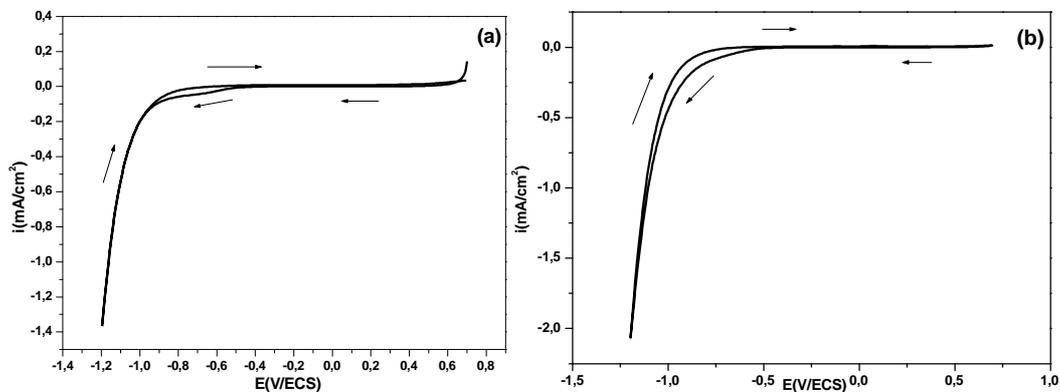
**Figure III.5.** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à pH=3; V<sub>b</sub>= 8mV/s.

### III.1.4. Effet de l'additif sur l'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu

#### III.1.4.1. Ajout d'additif

L'ajout des additifs organiques se fait en premier lieu dans l'électrolyte support afin de voir si les substances ajoutées subissent des réactions électrochimiques ou pas lors du passage du courant à travers la solution électrolytique. La figure III.6 rassemble les voltammogrammes réalisés à partir d'un bain sans additifs (Figure III.6a), bain contenant des citrates comme additif (Figure III.6b). Effectivement, cette dernière figure montre bien qu'aucune réaction électrochimique ne se déroule à la surface de l'électrode que ce soit en présence des additifs ou

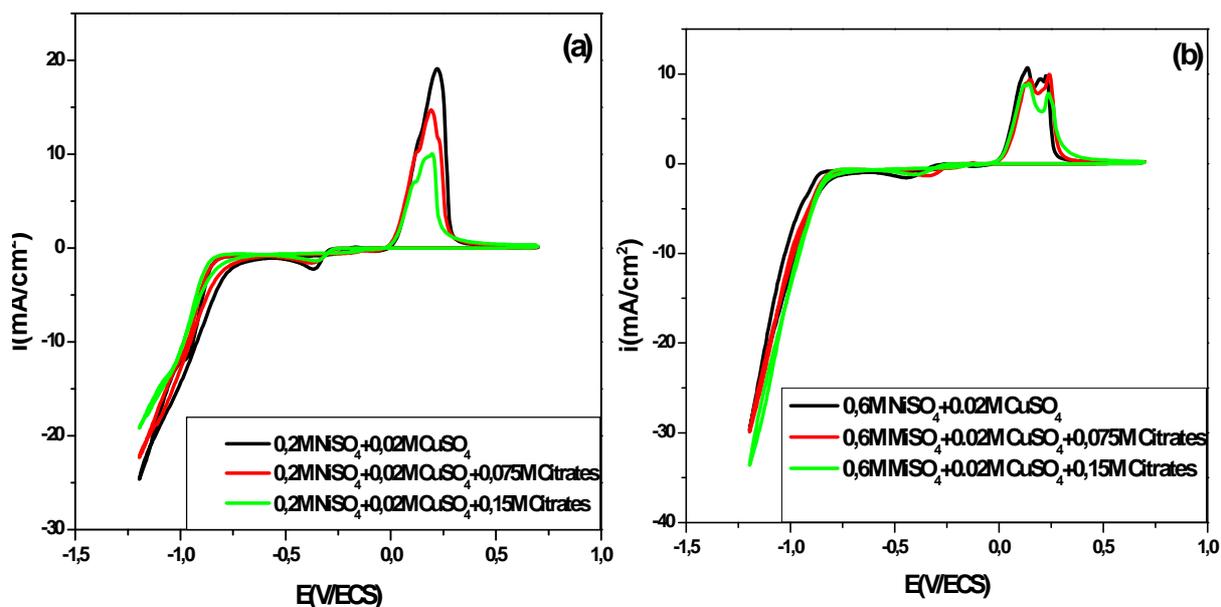
sans additifs à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.

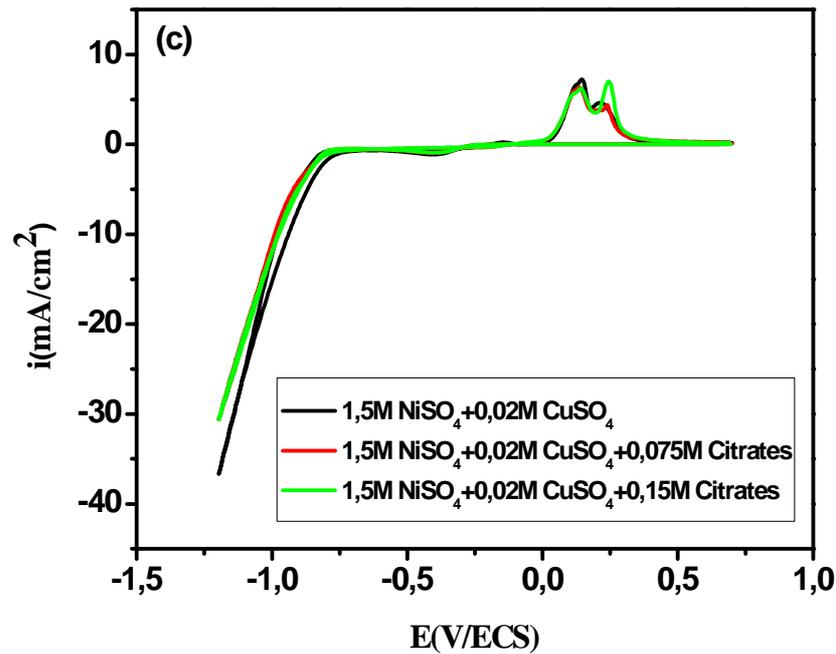


**Figure III.6 :** Voltampérogramme cyclique du substrat de titane plongé dans : a) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , b) 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.15M citrate de sodium, respectivement.

#### III.1.4.1.1. Ajout de citrates

La figure III.7 présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence de différentes concentrations de citrate pour voir l'effet de cet additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de Ni-Cu pour différentes concentrations.





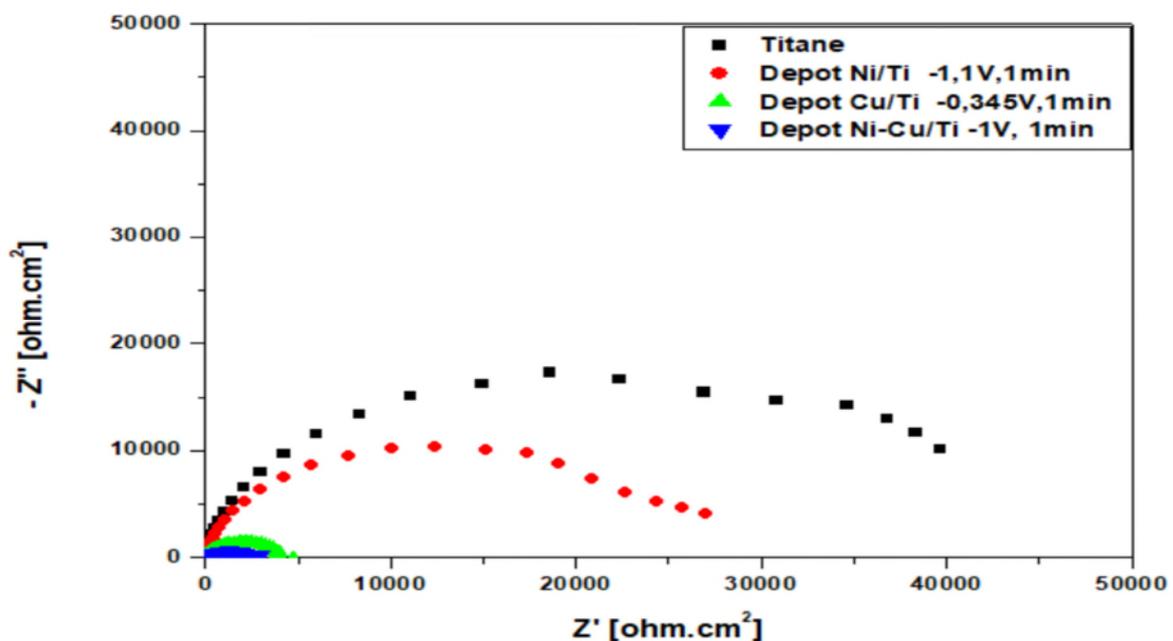
**Figure.III.7.** Voltampérogramme cycliques de Ni-Cu /Ti en présence de différentes concentrations de citrate : 0.075M, et 0.15M, et 0.0M, respectivement avec différentes concentrations du mélange Ni-Cu : (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à pH=3  $V_b = 8$  mV/s

D'après les voltammogrammes, il est clair que l'ajout du citrate influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de Ni-Cu. En effet, l'augmentation de la concentration des citrates cause la diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques ce qui veut dire que le processus de déposition est devenu plus lent par rapport au dépôt sans additif.

### III.1. 5. Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des dépôts électrochimiques sur titane pendant 1min minutes a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution  $0.01M KNO_3 + 0.1M NaOH$ . Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les différents potentiels de déposition (-1.1, -0.345, -1 V/ECS) de Ni, Cu et l'alliage Ni-Cu dans un domaine de la fréquence entre 100 KHz et 10 mHz.

Les spectres d'impédance sont représentés sur la figure III.8 montre clairement la présence d'une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge.



**Figure III.8 :** Diagramme de Nyquist des différents dépôts sur Ti à différents potentiel pour une durée de 1min.

L'ensemble des paramètres  $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour les dépôts sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : valeurs de  $R_t$ ,  $f_0$  et  $C$  évaluées à partir de diagramme de Nyquist

	Substrat titane	Dépôt Ni (1min -1.1V)	Dépôt Cu (1min -0.372V)	Dépôt Ni-Cu (1min -1V)
$R_t$ ( $k\Omega/cm^2$ )	39.664	26.875	4.752	3.143
$f_0$ ( $k\Omega/cm^2$ )	17.320	10.303	1.541	0.716
$C_a$ (capacité) $\mu F/cm^2$	1078.55	434.722	11.496	3.533

### III.1. 6. Application

#### III.1.6.1. Effet de temps d'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur la réduction des nitrates

Les voltampérogrammes de la figure III.9 montrent que le temps d'électrodéposition à une grande influence sur la qualité de dépôt ainsi que sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates.

En effet pour des temps allant de 1min à 7min, les courbes de réduction des nitrates illustrés dans la figure montrent que la meilleure réponse électrocatalytique pour un potentiel de -1V est obtenue à un temps de 1min avec une densité de courant plus importante.

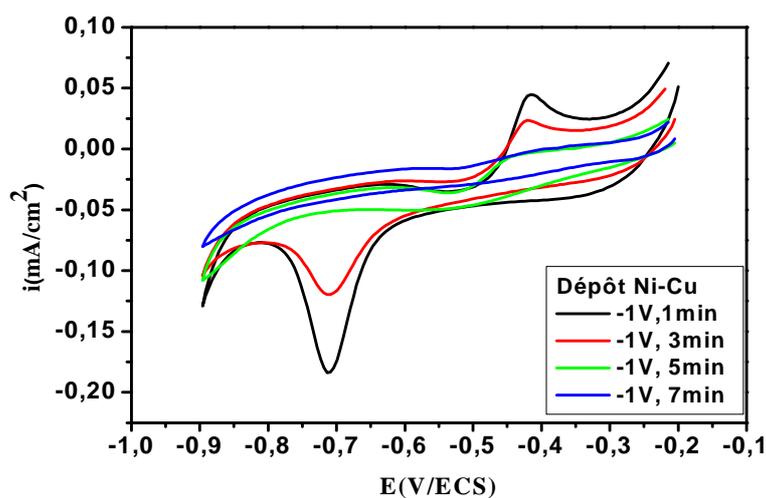


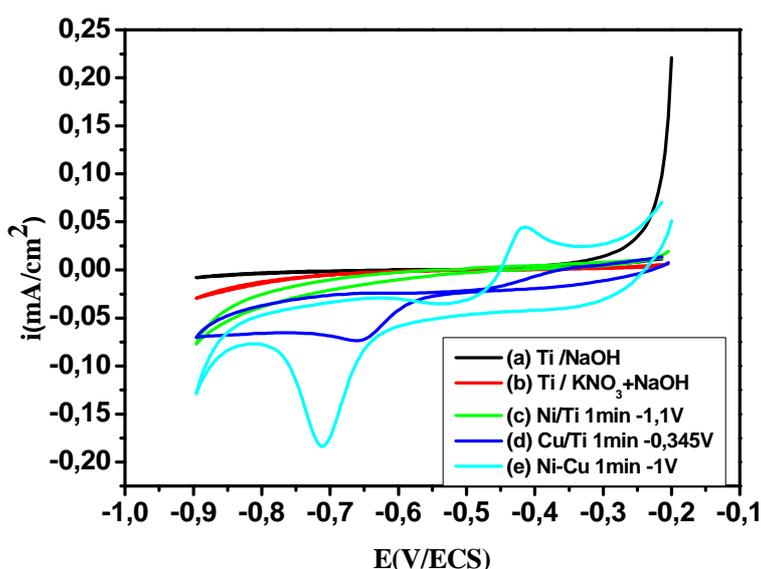
Figure III.9. Voltampérogramme d'une électrode Ni-Cu) dans 0,01M  $KNO_3$ + 0,1M NaOH déposé à -1V pour différents temps d'électrodéposition (1min, 3min, 5min, 7min).

### III. 1.6.2. Propriétés électrocatalytique de Ni-Cu vis –à-vis de la réduction des nitrates

Avant d'étudier le comportement électrocatalytique des dépôts obtenus vis- a- vis de la réduction des nitrates, nous avons jugé nécessaire de réaliser des voltampérogrammes de titane en milieu NaOH en absence et en présence de  $\text{KNO}_3$  (figure III.10 (a et b)). Nous remarquons pour les deux solutions seule la réaction de dégagement d'hydrogène, débutant à  $-0,7 \text{ V/ECS}$ . La figure III.10 c montre l'électrode de titane modifiée par un film de nickel déposé par mode chronoampérométrie dans les conditions fixées ( $E=-1.1\text{V}$ ,  $t= 1\text{min}$ ), on observe sur le voltammogramme une augmentation du courant à partir de  $-0.56\text{V}$  avec une faible intensité dû à la réduction des nitrates. Comparativement à l'électrode de cuivre obtenue à  $-0.345\text{V}$ ,  $t=1\text{min}$ , on observe une réponse significative avec un pic de réduction à  $-0.65\text{V}$  dû à la réduction des nitrates (Figure III.10(d)).

Pour l'alliage Ni-Cu/Ti dans la solution  $\text{KNO}_3$ , on peut noter un pic de réduction plus intense aux alentours de  $-0.71\text{V}$  qui correspond à la réduction des nitrates avec une intensité du courant très importante (Figure III.10 (e)) ceci indique une augmentation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates.

On peut conclure que l'amélioration de l'activité électrocatalytique vis-à-vis des nitrates peut être attribué à l'effet synergie entre le Cu et Ni.



**Figure III.10.** Voltampérogramme de Ti dans (a)  $0,1\text{M NaOH}$ , (b) dans  $0,01\text{M KNO}_3 + 0,1\text{M NaOH}$ , (c) Ni/ Ti ( $-1,1\text{V}$ ,  $t=1\text{min}$ ), (d) Cu/Ti ( $-0,345\text{V}$ ,  $t=1\text{min}$ ), (e) Ni-Cu /Ti ( $-1\text{V}$ ,  $t=1\text{min}$ ).

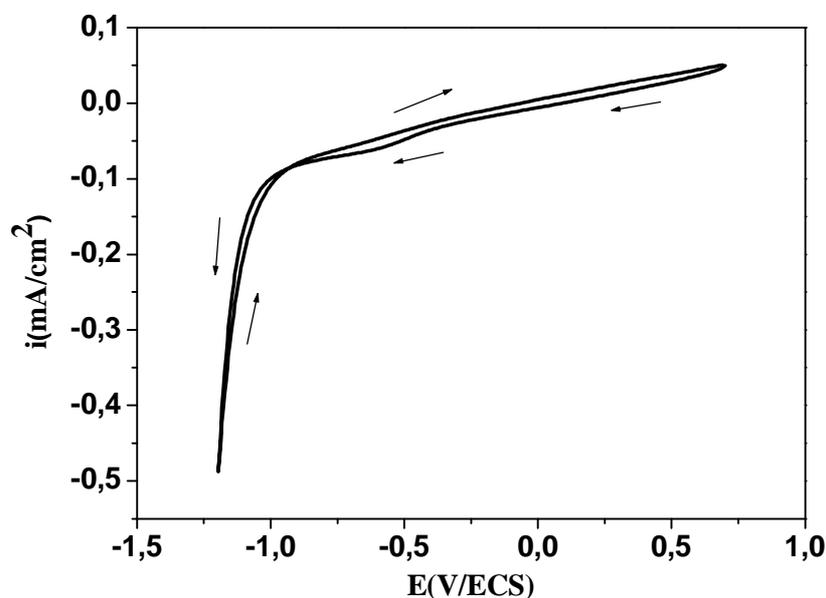
## Partie III.2 : Électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur le carbone vitreux et son application à la réduction des nitrates.

Dans cette partie de ce chapitre, on s'intéresse à l'étude proprement dite de l'électrodéposition de nickel, cuivre et des alliages Ni-Cu sur le carbone vitreux. Le comportement électrochimique de nos dépôts a été identifié par la voltamétrie cyclique. La chronoampérométrie a été utilisée pour l'élaboration de nos dépôts. Egalement, une étude cinétique par voltampérométrie cyclique en absence et en présence d'un additif est déterminée, enfin, une étude de l'activité électrocatalytique des dépôts obtenus vis-à-vis de la réduction des nitrates est envisagée.

### III.2.1. Sans l'ajout de l'additif

#### III.2.1.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique

Une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat, en effet la figure (III.11) montre un voltampérogramme typique de carbone vitreux dans un bain électrolytique contenant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1M) et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0.4M) tracé dans un domaine de potentiel allant de 0.7V jusqu'à -1.2V.



**Figure III.11.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à  $V_b = 8$  mV/s et à  $\text{pH} = 3$ .

On note l'absence totale de courant anodique ce qui indique que la surface de carbone vitreux est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de (-1V/ECS) est attribué à la réduction des protons H<sup>+</sup> selon :

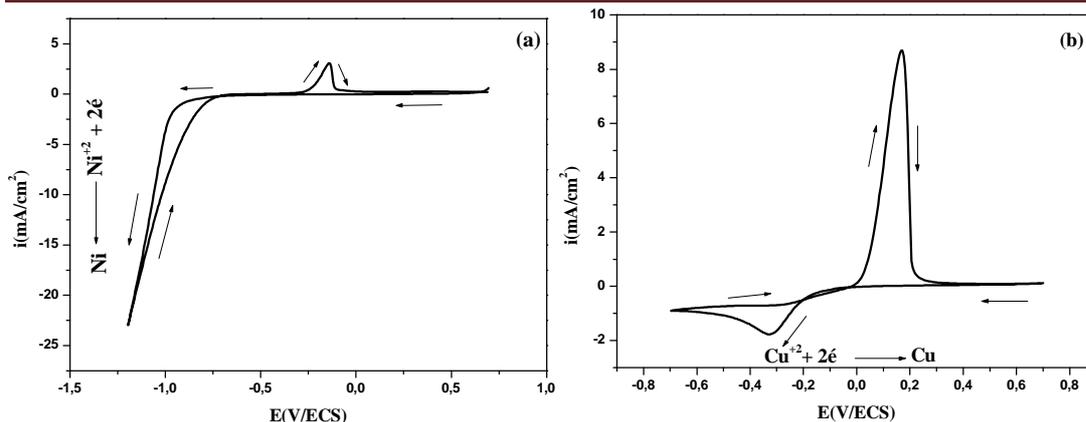


Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse.

Avant de passer à l'étude de composite Ni-Cu, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions Ni<sup>+2</sup> et Cu<sup>+2</sup> semblerait nécessaire. La figure III.12 présente les voltammogrammes de notre substrat titane plongé dans l'électrolyte dans (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> et (b) 0.02 M CuSO<sub>4</sub> plus l'électrolyte support composé de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible. Pour la solution de NiSO<sub>4</sub> (Figure III.12a), nous observerons qu'au cours du balayage aller, la réduction des ions Ni<sup>+2</sup> commence à un potentiel de -1V/ECS. Après -1.1V de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de -1.2V/ECS.

Cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de nickel déposés sur la surface de carbone vitreux. Au balayage retour on observe un pic d'oxydation à -0.138V correspond à la dissolution de nickel formé lors de balayage aller. Par contre, pour la solution CuSO<sub>4</sub>, (Figure III.12b), on observe sur le voltammogramme l'apparition d'un pic de réduction des ions Cu<sup>2+</sup> centré à -0.327 V, suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons (Figure III.12b). En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à 0,171 V apparaît dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Cu déjà formé dans le balayage aller.

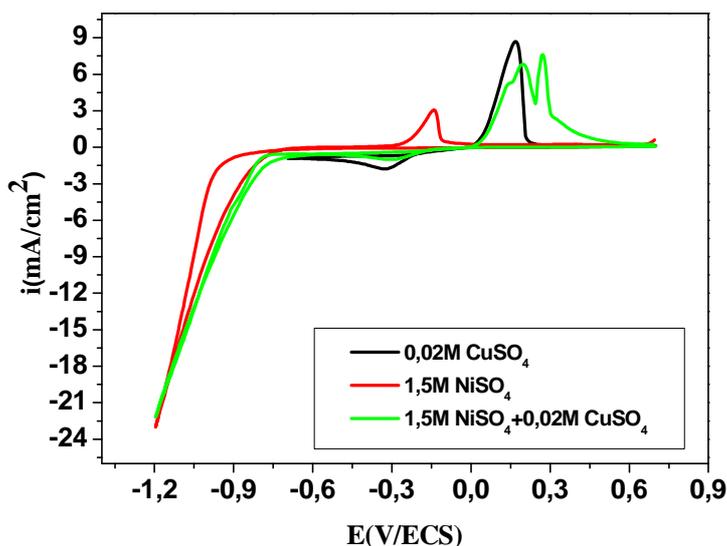


**Figure III.12.** Voltampérogramme cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec : a) 1,5M  $\text{NiSO}_4$ , a) 0,02M  $\text{CuSO}_4$ .

### ➤ Pour l'alliage Ni-Cu

Pour le cas du système Ni-Cu (Figure III.13), au balayage cathodique, une augmentation du courant est observé à un potentiel de -1V/ECS et un pic cathodique est observé au potentiel de -0.97V/ECS.

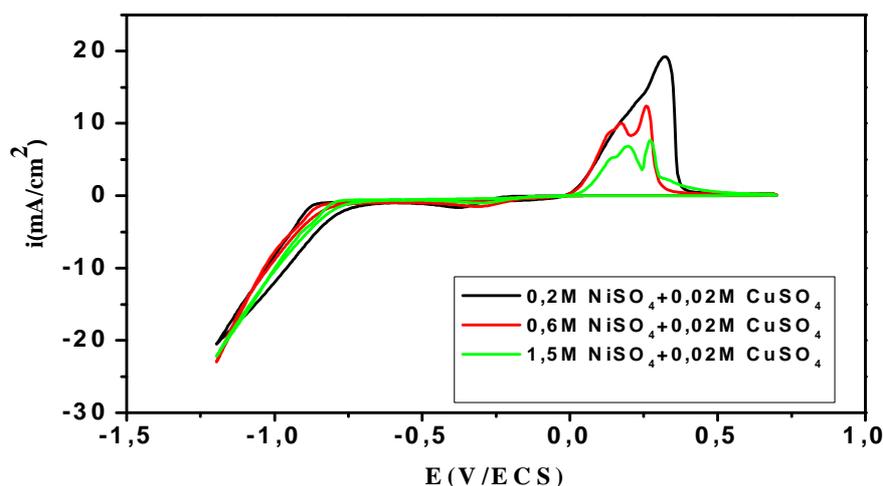
On remarque aussi sur le voltamogramme la présence d'un croisement de branche cathodique en aller et retour, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des nouvelles phases de Ni-Cu.



**Figure III.13.** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte contenant 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec : 1.5M  $\text{NiSO}_4$  + 0.02M  $\text{CuSO}_4$ , ( $[\text{Ni}^{+2}]/[\text{Cu}^{+2}]$  : 75/1),  $V_b = 8$  mV/s et à pH=3.

### III.2.1.2. Détermination des concentrations des ions métalliques

Pour procéder à l'élaboration des dépôts de l'alliage Ni-Cu, en jouant sur le rapport de concentration  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ , plusieurs bains à différentes compositions ont été étudiés par la technique de la voltammétrie cyclique (Figure III.14).



**Figure III.14** : Voltampérogrammes réalisés à différents rapports  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ , avec une vitesse de balayage de 8 mV/s., et pH=3.

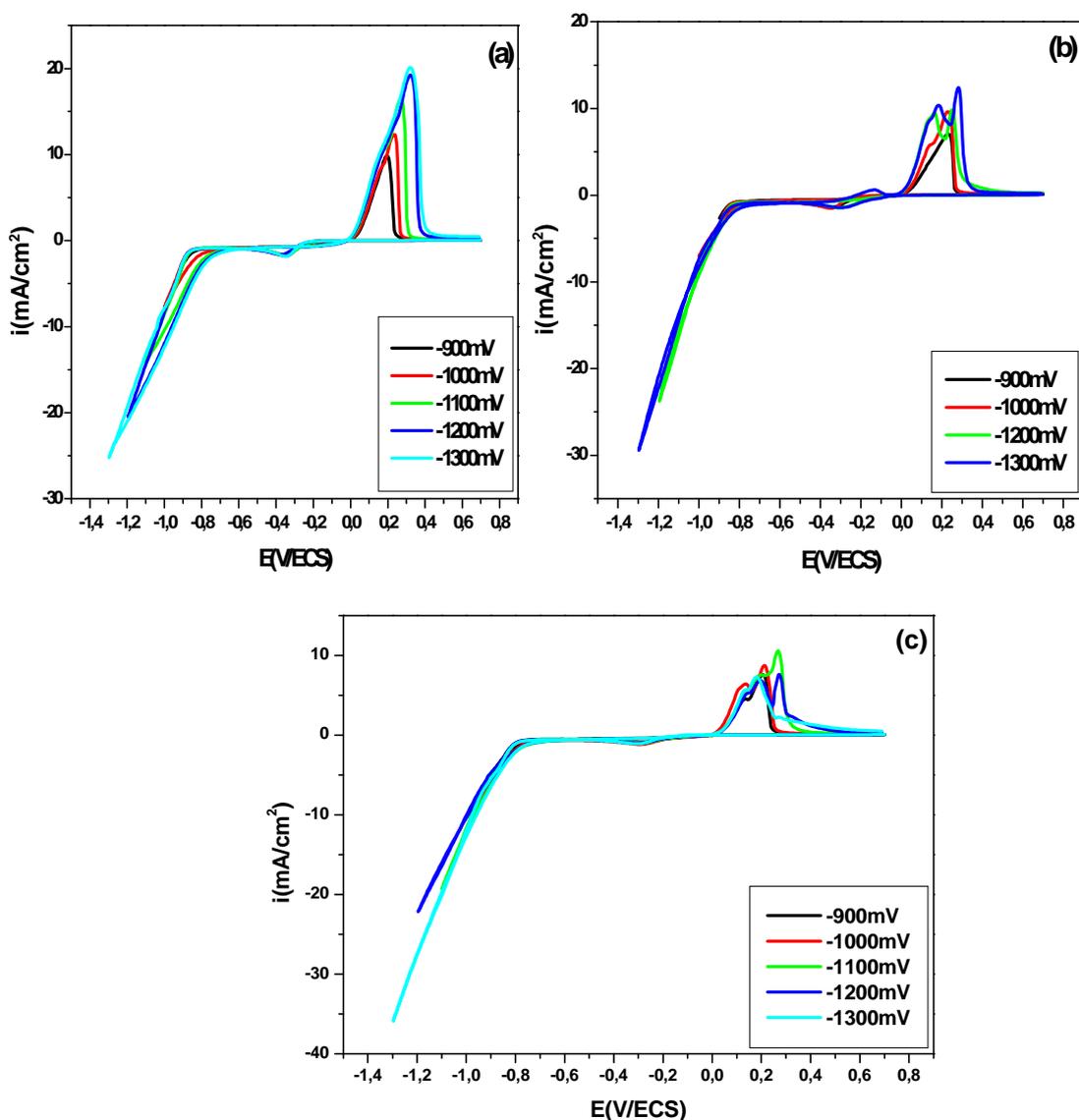
Les voltampérogrammes correspondants à ces différentes concentrations sont représentés sur la figure III.14. Ces courbes montrent que des croisements des branches anodiques et cathodiques sont enregistrés pour les rapports [10/1], [30/1] et [75/1] ce qui est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface de substrat. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, l'addition des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les bains de  $\text{Cu}^{2+}$  provoque le déplacement des branches de réductions vers les potentiels les plus négatifs selon l'ordre de composition : [10/1], [30/1] et [75/1]. On note aussi que la densité du courant cathodique augmente et la densité du courant anodique diminue au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  augmente dans les bains électrolytiques. Il est évident donc que la présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en quantité comparable avec celle du  $\text{Cu}^{2+}$  inhibe la cinétique des réactions cathodiques et rend alors difficile le processus global à la surface de l'électrode. On remarque aussi dans la partie anodique, la présence d'un double petit pic pour les rapports [30/1] et [75/1].

### III.2.1.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques

Pour étudier l'effet du potentiel des bornes cathodiques sur la cinétique d'électrodéposition de Ni-Cu, plusieurs voltampérogramme en différentes concentrations ont été enregistrés sur le substrat en carbone vitreux, avec une vitesse de balayage de 8mV/s, les courbes correspondantes sont présentées sur la figure(III.15).

On observe que les pics cathodiques se déplacent vers le potentiel plus négatif et les pics anodiques vers les potentiels positifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique.

La densité de courant anodique augmente lorsqu'on varie le potentiel limite de -0.9V/ECS à -1.3V/ECS.

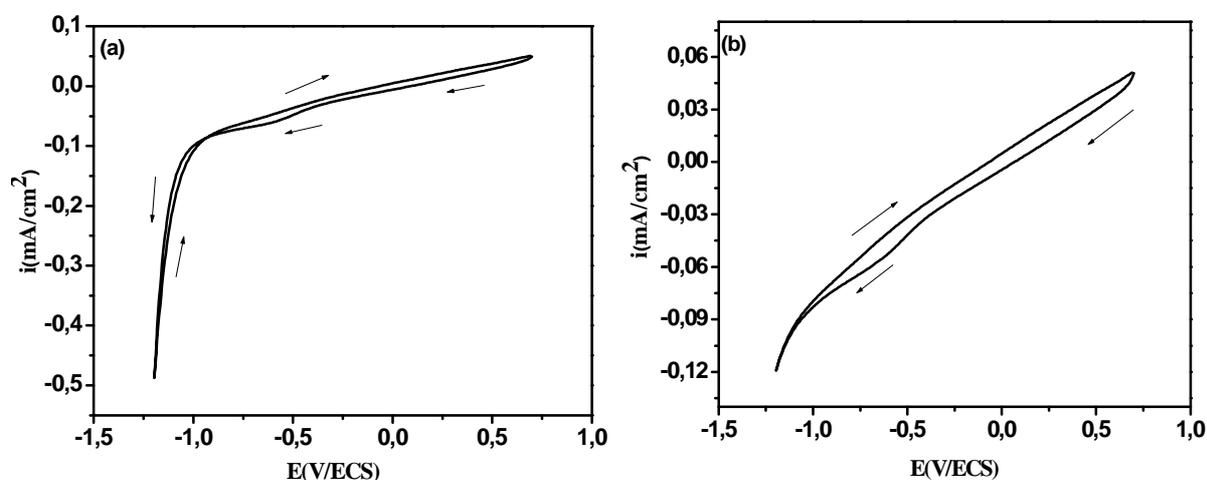


**Figure III.15.** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub>, (c) 1.5 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>);  $V_b = 8\text{mV/s}$  à pH=3.

### III.2.2. Effet de l'additif sur l'électrodéposition de composite Ni-Cu

#### III.2.2.1. Ajout d'additif

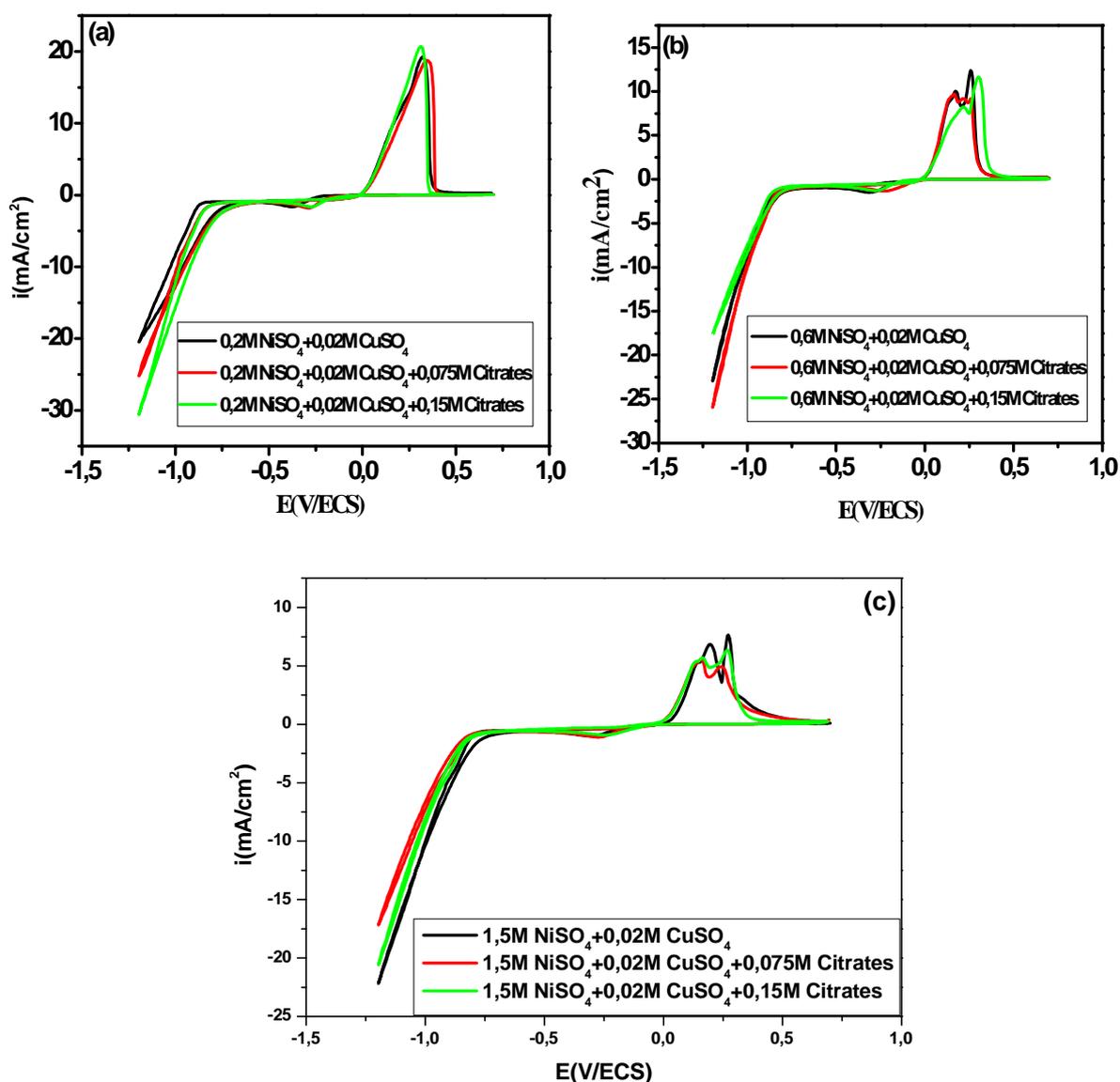
La figure III.16 rassemble les voltamogrammes réalisés à partir d'un bain sans additifs (Figure III.16.a), bain contenant des citrates comme additif (Figure III.16.b). Effectivement, cette dernière figure montre bien qu'aucune réaction électrochimique ne se déroule à la surface de l'électrode que ce soit en présence des additifs ou sans additifs à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.



**Figure III.16.** : Voltampérogramme du substrat de carbone vitreux plongé dans : **a)** 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , **b)** 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,15 M citrate de sodium, respectivement.

#### III.2.2.1.1. Ajout de citrates

La figure III.17 présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence de différentes concentrations de citrate pour voir l'effet de cet additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de Ni-Cu pour différentes concentrations.



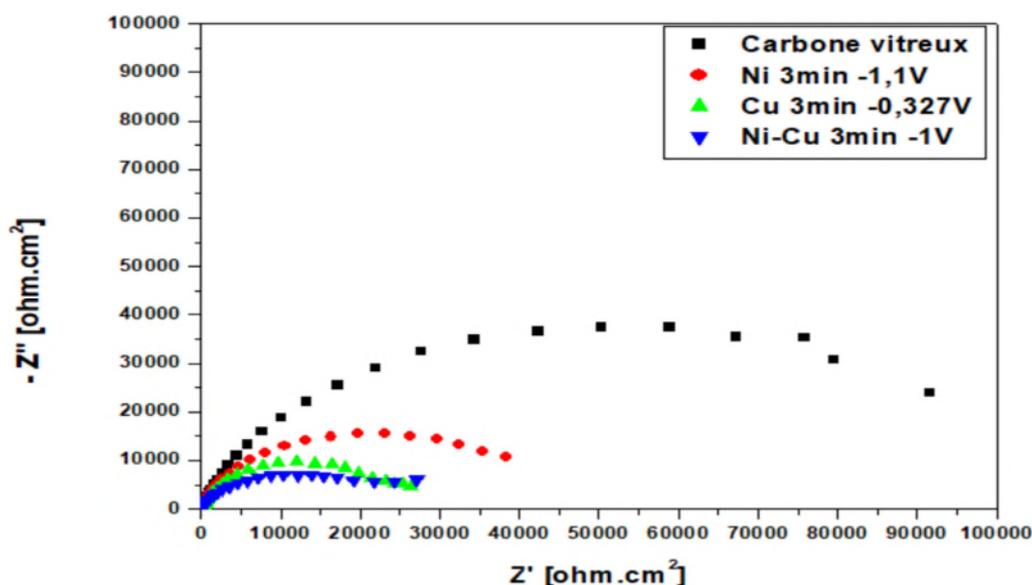
**Figure III.17** : Voltampérogramme cycliques de Ni-Cu/ CV en absence et en présence de différentes concentrations de citrate : 0.0M, 0.075M et 0.15M respectivement avec différentes concentrations du mélange Ni-Cu: (a) 0.2 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> , (b) 0.6 M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> , (c) 1.5M NiSO<sub>4</sub> + 0.02 M CuSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>); V<sub>b</sub>= 8mV/s, à pH=3

D'après les voltamogrammes, il est clair que l'ajout du citrate influence remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de dépôt de Ni-Cu. En effet, l'augmentation de la concentration des citrates cause la diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques ce qui veut dire que le processus de dépôt est devenu plus lent par rapport au dépôt sans additif.

### II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance présentées dans cette partie sont réalisées, pour le substrat de carbone vitreux, Ni/CV (-1.1V, 3min), Cu/CV (-0.345V, 3min) et de l'alliage Ni-Cu/CV (-1V, 3min) dans une solution 0.01M KNO<sub>3</sub> + 0.1M NaOH (Figure III.18). On remarque clairement, l'existence d'une boucle capacitive aux hautes fréquences.

Notons que les diamètres de ces boucles capacitives représentent la résistance de transfert de charge. Ce dernier diminue avec la présence de l'alliage Ni-Cu.



**Figure III.18.** Diagramme de Nyquist des différents dépôts sur le carbone vitreux dans une solution 0.01 MKNO<sub>3</sub> + 0,1M NaOH.

L'ensemble des paramètres  $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour les dépôts sont rassemblés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** valeurs de  $R_t$ ,  $f_0$ ,  $C$  évaluées à partir de diagramme de Nyquist.

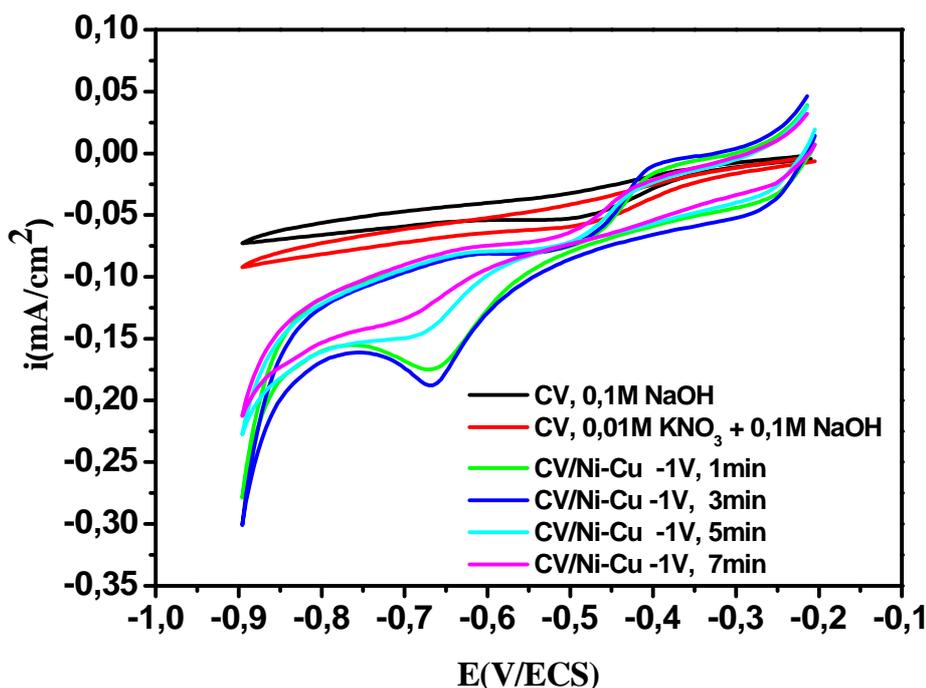
	Substrat Carbone vitreux	Dépôt Ni (-1.1V, 3min)	Dépôt Cu (-0.327V, 3min)	Dépôt Ni-Cu (-1V, 3min)
$R_{tc}$ (k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	91.168	38.226	26.954	23.457
$F_c$ (k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	37.573	15.800	8.826	7.076
$C_{dc}$ ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	5377	948.23	373.58	97.14

.On remarque que les valeurs de  $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  de l'alliage Ni-Cu/CV sont plus importantes que celles obtenues sur le titane.

### III.2.4. Application

#### III.2.4. 1. Effet de temps d électrodéposition de l'alliage Ni-Cu sur la réduction des nitrates :

Les voltamperogrammes de la figure (III.19) montrent que le temps d'électrodéposition a une grande influence sur la qualité de dépôt ainsi que sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates. En effet pour des temps allant de 1min à 7min, les courbes de réduction des nitrates illustrés dans la figure montrent que la meilleure réponse électrocatalytique pour un potentiel de -1V est obtenue à un temps de 3min avec une densité de courant plus importante.



**Figure.III.19.** : Voltamperogramme de réduction des nitrates de Ni-Cu/CV dans 0,01M KNO<sub>3</sub> + 0,1M NaOH obtenu à -1V/ECS et à différents temps d'électrodéposition, V<sub>b</sub>=8mV/s et pH=3

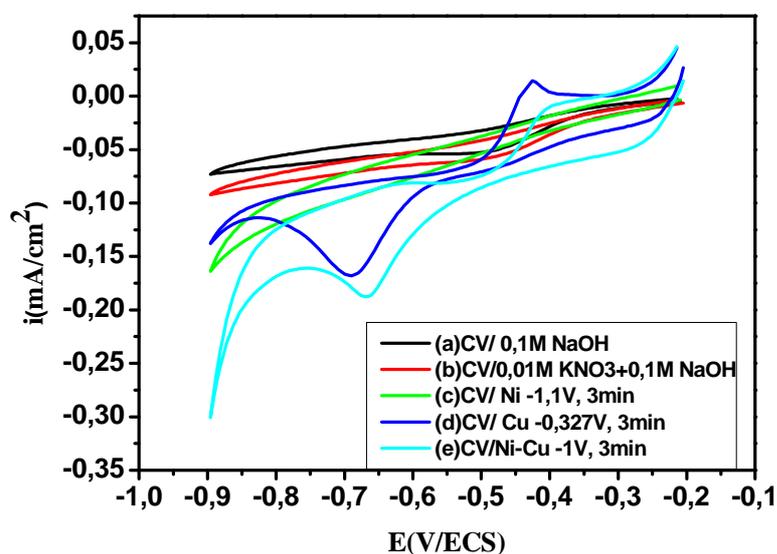
### III. 2.4. 2. Propriétés électrocatalytique de Ni-Cu vis-à-vis de la réduction des nitrates

La **figure III. 20** représente les voltampérogrammes enregistrés dans les solutions de 0.1M NaOH en présence et en absence de 0.01M KNO<sub>3</sub> sur une électrode de carbone vitreux

(Figure III.20 (a et b), on observe que seule la réaction de dégagement d'hydrogène peut être constatée.

La figure III.20 c montre le voltammogramme de l'électrode de carbone vitreux modifié par Ni (-1,1V 3min), on remarque une légère augmentation de densité du courant due à la réduction des nitrates. Par contre le voltammogramme de dépôt de Cu (-0,327V, 3min) exhibe un pic de réduction de nitrate aux alentours de -0,688V/ECS, ce qui indique que le cuivre réduit les nitrates.

Pour l'alliage Ni-Cu/CV obtenu à -1V pendant 3min on observe un large pic de réduction qui apparaît à un potentiel d'environ -0.665V/ ECS, Ce pic cathodique est attribué à la réduction des ions nitrates. D'après ces résultats, on peut conclure qu'il y a une possibilité d'utiliser cet alliage comme un capteur électrochimique pour l'électroréduction des ions nitrate.



**Figure III.20.** Voltammogramme de réduction des nitrates de CV dans (a) 0,1M NaOH, (b) dans 0,01M KNO<sub>3</sub>+ 0,1M NaOH, (c) Ni /CV (-1,1V, 3min), (d) Cu/CV (-0,327V, 3min) (e) Ni-Cu/CV (-1V, 3min).

### Références bibliographique de chapitre III

- [1] Jeng-Kuei Chang, Shih-Hsun Hsu, I-Wen Sun, and Wen-Ta Tsai. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1371.
- [2] "Modern Electroplating", 4<sup>ème</sup> Edition, édité par M. Schlesinger et M. Paunovic, John Wiley et Sons, INC., (2000), 140, 468.
- [3] "Nickel and chromium plating", J. K. Dennis, T. E. Such, Ed. Newnes-Butterworths, London, (1972).
- [4] R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M Galova, R. M. Smith, *J. Appl. Electrochem*; 36 (2002) 957.
- [5] J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, «Principales of Electrochemistry», 2<sup>ème</sup> Edition, John Wiley et Sons, Belfast, UK, (1993), 354.
- [6] R. Albatat, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem*; 21 (1991) 709.
- [7] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Mater Chem Phys*, 115 (2009) 385.
- [8] R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, R.E. White, J. O'M. Bockris, in: B.E. Conway (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 21, Plenum, New York, (1990).
- [9] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods In Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, (1985), 283.

# Conclusion générale

Nous avons au cours de ce travail étudié la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu, son élaboration et son caractérisation électrochimique. Dans cette étude, nous avons exploré l'influence de la concentration en ions métalliques ainsi que l'effet de citrate sur la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Ni-Cu. Pour cela des caractérisations électrochimiques ont été effectuées en fonction des paramètres imposés.

L'étude par voltammétrie cyclique de l'électrolyte support et de l'électrolyte seul ne contenant qu'une seule espèce métallique à la fois nous ont permis d'aboutir aux points suivants :

- Il est mis en évidence qu'à pH=3, la réaction d'évolution d'hydrogène a lieu bien avant le dépôt des deux métaux Ni et Cu de l'alliage Ni-Cu.

- L'étude de la cinétique de réduction des ions  $H^+$  sur les deux substrats : titane et carbone vitreux a montré des caractéristiques électrochimiques différentes.

En effet, la réduction des ions  $H^+$  est plus rapide et plus importante sur le substrat en titane.

- Les potentiels de réduction et d'oxydation du nickel et cuivre sont sensibles à la nature du substrat, et que la vitesse de dépôt est plus importante sur le titane que sur le carbone vitreux.

- L'étude électrochimique que nous avons menée sur l'effet de la concentration des ions métalliques  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et du substrat dans un bain sulfaté, a mis en évidence des caractéristiques particulières sur la cinétique d'électrodéposition du Ni-Cu, en particulier lorsque la concentration des ions  $Ni^{2+}$  varie, ces résultats sont résumés comme suit :

- L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de Ni-Cu pour plusieurs concentrations en ions  $Ni^{2+}$  (avec celle de  $Cu^{2+}$  constante), nous a montré qu'en augmentant la concentration de ces derniers, les pics de dissolution diminuent que ce soit sur le titane ou le carbone vitreux.

- L'ajout de citrate améliore la cinétique de dépôt de l'alliage Ni-Cu.

- Pour les deux substrats utilisés, et pour certaines concentrations, il a été observé que les voltamogrammes présentent deux pics d'oxydation, correspondant probablement à deux phases plus au moins riches de chacun des deux métaux constituant l'alliage déposé.

- Pour un même rapport de concentration  $[Ni^{2+}] / [Cu^{2+}] = 10/1$ , le pic de dissolution d'une phase de l'alliage Ni-Cu déjà formé est plus intense sur le carbone vitreux.

- Les dépôts d'alliage obtenu exhibe une meilleure activité électrocatalytique vis -à-vis de la réduction des nitrates.

# *Résumé*

Au cours de cette étude, des dépôts de Ni-Cu ont été synthétisés par voie électrochimique sur deux substrats titane et carbone vitreux dans un bain de sulfate. L'étude a été effectuée en absence et en présence de citrate avec différentes concentrations. L'ensemble des dépôts a été caractérisé par voltampérométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces dépôts.

L'étude électrochimique que nous avons menée sur l'effet de la concentration des ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et du substrat dans un bain sulfaté, a mis en évidence des caractéristiques particulières sur la cinétique d'électrodéposition du Ni-Cu, en particulier lorsque la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  varie.

Les dépôts d'alliage obtenu exhibe une meilleure activité électrocatalytique vis -à-vis de la réduction des nitrates.

**Mots clés :** Alliage, Ni-Cu, électrodéposition, additifs, bain sulfate, carbone vitreux, nitrate

## **Abstract**

During this study, Ni-Cu deposits were electrochemically synthesized on two titanium and glassy carbon substrates in a sulfate bath. The study was carried out in the absence and in the presence of citrate with different concentrations. All of the deposits were characterized by voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. The kinetic study of the deposit using the voltammetric technique made it possible to optimize the electroplating conditions of these deposits.

The electrochemical study that we carried out on the effect of the concentration of the metal ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and of the substrate in a sulphated bath, revealed particular characteristics on the kinetics of electroplating of Ni-Cu, in particular when the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions varies.

The alloy deposits obtained exhibit better electrocatalytic activity with respect to nitrate reduction.

**Keywords:** Alloys, Ni-Cu, electrodeposited, additives, sulfate bath, glassy carbon, nitrate.