



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

## Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

M<sup>r</sup> KHATI Samir

sur le sujet intitulé :

**« Etude des mécanismes de germination-croissance du Manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique »**

Travail soutenu le 11 juillet 2016 devant le jury suivant :

LALAM Fadila	Présidente
BOUDINAR Salem	Rapporteur
MEZEGHRANE Lamia	Examinatrice

Année universitaire: 2015 / 2016

---

## **Remerciements**

*Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université MAMMERY de Tizi-Ouzou.*

*Je remercie vivement Monsieur **BOUDINAR Salem** enseignant-chercheur à l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de diriger mon mémoire de Master. Sa disponibilité, sa sollicitude à mon égard et ses conseils constructifs ont été d'une grande utilité pour la réalisation de ce mémoire de Master.*

*Mes remerciements chaleureux sont destinés à l'ensemble des membres de l'équipe de recherche du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, et plus particulièrement à sa directrice Madame le Professeur **BENBRAHIM Nassima** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, à madame **LALAM Fadila** qui m'a fait l'honneur de présider le jury et à madame **MEZEGHRANE Lamia** d'avoir accepté d'en faire partie, leurs remarques m'ont été d'une grande aide.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **AMIROUCHE Saifi** ingénieur et responsable de la microscopie électronique à balayage à l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour les nombreuses caractérisations au MEB.*

*Je tiens à remercier tous mes enseignants et mes camarades de promotion et plus particulièrement Monsieur **KASSOURI Hend** pour son soutien durant mes deux années de Master.*

*J'aimerais dédier ce travail à **Sahib A**, à mes **parents**, mes **frères** et **sœurs** et à **ma femme**.*

*A mon institutrice Melle **RAFFAI Hakima** sans qui je ne serai pas là.*

---

---

# Tables des Matières

## Introduction générale

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

I.1. Le Manganèse.....	1
I.2. Quelques applications du manganèse.....	3
I.3. Résumé de quelques travaux effectués sur le manganèse.....	3
I.4. Conclusion.....	8
Références bibliographiques	

### *Chapitre II : Nucléation et croissance électrochimique*

II.1. Electrodeposition.....	9
II.1.1. Généralités.....	9
II.1.2. Courants faradiques.....	10
II.2. Processus de formation d'un dépôt électrochimique.....	10
II.2.1. Différents types de nucléation.....	11
II.2.2. Différents types de croissance.....	12
II.3. Aspect expérimental de la nucléation électrochimique.....	12
II.4. Les modèles de nucléation et de croissance électrochimiques.....	14
II.4.1. Modèle de Bewick (nucléation 2D).....	15
II.4.2. Modèle de Scharifker et Hills (nucléation 3D).....	16
II.4.3. Modèle de Palomar Pardavé.....	18
II.5. Conclusion.....	19
Références bibliographiques	

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

III.1. Protocole expérimental.....	20
III.2. Caractérisation électrochimique.....	20
III.2.1. Calcul des potentiels de Nernst.....	20
III.2.2. Etude voltammétrique.....	21
III.3. Etude du mode de germination et de croissance du manganèse.....	22
III.3.1. Etude chronoampérométrique.....	22
III.3.2. Modélisation des courants de transition du manganèse.....	23
a. Modèles de Scharifker-Hills et Bewick.....	23
b. Modèle de Palomar Pardavé.....	25
III.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) du mode de germination et de croissance du manganèse.....	27
a. Etude en fonction du temps.....	27
b. Etude en fonction du potentiel.....	29
III.5. Conclusion.....	31
Références bibliographiques	

## Conclusion générale

---

## *Introduction générale*

Le manganèse est un métal de transition qui rentre dans la préparation de plusieurs alliages comme Zn-Mn, Mn-Co, Mn-Bi, etc ..., donc la compréhension du mécanisme de formation de ces alliages et du manganèse est d'une importance capitale.

L'électrocristallisation est le processus de formation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase à l'interface électrochimique solide /liquide.

Depuis longtemps, l'étude de l'électrocristallisation a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs du point de vue à la fois fondamental et appliqué, notamment avec le développement spectaculaire des techniques de caractérisation comme la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique permettant ainsi d'atteindre l'échelle nanométrique de la matière et par conséquent mettre en lumière plusieurs détails, ce qui a révolutionné le travail expérimental dans ce domaine permettant la compréhension des aspects atomistiques du processus de l'électrocristallisation.

Du point de vue expérimental la voie électrochimique est une méthode très prometteuse pour l'étude des premiers instants de formation d'un dépôt qui peut être facilement contrôlée par l'expérimentateur en faisant appel à plusieurs paramètres expérimentaux comme la densité du courant, le potentiel de l'électrode, la température et le pH de la solution, etc ...

Le plus souvent le processus de l'électrocristallisation étudié est un dépôt d'un métal sur un substrat différent à partir d'électrolytes simples contenant les ions métalliques et/ou complexes contenant d'autres additifs. Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la germination et de la croissance électrochimique du manganèse sur un substrat de cuivre à partir d'un bain sulfate. Afin de bien mener ce travail nous l'avons subdivisé en plusieurs chapitres :

Une première partie bibliographique résume quelques propriétés du manganèse et un aperçu sur quelques travaux cités dans la littérature concernant l'électrodéposition de cet élément. La deuxième partie présente un aperçu de quelques modèles théoriques de germination et de croissance servant à déterminer le mécanisme de dépôt et également les paramètres électrochimiques. Enfin, la dernière partie comporte l'ensemble des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que les simulations des transitoires expérimentaux ( $I=f(t)$ ) en utilisant les différents modèles déjà décrits dans la deuxième partie.

Nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives pour la poursuite de cette étude.

---

---

# Chapitre I :

## Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous avons commencé par la présentation des différentes propriétés physico-chimiques du Manganèse comme la configuration électronique et la structure cristallographique, etc ... Par la suite un court état de l'art sur quelques travaux les plus récents cités dans la littérature traitant de l'élaboration et de la caractérisation du manganèse et ces alliages par voie électrochimique a été présenté.

### I.1. Le Manganèse

Le Manganèse de symbole chimique (Mn) est un métal de transition (3d) de numéro atomique 25, de masse atomique 54,938 g/mole et de structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . Il se présente sous forme de plusieurs degrés d'oxydation à savoir : (+7, +6, +5, +4, +3, +2), ce qui favorise la formation des hydroxydes de manganèse.

Le manganèse se cristallise d'une manière complexe, sous la forme de quatre variétés allotropiques  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$ . Cette complexité vient du fait que la sous-couche électronique (3d) du Mn est à moitié remplie, ce qui est responsable de la perturbation des propriétés physiques et mécaniques de cet élément. Chaque phase offre des caractéristiques spécifiques.

Le **Tableau I.1** regroupe quelques propriétés physico-chimiques du manganèse.

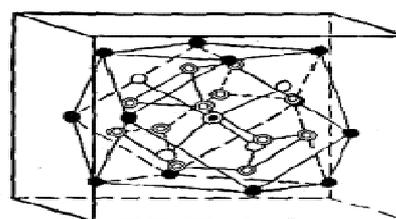
Formes allotropiques du Manganèse	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Structure cristalline	Cubique centré Complexe	c. Complexe	Cubique/tétragonal a face centrée	Cubique centré
Nombre d'atomes par maille	58	20	4	2
Paramètre cristallin (Å)	a=8,944	a=6,289	a=3,86 a=3,766 c/a=0,937	a=3,066
Température de transformation (°C)	700	1079	1143	1244
Densité à 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	7,43	7,29	7,18	6,3
Potentiel Standard (V/ENH)	-1,058	*	-1,085	*

**Tableau I.1** : quelques propriétés physico-chimiques du manganèse

**Variété allotropique  $\alpha$** : Stable à température ambiante, dure et fragile. Sa structure dérive du système cubique centré, chaque point de ce réseau est associé à un groupe de 29 atomes, la maille élémentaire comprend donc 58 atomes.

Autour de chaque atome du réseau cubique sont disposés :

- 4 atomes A formant un tétraèdre
- 12 atomes D1 formant un polyèdre à 14 faces cubiques et octaédriques.
- 12 atomes D2 formant un octaèdre à 4 faces triangulaires et 4 faces hexagonales.



- ⊙ atomes X
- atomes A
- atomes D1
- ⊗ atomes D2 [12\*]

**Figure I.1** : structure cristalline du manganèse  $\alpha$ .

**Variété allotropique  $\beta$** : C'est un réseau cubique complexe comportant 20 atomes par maille élémentaire, disposés en 2 groupes, le premier est de 12 atomes (type I) et le deuxième est de 8 atomes type (II)

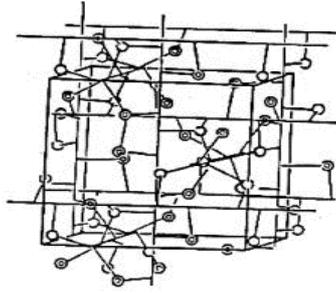


Figure I.2 : structure cristalline du manganèse  $\beta$ .

**Variété allotropique  $\gamma$ :** Elle présente deux structures en fonction de la température. À hautes températures, la structure est cubique à faces centrées simple ( $a= 3.86 \text{ \AA}$ ). À température ambiante, la structure est quadratique à faces centrées simples ( $a= 3.776 \text{ \AA}$ ) et le rapport des paramètres  $c/a=0.937$ .

**Variété allotropique  $\delta$ :** Appartenant au système cubique centré simple ( $a= 3.075 \text{ \AA}$  à  $T=1140 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $3.057 \text{ \AA}$  à  $T=1244^\circ\text{C}$ ), la forme  $\delta$  est une variété de hautes températures [1-3].

Le **Tableau I.1** indique deux potentiels standards du couple  $\text{Mn}/\text{Mn}^{+2}$ . En effet par électrodéposition en solution aqueuse, on obtient soit le manganèse  $\alpha$ , soit le manganèse  $\gamma$ . Au cours de l'électrodéposition une couche amorphe de manganèse  $\alpha$  qui présente une faible surtension d'hydrogène.

Comme nous l'avons déjà dit, le manganèse existe sous forme de plusieurs degrés d'oxydation, donc il est intéressant de présenter son diagramme de Pourbaix (E-pH) (**Fig I.3**) :

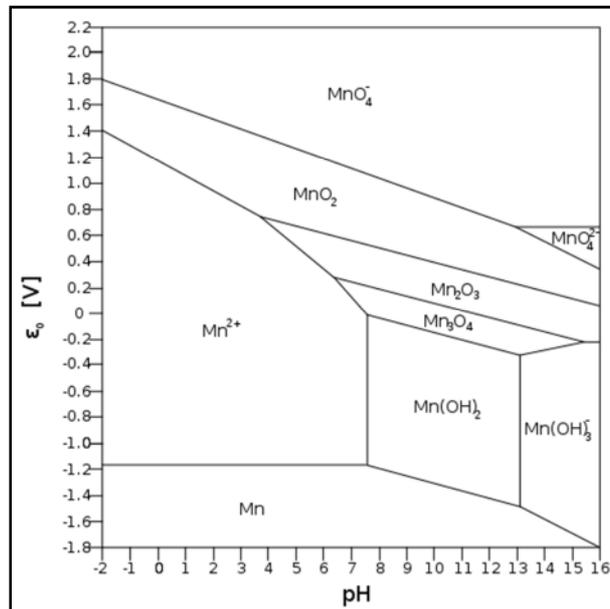


Figure I.3 : diagramme d'équilibre E-pH du Manganèse à  $25^\circ\text{C}$  [4].

Le diagramme E-pH montre que la distribution des espèces du manganèse dépend fortement du pH, en effet on peut remarquer principalement l'existence de deux domaines de pH. À des pH acides ( $\text{pH}<7$ ) le manganèse est dissout sous forme d'ions stables  $\text{Mn}^{2+}$  qui sont majoritairement prédominants, le potentiel redox ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$ ) est  $-1.18\text{V}$ , par contre pour des pH basiques ( $\text{pH}>7$ ) les espèces

hydroxydées du manganèse sont favorisées à des potentiels inférieurs à  $-0.2V$ . À des potentiels croissants les oxydes du manganèse ( $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_4^{-2}$  et  $MnO_4^{-}$ ) sont plus stables.

### ***1.2. Quelques applications du manganèse***

Le manganèse est le quatrième métal le plus utilisé en termes de volume, après le fer, l'aluminium et le cuivre.

Le manganèse constitue une matière première nécessaire pour une multitude d'applications notamment en sidérurgie, certains procédés de céramiques et en agriculture. Il est particulièrement utilisé comme additif pour la production de divers aciers, d'alliages non ferreux, de composants électroniques et de certains produits chimiques spéciaux.

Le manganèse est essentiel à la production de l'acier, il est utilisé dans le procédé avec une proportion variant entre 0,05 et 2%, et jusqu'à 12% dans certains cas. Il accroît la limite d'élasticité, la dureté et la résistance à l'usure des aciers. Il aide également le travail de l'acier, empêchant les craquelures lors du formage ou du laminage à chaud. Il intervient aussi pour améliorer sensiblement la soudabilité et confère à l'acier une résistance élevée contre la corrosion.

Le manganèse est souvent utilisé pour d'autres propriétés à savoir :

-Propriétés magnétiques : Les alliages magnétiques durs (Mn-Bi) et doux (Mn-Co), à titre d'exemple l'alliage Mn-Bi possède une forte anisotropie magnétique uniaxiale à basse température, ( $K=10^7 \text{erg/cm}^3$ ) dans sa phase hexagonale, ce qui présente un intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique.

-Stockage de l'énergie : L'oxyde de Manganèse ( $MnO_2$ ) est un candidat de choix comme composant de base des super-condensateurs électrochimiques pour son faible coût, son caractère non polluant et sa capacité spécifique théorique élevée. Rappelons aussi, que les piles alcalines et salines et les batteries au lithium fonctionnent grâce à l'oxyde de manganèse  $MnO_2$ , qui joue le rôle d'une cathode. Ce qui donne une énergie massique plus élevée, une durée de stockage plus longue et un meilleur comportement aux basses températures...etc.

### ***1.3. Résumé bibliographique de quelques travaux effectués sur le manganèse***

Etant donné que le dépôt électrolytique du manganèse s'effectue à des potentiels très bas ( $E=-1.185 V/ENH$ ) d'une part et d'autre part le manganèse se présente sous forme de plusieurs degrés d'oxydation, ce qui rend son électrodéposition difficile.

C'est pour cette raison que la plupart des travaux cités dans la littérature portent sur l'étude des conditions optimales (bains, additifs,...etc) pour l'obtention des films avec des propriétés souhaitables. L'électrodéposition du manganèse a été étudiée à partir de plusieurs bains comme le bain chlorure et sulfate avec et sans additifs. Dans ce qui suit, nous présenterons un aperçu sur quelques travaux relatifs à l'électrodéposition du manganèse.

**S. Tajima** et al [5] ont réussi à déposer à partir d'un bain purement chlorure, du manganèse de haute pureté, adhérent et compact à basse température ( $T=-16^\circ C$ ).

Une étude comparative a été faite en utilisant deux bains différents ( $MnCl_2+NH_4Cl$ ) et ( $MnCl_2+NH_4SO_3NH_2$ ). Dans cette étude l'auteur a constaté que le rendement maximal de dépôt est obtenu pour une concentration de 2M/l en  $NH_4^+$  correspondant à un temps de dépôt de 40 h et à une température inférieure à  $-10^\circ C$  dans les deux bains. En effet, le rendement obtenu est de 80% dans le premier bain et de 78% dans le deuxième bain.

**P. Diaz-Arista** et **G. Trejo [6]** ont étudié l'influence du thiocyanate ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) sur les propriétés morphologiques et structurales d'un revêtement du manganèse électrodéposé sur une électrode de fer à partir d'un bain chlorure, en utilisant la voltammétrie cyclique et les mesures électrochimiques de microbalance à cristal de quartz (EQCM).

Les données de EQCM ont été présentées sous forme de graphe de  $(\Delta m / \Delta t)$  en fonction de E (appelé massogramme), ce qui a permis de cerner plus clairement les potentiels de réduction et d'oxydation du manganèse, en isolant la réaction de dégagement de l'hydrogène.

L'auteur a constaté l'adsorption de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$  en absence de cet additif ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) dans la plage de potentiels allant de -1.1 à -1.7 V/SCE, ce qui peut être attribuée à l'augmentation du pH interfacial au voisinage de l'électrode, qui est dû probablement au fort dégagement de l'hydrogène à cette gamme de potentiels. À des potentiels plus cathodiques ( $E = -1.65\text{V/SCE}$ ), du manganèse  $\beta$  est obtenu conjointement avec du  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ .

La comparaison entre le voltamogramme et le massogramme a indiqué que la dissolution des deux espèces de Mn a lieu dans l'intervalle de potentiels allant de -1.1V à -0.7 V/ECS.

En présence de ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), le potentiel de décharge des ions  $\text{Mn}^{2+}$  s'est déplacé vers des potentiels plus cathodiques, pour des concentrations plus élevées de cet additif (supérieure à 0.5M/L) et pour un potentiel suffisamment cathodique, l'auteur a constaté que la présence de cet additif a inhibé l'adsorption et la précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$  et par la suite la formation des deux phases Mn- $\alpha$  et Mn- $\beta$  a été constatée lors de la caractérisation par diffraction des rayons x.

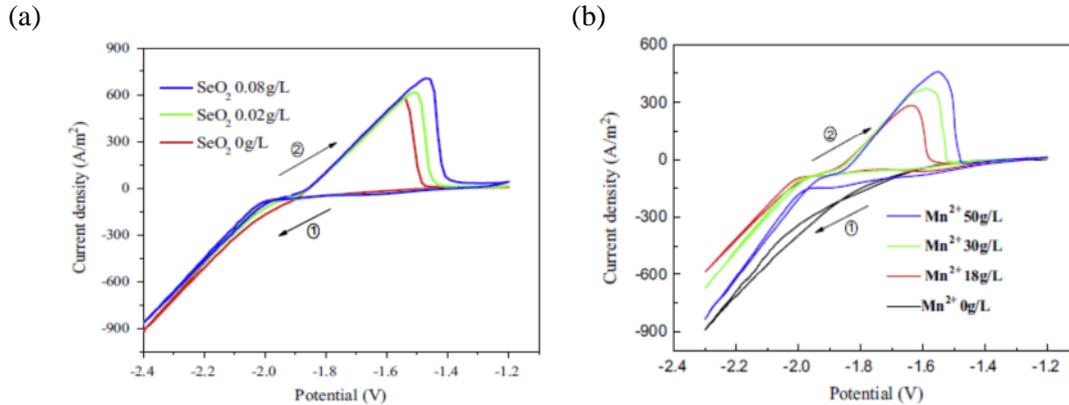
**S. Kumar** et al [7] ont étudié les effets de l'agent tensioactif (anion), octyl sulfate de sodium sur l'électrodéposition de manganèse à partir d'une solution sulfate.

L'addition de 20mg/L d'octyl sulfate de sodium dans le bain électrolyte a augmenté le rendement de dépôt du manganèse de 59% à 67%.

La caractérisation par diffraction des rayons x (DRX) a montré que le manganèse se cristallise dans sa phase  $\alpha$  (cubique centré complexe) avec une orientation préférentielle selon les directions [330] et [411].

La microscopie électronique à balayage a révélé des dépôts uniformes et lisses de manganèse, en présence de 20mg/L d'octyl sulfate de sodium. En absence de cet additif le dépôt est de forme dendritique.

**F.Xu [8]** s'est intéressé à l'effet de quelques paramètres expérimentaux comme l'addition du  $\text{SeO}_2$ , la densité de courant, la concentration du manganèse, et le temps de dépôt sur l'électrodéposition du manganèse et la réaction de dégagement de l'hydrogène.



**Figure I.4.** voltammétries cycliques de la réaction d'oxydoréduction du manganèse à différentes concentrations. (a) SeO<sub>2</sub>, (b) Mn<sup>2+</sup>, pH=4.8, v=100 mV/s.

L'auteur a constaté que l'addition de SeO<sub>2</sub> a considérablement favorisé le dépôt du manganèse en empêchant la réaction de dégagement de l'hydrogène en déplaçant son potentiel de dépôt vers des potentiels plus anodiques (voir **figure I.4**).

D'autre part, il a noté que pour une densité de courant élevée le dépôt du manganèse est inhibé à cause de la limitation du transfert de masse et l'augmentation de la vitesse de la réaction de réduction de l'hydrogène.

Dans ce cas, l'effet de la concentration du manganèse dans le bain électrolytique se traduit essentiellement par l'augmentation du rendement de dépôt, en effet pour des concentrations croissantes en manganèse le courant de réduction du manganèse augmente, en contre partie le courant de réduction de l'hydrogène diminue.

La caractérisation morphologique par MEB des films du manganèse a montré que les dépôts se présentent sous forme dendritique à faibles densités de courants et sont poreux et fissurés pour des densités de courant plus élevées.

**J-K. Chang** et al [9] ont électrodéposé du manganèse à partir d'un liquide ionique de type butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-NTF2) à différents potentiels variant de -1.8V à 2.2V et températures allant de 50 à 110°C. Dans ces conditions de travail le rendement estimé est de 97%.

La caractérisation morphologique a montré que les films obtenus à 50°C et à E=-1.8V sont constitués de particules sphériques de taille nanométrique qui disparaissent à des potentiels plus négatifs.

Au fur et à mesure que la température augmente de 50 à 110°C le dépôt de Mn devient plus uniforme et sa morphologie devient fibreuse.

Après anodisation, dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M à 25°C) les films de Mn déposés se sont transformés en oxyde de Mn qui présente une pseudocapacité idéale intéressante, celle-ci se trouve renforcée à des potentiels moins négatifs et à faibles températures. La meilleure valeur obtenue de la capacité spécifique est de 402F/g correspondant au manganèse électrodéposé à -1.8V et à 50°C, cette électrode présente une aptitude à une grande vitesse de stockage de charge. La capacitance mesurée après un test sur 500 cycles voltamétriques se maintient à 94%.

L'élaboration électrochimique des alliages et oxydes à base du manganèse a été également étudiée, dont les propriétés diffèrent d'un alliage à l'autre à titre d'exemples les alliages Mn-Co [10] Sn-Mn [11] MnO<sub>2</sub> [12],...

Concernant les alliages magnétiques, on peut citer l'alliage binaire MnBi.

Dans son travail, **B.Benefdeda** et al [13] ont étudié la possibilité de l'électrodéposition simultanée des deux éléments Mn et Bi à partir d'un bain entièrement chlorure contenant le chlorure d'ammonium comme additif.

L'étude de la cinétique électrochimique par voltammétrie cyclique de dépôt des deux éléments Mn et Bi dans le bain complet en fonction du chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) a montré que la concentration de 3M /L en NH<sub>4</sub>Cl est une concentration optimale pour obtenir un dépôt de bon rendement.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des films obtenus a relevé des dépôts hétérogènes sous formes granulaires constitués de deux phases séparées du Mn et Bi.

La diffraction de rayon X a révélé la présence des deux phases allotropiques de manganèse (( $\alpha$ ) et ( $\gamma$ )) et également les pics caractéristiques du bismuth dans sa phase rhomboédrique. Dans ce cas, aucune phase caractéristique de l'alliage MnBi n'a été observée à température ambiante.

Dans une autre étude, **S.Boudinar** et al [14] se sont intéressés à l'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système Mn-Bi à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate. Cette étude a montré que l'addition de sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique favorise le dépôt du manganèse et évite la formation de ses hydroxydes. Par ailleurs, l'analyse de la cinétique de dépôt des deux éléments Mn et Bi dans le bain complet a montré un pic de dissolution du manganèse au dessous de zéro ce qui est attribué à la fois au pH très acide de la solution (pH=2) et au potentiel très cathodique de dépôt du manganèse.

Récemment, **Salem Boudinar** et al [15] ont réussi à déposer des films minces de Mn-Bi sur un substrat de cuivre à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate, contenant le sulfate d'ammonium comme additif.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique a montré que la présence du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique diminue la réduction de l'hydrogène et favorise le dépôt du manganèse.

La caractérisation par microscopie électronique (MEB) a relevé un dépôt hétérogène constitué des grains de bismuth dispersés dans une matrice du manganèse, ce qui est attribué à la différence entre les potentiels d'équilibre des couples d'oxydoréduction mis en jeu (Mn<sup>2+</sup>/Mn, Bi<sup>3+</sup>/Bi).

L'analyse EDS indique la présence des pics caractéristiques du manganèse et du bismuth avec des intensités très proches.

La diffraction des rayons X a révélé la présence des phases caractéristiques du manganèse et de bismuth et l'absence de la phase caractéristique du MnBi. Dans ce travail, l'auteur s'est intéressé également à l'étude du processus de germination et de croissance du système Mn-Bi sur substrat du cuivre, cette étude a montré que le mode germination et de croissance électrochimique du système Mn-Bi est tridimensionnel progressif à faibles potentiels qui diverge vers le modèle tridimensionnel instantané à des potentiels plus cathodiques, ce qui a été expliqué par la réduction de l'hydrogène qui est importante à cette gamme de potentiels et l'incorporation du manganèse dans le dépôt qui croit lorsque le potentiel devient plus cathodique. Comme l'électrodéposition du système Mn-Bi se fait à des potentiels très négatifs, l'auteur a utilisé un autre modèle théorique qui tient compte de la contribution de la réaction de réduction de l'hydrogène au cours du processus de germination et de croissance, c'est le modèle de Palomar-Pardavé. L'auteur a remarqué que la contribution de l'hydrogène au cours des premiers stades de germination et de croissance du Mn-Bi constitue une part non négligeable notamment à des potentiels plus électronégatifs où la réaction de réduction du proton est favorisée par les potentiels plus électronégatifs (voir **figure I.5**).

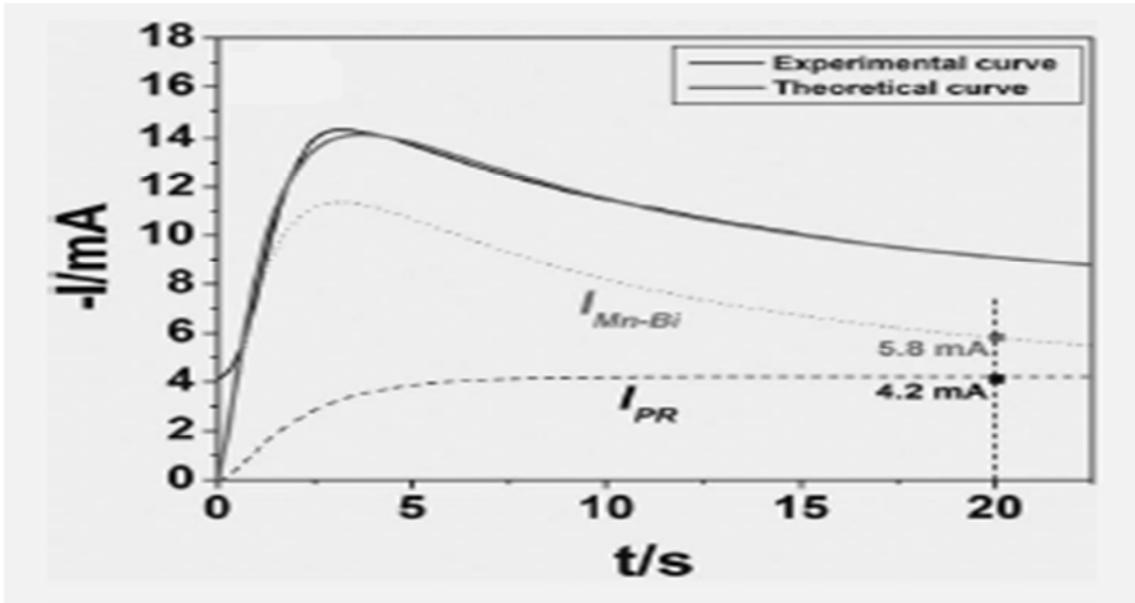


Figure I.5: courants partiels de dépôt du système Mn-Bi à  $E=-1.75V/ECS$  [15].

P.Y. Chen et al, [16] se sont intéressés à l'électrodéposition de zinc, manganèse et Zn-Mn à partir d'un liquide ionique de type tri-1-butylmethylammonium Bis((trifluoromethane) sulfonyl)imide ( $Bu_3MeN^+T F_2N^-$ ) à une température de  $80^\circ C$ . L'auteur a constaté que le processus de l'électrodéposition de Mn à partir de ce liquide ionique a atteint un rendement de 100%, ce qui signifie que la réaction de réduction de l'hydrogène est pratiquement inexistante. Par ailleurs, l'étude du mécanisme de germination et de croissance du manganèse selon le modèle de Scharifker et Hills (S-H) sur un substrat en platine a montré que le mécanisme de formation du manganèse est gouverné par une nucléation tridimensionnelle progressive (voir figure I.6).

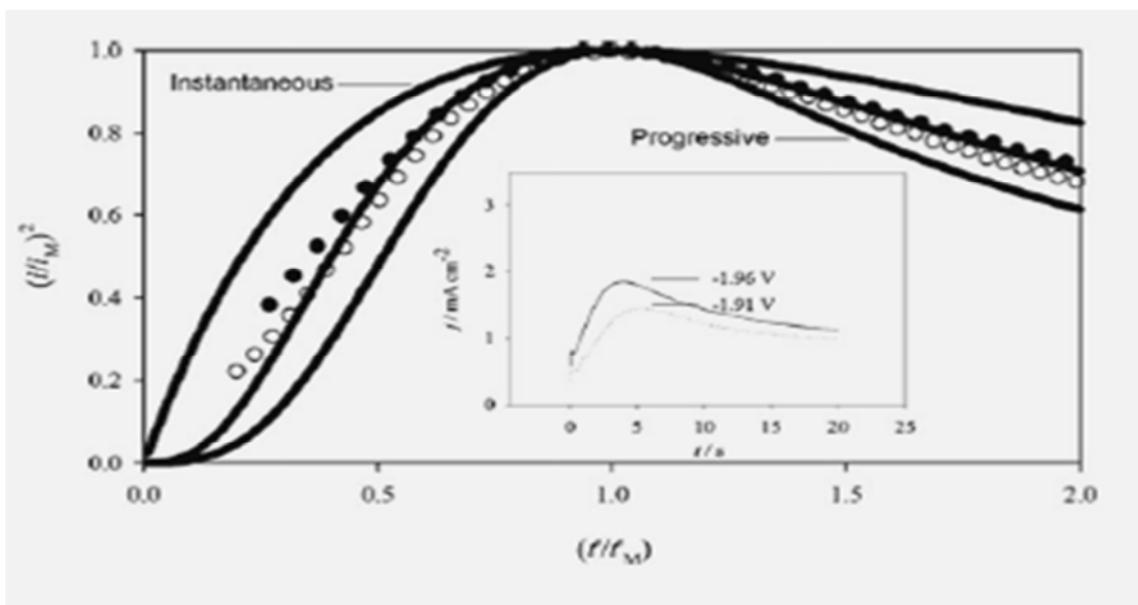


Figure I.6: Comparaison des courbes expérimentales  $I(t)$  normalisées en utilisant  $(i / i_{max})$  et  $(t / t_{max})$  avec le modèle théorique tridimensionnel (3D) de (S-H).0.2 M/L Mn(II),  $T=80^\circ C$  [16]

Très récemment, **B.Benefdda** et al [17] se sont intéressés à la préparation et à la caractérisation morphologique, physico-chimique et magnétique des couches minces Mn-Bi et Mn-Bi/Bi sur un substrat de cuivre.

L'analyse des premiers temps (courant de transition) de dépôt des couches minces Mn-Bi/Cu et des bicouches Mn-Bi /Bi avec le modèle de Scharifker et Hills a révélé que le mécanisme de germination et de croissance du Mn-Bi sur le cuivre est tridimensionnel instantané, cependant l'auteur a constaté que les courbes expérimentales divergent du modèle tridimensionnel instantané lorsque le temps de dépôt augmente ( $t > t_{max}$ ), ce qui est attribué à la fois à déviation du processus de dépôt du système Mn-Bi du contrôle diffusionnel, à la sensibilité du processus de germination et de croissance du bismuth au potentiel cathodique et au courant additionnel de la réaction de réduction de l'hydrogène. La caractérisation par microscopie électronique à balayage des premiers instants de dépôt (temps de dépôt d'une seconde) a montré que la surface du substrat est complètement recouverte par le dépôt, ce qui confirme l'aspect instantané de nucléation des germes du Mn-Bi. Pour des temps plus élevés (100 s) le dépôt se présente sous forme hétérogène constitué de grains du manganèse sur lesquelles croît un dépôt spongieux de bismuth.

La caractérisation DRX des couches minces Mn-Bi et des bicouches Mn-Bi /Bi a révélé la présence des pics caractéristiques de bismuth dans sa phase rhomboédrique avec une texture selon les directions [012] et [104] et le manganèse dans sa phase gamma ou alpha, notons qu'aucun pic caractéristique de la phase alliée du système Mn-Bi n'a été observée. Par la suite, l'auteur a effectué un traitement de recuit sous vide (1Torr) à 300°C pendant 1heure sur les couches minces et les bicouches de Mn-Bi. Le dépôt est devenu compact, homogène sur toute la surface du substrat sans présence de pores.

La diffraction des rayons x effectuée sur les différents dépôts après le traitement de recuit a montré la formation de la phase intermétallique  $Mn_3Bi_4Cu_4$ .

Les mesures de coercivité effectuées sur les couches minces et les bicouches après le traitement de recuit, varie entre 300 et 400 Oe.

#### ***1.4. Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique relative à l'électrodéposition du manganèse. Cette étude a montré que l'électrodéposition du manganèse et ces alliages a été largement étudiée à partir de plusieurs bains, comme le bain chlorure et sulfate. Par ailleurs, nous avons noté qu'il y'a très peu d'articles cités dans la littérature concernant l'étude des mécanismes de germination et de croissance électrochimique du manganèse.

## Références bibliographiques

- [1] A. H. Sully, *Metallurgy of the rarer metals*: Manganese, Butterworths Scientific Publications, London (1955).
- [2] C.J. Smithells, *Metals reference book 5<sup>th</sup> ed.*, Butterworths Science Publications: London and Boston (1976).
- [3] Lenge Masangu Mpyo, thèse de Doctorat, *Contribution à l'étude de l'électrodéposition des alliages manganèse-cuivre et manganèse-nickel hors d'équilibre*, Université Libre de Bruxelles (1990).
- [4] M. Pourbaix, *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C*, Gautier- Villar, Paris (1963).
- [5] S.Tajima, N.Baba, T.Midorikawa, *J.Appl. Electrochem.*, 6 (1976) 243-250.
- [6] P.Diaz-Arista, G.Trej. *Surf.Coat.Technol.*, 201 (2006) 3359-3367.
- [7] S.K Padhy, P.Patnaik, B.C.Tripathy, M.K.Ghosh, I.N.bhattacharya, *Hydrometallurgy.* 04215 (2015).
- [8] F. Xu, Z. Dan , W. Zhao, G. Han, Z. Sun, K. Xiao, L. Jiang, N. Duan, *J.Electroanal .Chem.* 741 (2015) 149-156.
- [9] J-K. Chang,C-H. Huang,W-T. Tsai, M. Deng, I-W. Sun, P-Y. Chen. *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 4447-4453.
- [10] J. wu, C-D. Johnson, Y.Jiang, R-S.Gemmen, X. Liu. *Electrochimica Acta.* 54 (2008) 793-800.
- [11] K. Chen, G. D.Wilcox, *Electrochimica Acta* .153 (9) (2006) C634-C-640.
- [12] M.F. Dupont, S.W. Donne, *Electrochimica Acta.* 120 (2014) 219-225.
- [13] B.Benefedda, N.Benbrahim, A.Kadri, E.Chainet, F.Charlot, S. Coindeau, *Electrochimica. Acta* 56 (2011) 1275-1282.
- [14] S.Boudinar, N.Benbrahim, B.Benefedda, A.Kadri, *Journal of New Technology and Materials*, Vol. 02, N°2 (2012) 18-21.
- [15] S.Boudinar, N.Benbrahim, B.Benefedda, A.Kadri, E.Chainet, L. Hamadou, *J.Electrochem.Soc.*, 161 (5) D227-D234 (2014).
- [16] P.Y. Chen, C. L. Hussey, *Electrochimica. Acta.* 52 (2007) 1857-1864.
- [17] B. Benefedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet , F.Charlot , S. Coindeau , Y. Dahmane, L. Hamadou, *Electrochim.Acta*, 208 (2016) 80-91.
-

---

## **Chapitre II :**

### **Nucléation et croissance**

Ce chapitre, est destiné à la présentation de quelques rappels et définitions sur le processus de formation (nucléation et croissance) d'un dépôt électrochimique, par la suite un bref aperçu sur quelques modèles théoriques de nucléation (germination) et de croissance électrochimiques a été présenté.

## **II.1. Electrodeposition**

En plus de toutes les techniques physiques (évaporation sous vide, épitaxie par jet moléculaire,...) de préparation des couches minces, il existe d'autres procédés nettement moins coûteux et simples qui permettent d'obtenir des couches minces de bonne qualité, à titre d'exemple, nous pouvons citer la CVD (dépôt chimique en phase vapeur), le dépôt par sol-gel, et plus particulièrement l'électrodeposition qui est utilisée dans notre étude. De plus, cette technique permet de faire varier plusieurs paramètres expérimentaux comme le potentiel, le temps, le pH de la solution, la température et le mode de dépôt, etc... et par conséquent contrôler le mode de germination et de croissance des métaux et alliages dès les premiers instants de dépôt, donc agir sur les propriétés morphologiques et physicochimiques de ces matériaux.

### **II.1.1. Généralités**

Lorsqu'on plonge une électrode métallique (conducteur électronique) dans une solution électrolytique (conducteur ionique) contenant des sels  $M^{n+}$ , il se produit une interface entre l'électrode métallique et l'électrolyte, ce qu'on appelle par l'interface électrochimique.

L'échange électronique entre les deux phases est appelé : réaction d'oxydo-réduction.



À l'équilibre l'équation (II.1) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst

$$E_{eq(M^{n+}/M)} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (II.3)$$

Avec :

$E_0$ : le potentiel standard du couple (ox/red) (V) c'est-à-dire aux conditions standards de pression et température,

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol),

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

z : le nombre d'électrons mis en jeu.

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

a : l'activité du réactif ou du produit (mol.L<sup>-1</sup>).

Lorsque l'électrode métallique est soumise à un potentiel ( $E_i$ ) différent de son potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ), on provoque une réaction, qui peut être une réaction d'oxydation (réaction II.1) ou une réaction de réduction (réaction II.2).

En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et par conséquent formation d'un dépôt métallique sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension ( $\eta$ ). Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_i - E_{eq} - R_s I \quad (\text{II .4})$$

Avec :

$E_i$  : le potentiel appliqué (V),

$R_s$  : la résistance de la solution ( $\Omega$ ),

$I$  : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A). Le terme  $IR_s$  : représente le terme de chute ohmique.

### II.1.2. Courants faradiques

La polarisation cathodique de l'électrode de travail à un potentiel suffisamment inférieur à son potentiel d'équilibre, engendre un courant d'électrolyse. C'est le courant associé au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de la cathode. En régime stationnaire, ce courant électrolytique, dit courant faradique ( $I_f$ ), est composé d'un courant de migration ( $I_m$ ), d'un courant de diffusion ( $I_d$ ) et d'un courant de convection ( $I_c$ ).

$$I = I_f = I_m + I_d + I_c \quad (\text{II .5})$$

Selon les conditions expérimentales le courant faradique peut résulter des trois contributions simultanément, de deux ou d'une seule contribution.

À titre d'exemple, il est possible de négliger le courant de convection ( $I_c$ ) par rapport aux deux autres courants, à condition de ne pas agiter la solution. Une convection naturelle demeure inexorablement mais sa contribution au passage du courant reste très faible.

### II.2. Processus de formation d'un dépôt électrochimique

Lorsque l'état d'équilibre métal/solution est rompu par une polarisation cathodique de l'électrode, les ions métalliques vont se réduire et le métal se dépose sur la cathode (formation d'un dépôt électrochimique). La modification de l'électrode par la formation d'un dépôt métallique est appelée électrocristallisation. Ce processus se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

#### a. Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent vers la cathode: c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration:** les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

- **La diffusion:** les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration à l'interface électrode-électrolyte (plein bain). Ce gradient résulte de la consommation des espèces ioniques à la cathode.

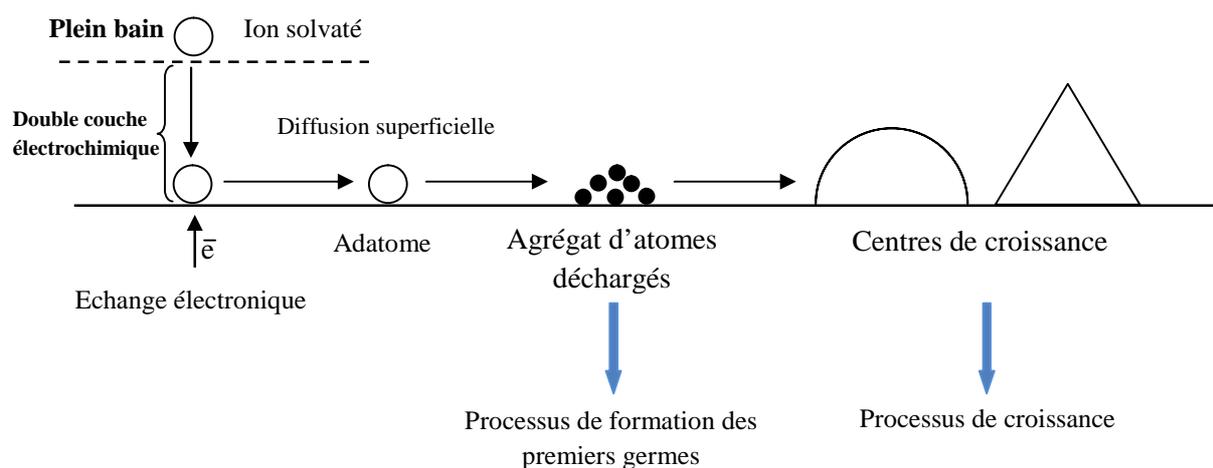
- **La convection:** elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

### b. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions situés dans la double couche électrochimique (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien à des interactions de plus courtes portées menant à une chimisorption. Ces ions solvatés sont alors adsorbés. On parle donc d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions, jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de **Bockris** [1,2]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la théorie de **Bockris** estiment ainsi que la mobilité de l'adion est supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle.

### c. Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. La Figure suivante présente les différentes étapes de formation d'un dépôt électrochimique.



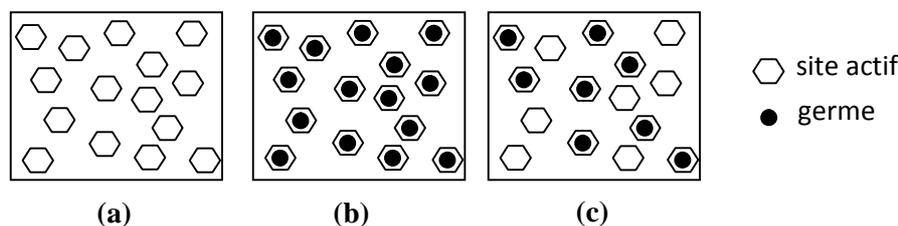
**Figure II.1:** illustration des différentes étapes de germination et de croissance d'un métal sur un substrat métallique.

#### II.2.1. Différents types de nucléation

La formation des germes se fait généralement sur des endroits bien spécifiques sur le substrat, appelés sites de nucléation ou souvent par sites actifs (région du substrat qui peut recevoir un germe), ce processus de formation peut être instantané ou progressif.

Dans le cas d'une nucléation instantanée tous les sites actifs sont occupés par les germes dès les premiers instants de dépôt (**Fig II.2 (a)**), dans le deuxième type de nucléation (progressive) les sites actifs sont occupés progressivement au cours du temps, autrement dit le nombre de germes formés sur

la surface n'est pas saturée et de nouveaux germes apparaissent progressivement, tandis que les autres croissent.

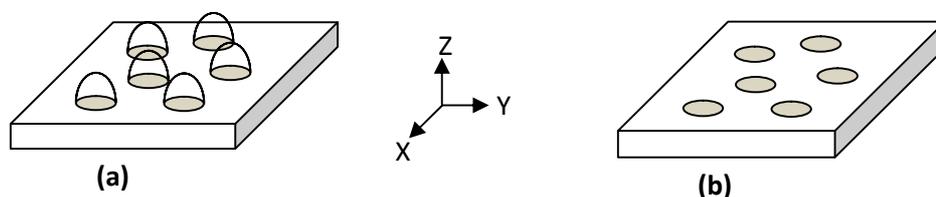


**Figure II.2:** état de surface du substrat suite à l'application d'un échelon de potentiel. (a) substrat, (b) nucléation instantanée, (c) nucléation progressive.

### II.2.2. Différents types de croissance

Les germes formés durant la première étape (nucléation) continuent à se développer, c'est le processus de croissance.

À partir de germes coniques ou hémisphériques la croissance peut se faire dans les trois directions de l'espace, ce type de croissance est dit tridimensionnel (3D). Une croissance bidimensionnelle (2D) se fait latéralement par incorporation des atomes à la périphérie des centres de croissances, qui évoluent indépendamment les uns des autres.



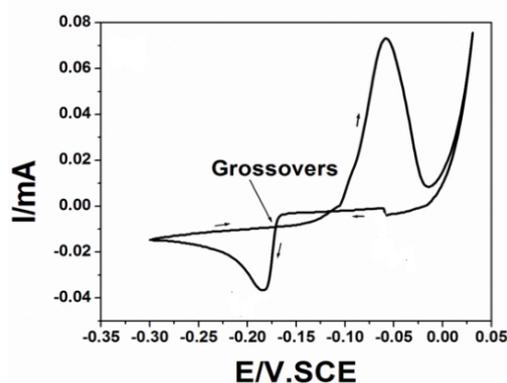
**Figure II.3:** illustration des différents modes de croissance. (a) tridimensionnel (3D), (b) bidimensionnel.

En résumé, la formation d'un dépôt électrochimique peut avoir lieu de deux manières :

Soit par une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée ou progressive ou par une nucléation bidimensionnelle (2D) instantanée ou progressive.

### II.3. Aspect expérimental de la nucléation électrochimique

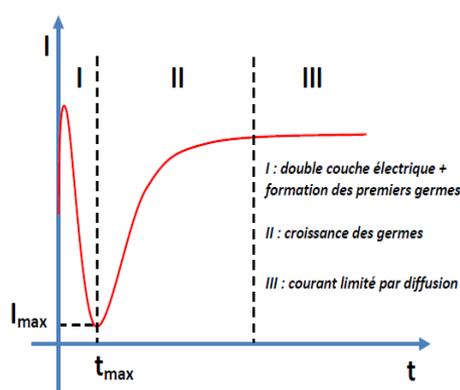
D'un point de vue expérimental, l'étude de la nucléation et de la croissance électrochimique se fait principalement par deux méthodes d'analyse électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique (Fig II.4) et la chronoampérométrie. La première méthode est basée sur la variation de potentiel électrique appliquée à l'échantillon suivant un cycle fermé et récolter la réponse en courant. Cette technique nous renseigne sur la formation d'une nouvelle phase sur l'échantillon (présence d'un croisement dans cette courbe).



**Figure II.4 :** Voltammétrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur un substrat de cuivre [3].

La deuxième méthode est appelée chronoampérométrie (**Fig II.5**), son principe consiste à appliquer un potentiel à l'électrode de travail (saut de potentiel) qui doit être inférieur au potentiel d'équilibre pendant une certaine durée et mesurer le courant résultant en fonction du temps.

La courbe  $I=f(t)$  est appelée courbe transitoire ou chronoampérogramme.



**Figure II.5:** allure générale d'une courbe transitoire suite à l'application d'un échelon de potentiel [3].

Cette courbe peut être divisée en trois régions différentes :

**Région I :** décharge de la double couche électrique et formation des premiers germes.

**Région II :** croissance des premiers germes.

**Région III :** courant limité par diffusion.

Notons que dans la région III, il y a une baisse de courant qui est due à la diminution des sites actifs et de la concentration des espèces électroactives dans la zone interfaciale. L'expression du courant dans cette région où la vitesse de réaction est contrôlée par diffusion est donnée par l'équation de **Cottrel**, qui suppose que le courant cathodique d'un processus électrochimique décroît en  $t^{-1/2}$ .

$$I = ZFSc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{II.6})$$

I: courant (A), Z: nombre d'électrons échangés (mol), F: constante de Faraday

S : surface de l'électrode de travail (cm<sup>2</sup>), c : concentration interfaciale de l'espèce réduite (cm<sup>3</sup>).

D : coefficient de diffusion de l'espèce réduite.

En plus des deux méthodes d'analyse évoquées plus haut, citons l'apport considérable des techniques de microscopies telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), pour l'étude de la germination et de la croissance électrochimique.

#### **II.4. Les modèles de nucléation électrochimiques**

La théorie de l'électrocrystallisation consiste à décrire la nucléation et la croissance à partir d'une phase liquide. L'élaboration de ce modèle est faite par analogie avec le modèle physique. La transposition au cas de l'électrochimie s'effectue en considérant que le nombre de germes formés dépend fortement de la surtension appliquée.

Le premier modèle d'électrocrystallisation a été formulé en 1930, par **Erdey-Gruz-Volmer** [3] pour les systèmes lents en proposant la relation de **Buttler-Volmer** (loi de vitesse).

$$I = I_0 \exp[\alpha z F / RT (E - E_{eq})] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF(E-E_{eq})}{RT}\right] \quad (\text{II.7})$$

Cette relation permet de relier la densité de courant totale (I) de l'électrode à la surtension (E) par rapport au potentiel d'équilibre (E<sub>eq</sub>), l'inconvénient de ce modèle est qu'il considère le substrat comme un monocristal sans imperfections.

En 1949, **Frank** a considéré que tout monocristal (substrat monocristallin) est en réalité caractérisé par une multitude de défauts et de sites de croissances (sites actifs). Ceci a engendré un saut qualitatif dans l'étude de la nucléation du point de vue électrochimique en considérant que le nombre de germes formés à la surface d'un substrat dépend fortement de la surtension appliquée. Il sera donc possible de relier la surtension à la vitesse de nucléation et d'étudier la cinétique de nucléation en fonction des germes formés, ce qui permet à terme de déterminer le type de nucléation lors d'un dépôt électrochimique.

A cet effet une théorie a été développée, faisant intervenir la notion du nombre de sites actifs.

La vitesse de formation des germes est défini par la relation (II.8) :

$$\frac{dN}{dt} = (N - N_0) \quad (\text{II.8})$$

En intégrant cette relation, on obtient l'expression de la densité de germe en fonction du temps:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (\text{II.9})$$

Avec :

A : constante de nucléation ;

N : densité des sites actifs à l'instant t

N<sub>0</sub> : densité totale des sites actifs de nucléation

Selon la valeur de la vitesse de nucléation (A) deux cas limites se présentent :

-1<sup>er</sup> cas  $A \gg I$ : L'équation (II.9) devient :  $N=N_0$ , on parle dans ce cas de nucléation instantanée c-a-d que tous les sites actifs sont occupés par des germes dès les premiers instants de dépôt.

-2<sup>eme</sup> cas  $A \ll I$ : L'équation (II.9) devient :  $N=N_0 A t$ , la nucléation est dite progressive.

#### **II.4.1. Modèle de Bewick (nucléation 2D)**

Dans ce modèle, **Bewick [4]** a essayé d'expliquer la nucléation bidimensionnelle (2D) par l'adsorption des adatoms en périphérie des centres de nucléation et comme l'électrodéposition est un phénomène de transformation de phase, il a fait appel à l'équation d'**Avrami [5]** (connue aussi sous le nom de JMAK : Johnson-Mehl-Avrami-Johnson) qui décrit les transformations de phase, elle s'applique particulièrement pour la description de la cinétique de cristallisation à température constante, elle permet d'évaluer en fonction du temps la quantité de matière cristallisée. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

1. La nucléation apparait aléatoirement et uniformément sur la partie non transformée du substrat.
2. La vitesse de croissance ne dépend pas du taux de transformation.
3. la croissance est identique dans toutes les directions.

Dans ce modèle deux types de nucléation peuvent être distinguées: nucléation 2D instantanée et 2D progressive, dont les relations I(t) correspondantes sont exprimées par les équations (II.10) et (II.11) ci-dessous :

$$I_{2Di} = \frac{2\pi z F M h N_0 k^2 t}{\rho} e^{-\frac{\pi N_0 M^2 k^2 t^2}{\rho^2}} \quad (\text{II .10})$$

$$I_{2Dp} = \frac{\pi z F M h N_0 k^2 t^2}{\rho} e^{-\frac{\pi A N_0 M^2 k^2 t^3}{3\rho^2}} \quad (\text{II .11})$$

Avec :

z : nombre d'électrons échangés ; F : constante de faraday ;  
M : la masse molaire de l'espèce déposée ; h : épaisseur de la couche déposée ;  
K : constante de nucléation latérale ;  $N_0$  : densité des sites actifs ;  
ρ: densité du dépôt.

Les équations ci-dessus prévoient un maximum en courant, noté  $I_{max}$ , correspondant à un temps maximum noté  $t_{max}$ .

Pour la nucléation instantanée nous avons :

$$t_{max} = \left( \frac{\rho^2}{2\pi N_0 M^2 K} \right)^{1/2} \quad (\text{II .12})$$

$$i_{max} = Z F h K (2\pi N_0)^{-1/2} e^{-1/2} \quad (\text{II .13})$$

De même pour la nucléation progressive:

$$t_{max} = \left( \frac{2\rho^2}{\pi AN_0 M^2 K} \right)^{1/3} \quad (II.14)$$

$$i_{max} = ZFh \left( \frac{4\pi KAN_0}{M} \right)^{-1/3} e^{-2/3} \quad (II.15)$$

De ce fait les courants  $I(t)$  exprimés dans les équations ci-dessus peuvent être exprimés sous une forme non-dimensionnelle en écrivant  $(I/I_m)$  en fonction de  $(t/t_m)$ , on obtient alors les équations ci-dessous :

$$\left( \frac{I}{I_{max}} \right) = \left( \frac{t}{t_{max}} \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^2 - 1 \right) \right] \quad \text{Nucléation instantanée} \quad (II.16)$$

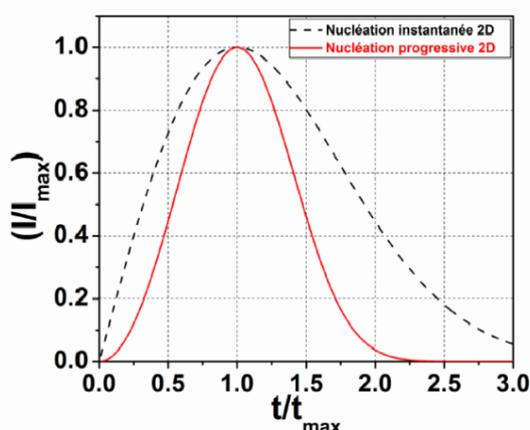
$$\left( \frac{I}{I_{max}} \right) = \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[ -\frac{2}{3} \left( \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^3 - 1 \right) \right] \quad \text{Nucléation progressive} \quad (II.17)$$

Avec :

$i_{max}$  : courant maximum relevé sur la courbe  $i = f(t)$

$t_{max}$  : temps auquel est relevé  $i_{max}$  sur la courbe  $i = f(t)$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 2D est représentée sur la Figure II.6.



**Figure II.6** : courbes théoriques de nucléation 2D obtenues suivant le modèle (Bewick-Fleischmann-Thirsk) [4].

La comparaison entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales normalisées nous permet de déduire certains paramètres cinétiques de nucléation tels que  $(A, N_0, D...)$

#### II.4.2 Modèle de Scharifker et Hills (nucléation 3D)

Le modèle proposé par **Scharifker** et **Hills** (S-H) [6] pour interpréter les courbes potentiostatiques dans le cas d'une nucléation multiple avec une croissance sous contrôle diffusionnel est basé sur le concept de la zone plane de diffusion qui elle-même est une analogie avec l'équation de Cottrell. D'après le modèle de (S-H), aux premiers instants du dépôt la croissance est en 2D et pour des temps plus longs, il y a compétition entre les croissances 2D et 3D. Le germe supposé hémisphérique peut croître à la surface de l'électrode dans toutes les directions.

Les expressions de la densité de courant sur la surface de l'électrode peuvent alors être données par la relation de Cottrell corrigée par la fraction réelle de la surface occupée par les germes :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [1 - \exp(-Nk\pi Dt)] \quad \text{nucléation instantanée} \quad (\text{II. 18})$$

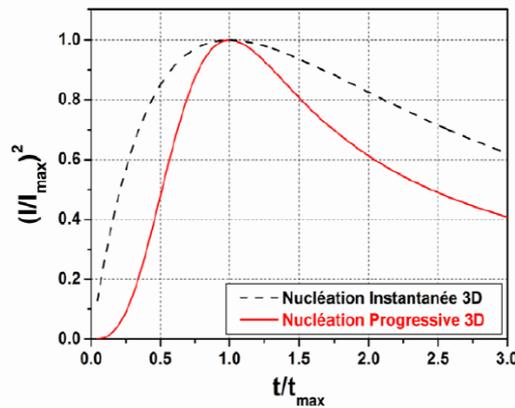
$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi K' D t^2}{2}\right) \right] \quad \text{nucléation progressive} \quad (\text{II. 19})$$

comme dans le modèle précédent (Bewick et.al), les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant  $(I/I_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  ce qui nous donne les expressions non dimensionnelles suivantes:

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[ 1 - \exp(-1,2564) \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \right]^2 \quad \text{nucléation instantanée.} \quad (\text{II. 20})$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[ 1 - \exp(-2,3367) \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \right]^2 \quad \text{nucléation progressive.} \quad (\text{II. 21})$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation (3D) est représentée dans la Figure suivante :



**Figure II.7** : courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharifker et Hills [6].

En se basant sur les courbes chronoampérométriques et le mécanisme de nucléation, les paramètres caractéristiques de la nucléation comme le coefficient de diffusion ( $D$ ) et la vitesse de nucléation ( $A.N_\infty$ ) peuvent être calculés.

Le **Tableau II.1** résume les expressions découlant de l'analyse des maxima du courant pour la nucléation instantanée et progressive du modèle de Scharifker et Hills.

<i>Nucléation instantanée</i>	<i>Nucléation progressive</i>
$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2}$	$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2}$
$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max} t_{\max}}\right)^2$	$AN_\infty = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max}^2 t_{\max}^3}\right)^2$
$i(t) = zFc^{1/2} D^{3/2} N_0 k t^{1/2}$	$i(t) = zFc^{1/2} D^{3/2} AN_\infty k t^{3/2}$
$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}$	$k = \frac{3}{4} \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}$

**Tableau II.1** : différentes expressions caractéristiques du modèle de nucléation tridimensionnel.

### II.4.3. Modèle de Palomar Pardavé

Dans la plus part des cas, le dépôt électrochimique des métaux et alliages est toujours accompagné par une réaction secondaire dite souvent réaction parasite qui est la réaction de réduction de l'hydrogène, notamment pour les éléments comme le manganèse où le dépôt se fait à des potentiels très cathodiques.

Le modèle proposé par **Palomar-Pardavé** [7] permet de séparer la contribution du courant dû à la réduction du proton ( $I_{PR}$ ) de celle des ions métalliques ( $I_{ELE}$ ), autrement dit mettre en évidence l'influence de cette réaction parasite sur le processus de germination.

Dans ce modèle **P. Pardavé** a exprimé le courant  $i(t)$  sous la forme de deux termes : un premier terme correspond à la germination et à la croissance du dépôt métallique et un deuxième terme dû à la réduction du proton sur la surface où croissent les germes métallique.

$$I_{total} = I_{ele} + I_{PR} \quad \text{II.22}$$

Dans ce modèle, le courant associé à la réduction du proton ( $I_{PR}$ ) peut alors s'exprimer en fonction de la fraction de la surface  $S(t)$  correspondant au dépôt électrochimique multiplié par une constante notée ( $p_1$ ) dépendant de la vitesse de réduction du proton, son expression est donnée par la relation suivante :

$$I_{PR}(t) = p_1 S(t) \quad \text{II.23}$$

Avec:

$$p_1 = z_{PR} F k_{PR} \quad \text{II.24}$$

Et

$$S(t) = \left( \frac{z c M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \theta(t) \quad \text{II.25}$$

Avec :  $z_{PR} F$  est la charge molaire transférée durant la réduction du proton,  $k_{PR}$  constante de la vitesse de la réaction de réduction du proton,  $c$  est la concentration des ions métalliques présentes en solution,  $\rho$  la densité du dépôt et  $M$  est la masse molaire.

et:

$$\theta(t) = \left( 1 - \exp\left(-p_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3}\right)\right)\right) \quad \text{II.26}$$

Où:

$$p_2 = N_0 \pi k D \quad \text{II.27}$$

$$k = \left( \frac{8 \pi c}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{II.28}$$

$$p_3 = A \quad \text{II.29}$$

$N_0$  est la densité des sites actifs de nucléation sur la surface de l'électrode,  $A$  est la vitesse de nucléation,  $D$  est le coefficient de diffusion des ions métalliques en solution.

Et le courant attribué à la réduction des espèces électroactives ( $I_{ELE}$ ) est donné par :

$$I_{(ELE)}(t) = p_4 t^{-\frac{1}{2}} \theta(t) \quad \text{II.30}$$

Où:

$$p_4 = \frac{z F D^{1/2} c}{\pi^{1/2}} \quad \text{II.31}$$

Le courant total dû à la réduction des ions métalliques et à la réduction des protons est donné par la somme des deux courants :

$$I_{\text{total}}(t) = I_{\text{ELE}} + I_{\text{PR}} \quad \text{II.32}$$

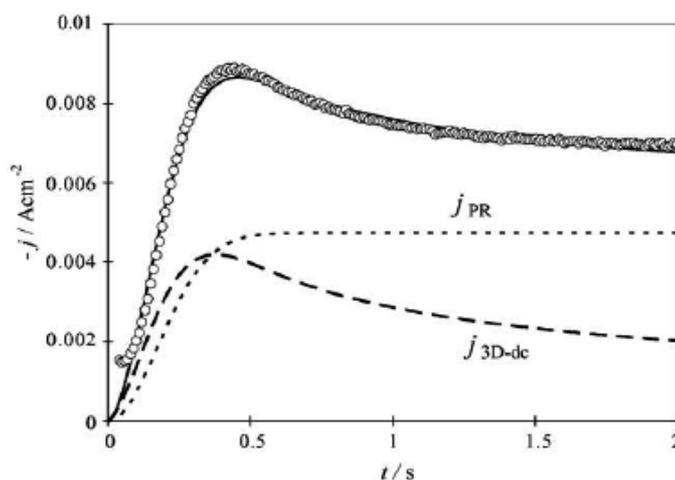
$$I_{\text{total}}(t) = (p_1^* + p_4 t^{-1/2}) \times (1 - \exp(-p_2(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3}))) \quad \text{II.33}$$

Avec:

$$p_1^* = p_1 \left( \frac{z_{\text{CM}}}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad \text{II.34}$$

En utilisant l'équation (II.33) un fit non-linéaire des courbes expérimentales peut être obtenu en faisant varier librement les différents coefficients  $P_1, P_2, P_3, P_4$ . La détermination des coefficients  $P_i$  donnant le meilleur fit permet d'aboutir aux différents paramètres cinétiques de nucléation.

A titre d'exemple, la **Figure II.8** montre la contribution des courants partiels correspondant à la réduction du proton et des ions métalliques de cobalt après un fit de la courbe expérimentale en utilisant le modèle décrit ci-dessus.



**Figure II.8** : comparaison des courants de transition obtenus lors du dépôt du cobalt à  $E = -1.275\text{V}$  [7]

### II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur le mécanisme de formation d'un dépôt électrochimique afin de comprendre les différentes étapes mises en jeu au cours du processus de germination des métaux et alliages, par la suite une brève présentation de quelques modèles de germination et de croissance électrochimique a été également abordée, qui nous servira à l'étude des premiers stades de germination et de croissance des films du manganèse et de mettre ainsi en évidence les mécanismes de germination intervenant au cours de l'électrodéposition du manganèse.

## Références bibliographiques

- [1] J. Sarrazin, M. Verdager, 'L'oxydoréduction concepts et expériences', édition Ellipses, Paris, France (1991).
- [2] J. Bockris, G.A. Ramzurney, 'Fundamentals aspects of electrocrystallization', Plenum press, New-York (1967) 27.
- [3] S. Boudinar, thèse de Doctorat en physique 'Electrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt', Université de Tizi-ouzou, Algérie (2015).
- [3] E. Gruz, M. Volmer, *Z. Physics.Chem.* 150A/157A (1930).
- [4] A. Bewick, H.R. Thirsk, M. Fleischman, *Transactions of the Faraday Society*. 58 (1962) 479.
- [5] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8(1940) 212.
- [6] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879-889.
- [7] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Acre, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 473-474.
-

---

## **Chapitre III :**

### **Résultats et discussions**

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus durant notre travail de master. Ce chapitre comporte trois parties. La première partie est consacrée à l'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du manganèse. Une seconde partie est destinée à la simulation des transitoires expérimentaux, une troisième partie est destinée à l'élaboration et à la caractérisation morphologique des films minces de Mn électrodéposés sur du cuivre à différents potentiels et temps de dépôt.

### III.1. Protocole expérimental

La première étape de notre travail expérimental consiste à la préparation des échantillons (des pastilles de cuivre (99.9%) de surface effective  $S=0.28\text{cm}^2$ ). Afin d'avoir des surfaces planes et propres, nous avons procédé à un polissage mécanique qui consiste à éroder la surface des substrats avec du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine. Le polissage de finition est assuré par un feutre avec la pate diamantée de taille décroissante (9,6 et  $1\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. Les substrats sont ensuite rincés successivement dans un bain d'éthanol et d'eau distillée soumis aux ultrasons.

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre Pyrex de 150 mL de volume à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes, une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine et une électrode de travail qui représente le substrat. Deux entrées supplémentaires réservées à l'entrée et à la sortie de gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux d'un gaz inerte. Le bain que nous avons utilisé se compose des ions métalliques  $\text{Mn}^{2+}$  à déposer sans aucun additif. La concentration du manganèse dans la solution est  $[\text{MnSO}_4]=0.4\text{ M/L}$  et le pH de la solution est fixé à 4.8.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie est effectuée à l'aide d'un potentiostat /galvanostat modèle AUTOLAB PGPSTAT 30 piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie.

### III.2. Caractérisation électrochimique

#### III.2.1. Calcul des potentiels de Nernst

Pour mettre en évidence et cerner les conditions de l'électrodéposition du manganèse, nous avons commencé par le calcul des potentiels d'équilibre des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{M}^{2+}/\text{Mn}$  à l'aide de la relation de Nernst :

$$E_{\text{Mn}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{0.058}{n} \text{Log} \frac{[\text{M}^{n+}]}{[\text{M}]} \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas du manganèse nous avons :

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}]}$$

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{0.06}{2} \text{Log}[\text{Mn}^{2+}]$$

Sachant que:

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.18\text{V}/\text{ENH}$$

D'où

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1.434\text{V}/\text{ECS}$$

Concernant le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{OH}^+/\text{H}_2} - 0.06 \text{ pH}$$

Ce qui donne :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.528 \text{ V/ECS}$

Ce qui donne l'échelle des potentiels d'équilibre des deux couples en question :

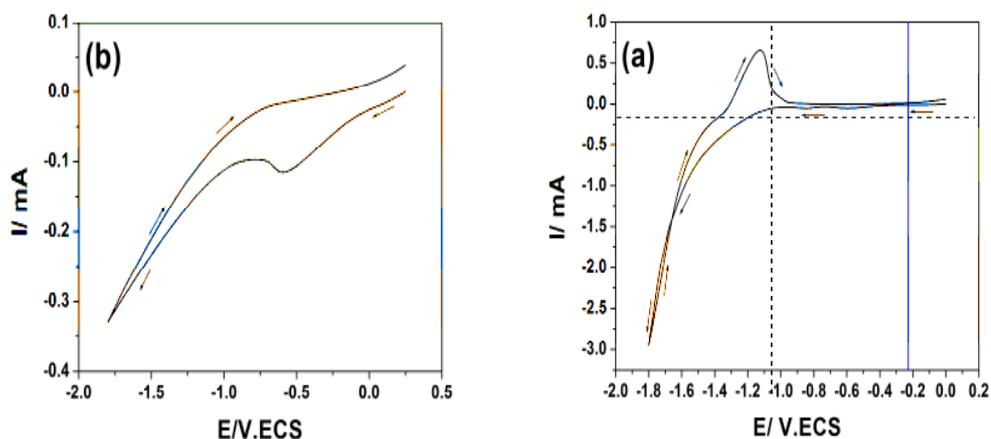


On peut conclure que quelque soit le potentiel envisagé, le dépôt électrolytique du manganèse est toujours accompagné par la réduction de l'hydrogène dans ces conditions de travail.

### III.2.2. Etude voltammétrique

L'étude de la cinétique électrochimique a été faite par voltammétrie cyclique, qui consiste en un balayage linéaire du potentiel et d'enregistrer la réponse en courant.

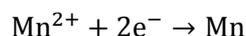
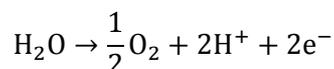
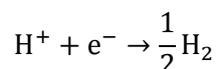
La Figure III.1 (a,b) montre les voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du manganèse et de l'hydrogène sur un substrat de cuivre.



**Figure III.1** : voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction (a) du manganèse (b) de l'hydrogène.  $[\text{MnSO}_4]=0.4\text{M/L}$ ,  $V_b=10\text{mV/s}$ ,  $\text{pH}=4.8$ .

En partant du potentiel du circuit ouvert ( $E_0 = 0.15\text{V/ECS}$ ) (Fig.III.1 (a)) et en balayant vers des potentiels plus cathodiques, on peut noter une diminution légère du courant à un potentiel d'environ  $-0.5 \text{ V/ECS}$  suivi d'un pic de réduction correspondant à la réaction de réduction proton (voir aussi la Fig.III.1 (b)), au-delà d'un potentiel de  $-1.14\text{V/ECS}$  on peut noter une augmentation importante du courant correspondant à la réaction de réduction de l'hydrogène. À  $-1,65 \text{ V/ECS}$  une augmentation

brutale du courant est observée, ce qui est attribué à la fois à la réaction de décharge du proton, la réduction de H<sub>2</sub>O et la réduction du manganèse dans cette gamme de potentiels.



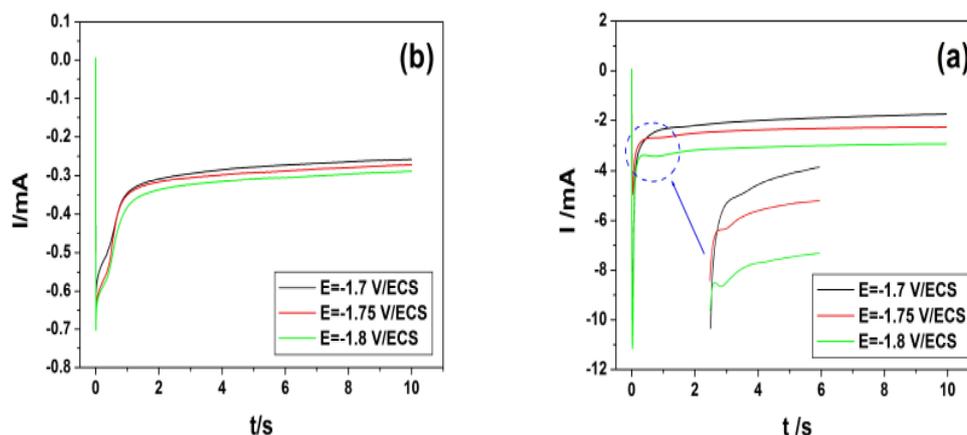
Au balayage retour un pic de dissolution, apparaît à E=-1.35V/ECS, mettant en évidence la présence d'un dépôt du Mn durant le balayage aller. D'autre part, le calcul du rapport des charges anodique et cathodique (Q<sub>a</sub>/Q<sub>c</sub>) est de l'ordre de 10.84%, ce qui signifie que le dépôt du manganèse dans ce bain s'effectue avec un faible rendement.

### III.3. Etude du mode de germination et de croissance du manganèse

#### III.3.1. Etude chronoampérométrique

La chronoampérométrie est une technique de caractérisation électrochimique très utilisée pour l'étude des premiers stades de la formation d'un dépôt électrochimique. L'exploitation des courbes chronoampérométriques I(t) appelées souvent courants de transition permet de déterminer le type de germination et de croissance intervenant au cours du processus de l'électrodéposition du manganèse, son principe consiste à imposer un saut de potentiel, du potentiel de circuit ouvert au potentiel de dépôt et par conséquent enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps.

Les courants de transitions enregistrés à différents potentiels en présence et en absence des ions métalliques (Mn<sup>2+</sup>) pour une durée du temps de 10s sont représentés sur la **Figure III 2(a,b)**.



**Figure III.2 :** transitoires (i(t)) enregistrés à différents potentiels (a) en absence des ions métalliques(b) en présence des ions métalliques. [MnSO<sub>4</sub>]=0.4M/L,pH=4.8.

D'une manière générale les transitoires i(t) enregistrés pour les trois potentiels présentent la même évolution (**Fig.III.2 (a)**). Initialement une augmentation du courant cathodique jusqu'à un courant maximal correspondant à (t<sub>max</sub>) qui peut être attribuée à la fois à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes du manganèse sur le substrat du cuivre. Par la

suite, le courant croît très rapidement avant de tendre vers une valeur stationnaire. Ce passage par un maximum caractérise la formation d'un dépôt.

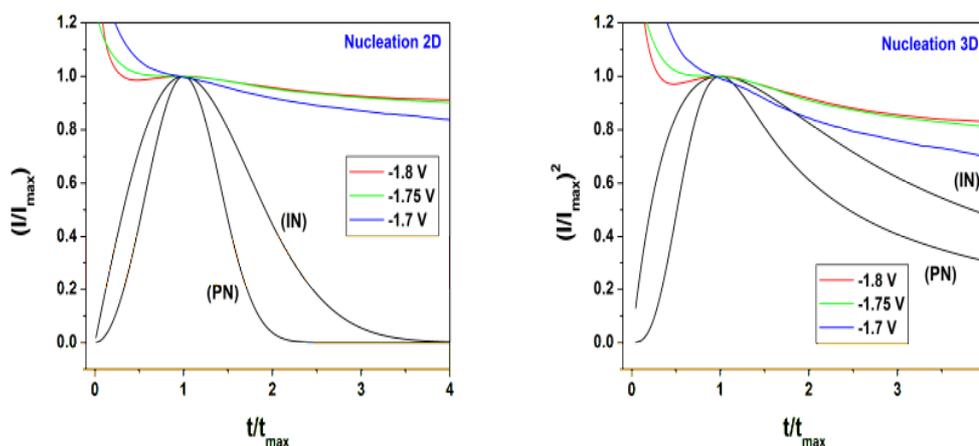
D'autre part, on peut noter que l'évolution du courant en fonction du temps est très sensible à la surtension imposée, plus la surtension augmente, plus le courant maximal est important. Par ailleurs, la **Figure III.2(b)** montre que la réduction de l'hydrogène est favorisée par les potentiels plus cathodiques.

### III.3. 2. Modélisation des courants de transition du manganèse

Tous les modèles utilisés dans le cadre de ce mémoire ont été programmés avec le logiciel MATLAB version 7.5.

#### a-Modèles de Scharifker-Hills et Bewick

Afin de déterminer le mode de germination et de croissance électrochimique du manganèse sur un substrat de cuivre au cours des premiers instants de dépôt, nous avons utilisé le modèle bidimensionnel (2D) de **Bewick** [1] et tridimensionnel (3D) développé par **Scharifker** et **Hills** [2]. La **Figure.III.3** montre le tracé des transitoires expérimentaux normalisés et les modèles théoriques correspondants.



**Figure III.3** : comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon les modèles théoriques bidimensionnel et tridimensionnel.

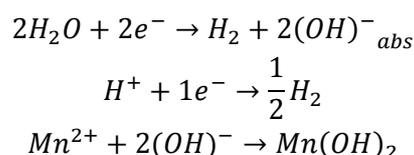
La **Figure III.3** montre les courbes expérimentales normalisées comparées aux modèles théoriques bidimensionnel (**2D**) et tridimensionnel (**3D**) de germination et de croissance électrochimique. Dans les deux modèles précédents deux types de nucléation peuvent être distingués : instantanée ou progressive.

D'une manière générale, on peut noter que quelque soit le potentiel envisagé les courbes expérimentales convergent vers le mode de nucléation instantanée.

Dans les premiers temps de dépôt ( $t < t_{\max}$ ) le tracé des courbes expérimentales converge vers le modèle de nucléation tridimensionnel et plus au moins vers le modèle bidimensionnel. Pour des temps ( $t > t_{\max}$ ) les courbes expérimentales convergent clairement vers le modèle de nucléation 3D instantané, ce qui révèle que l'électrodéposition du manganèse peut être gouvernée par une **nucléation mixte (2D-3D)** instantanée aux premiers instants de dépôt ( $t < t_{\max}$ ) et par une nucléation tridimensionnelle (3D)

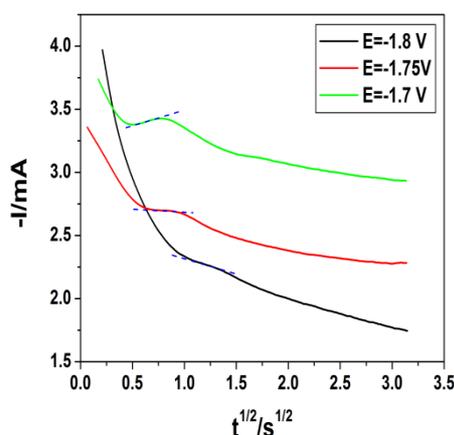
instantanée pour des temps ( $t > t_{max}$ ). Cependant, la nucléation tridimensionnelle instantanée peut être dominante du fait que les transitoires expérimentaux convergent un peu plus vers le modèle de nucléation tridimensionnelle instantanée.

Dans le modèle de croissance instantanée, les germes du manganèse occupent tous les sites actifs disponibles sur le substrat instantanément, c'est le phénomène de saturation qui a lieu. D'autre part, il est important de signaler que les courbes expérimentales ne suivent pas parfaitement les courbes théoriques, ce qui peut être attribué au courant additionnel dû à la réaction de réduction de l'hydrogène qui est prépondérante à cette gamme de potentiels, ce qui est souvent rapporté dans la littérature [3,4] et récemment par [5,6] dans le cas de l'électrodéposition du système Mn-Bi. D'autre part, il est à noter que plusieurs autres réactions chimiques et électrochimiques peuvent avoir lieu au cours de l'électrodéposition du manganèse comme :



Ce qui peut contribuer à la déviation du processus de dépôt du Mn du contrôle diffusionnel.

Un autre diagnostic peut être utilisé pour confirmer le mode de germination et de croissance électrochimique du manganèse au cours des premiers temps de dépôt en traçant  $i$  en fonction de  $t^{1/2}$ .



**Figure III.4 :** tracé de  $I$  en fonction de  $t^{1/2}$  à différents potentiels au cours de la formation des premiers germes du manganèse.

La **Figure III.4** montre un bon degré de linéarité entre  $(-I)$  et  $t^{1/2}$  ce qui peut encore confirmer que le mode de germination et de croissance du manganèse est gouverné par une nucléation instantanée.

L'exploitation des coordonnées  $(I_{max}, t_{max})$  relevés des courbes chronoampérométriques et les équations caractéristiques du modèle de Scharifker et Hills (Voir chap II( Tableau II.1)) permet de déterminer les paramètres cinétiques de germination comme le coefficient de diffusion ( $D$ ) et le nombre de sites actifs ( $N_0$ ).

Le **Tableau III.1** regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenus par les transitoires expérimentaux (**Fig III. 2(a)**) selon le modèle de **Scharifker** et **Hills**.

-E (V/SCE)	-i <sub>max</sub> mA	t <sub>max</sub> (s)	t <sub>0</sub> (s)	t <sub>max</sub> - t <sub>0</sub> (s)	10 <sup>3</sup> .N <sub>0</sub> (nuclei cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>-4</sup> .D <sub>Inst</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
1.7	2.28	1.40	0.13	1.27	2.284	4.63
1.75	2.70	0.73	0.11	0.62	4.479	3.98
1.8	3.43	0.68	0.06	0.62	4.762	4.97

Tableau III.1 : paramètres électrochimiques calculés selon le modèle de Scharifker et Hills.

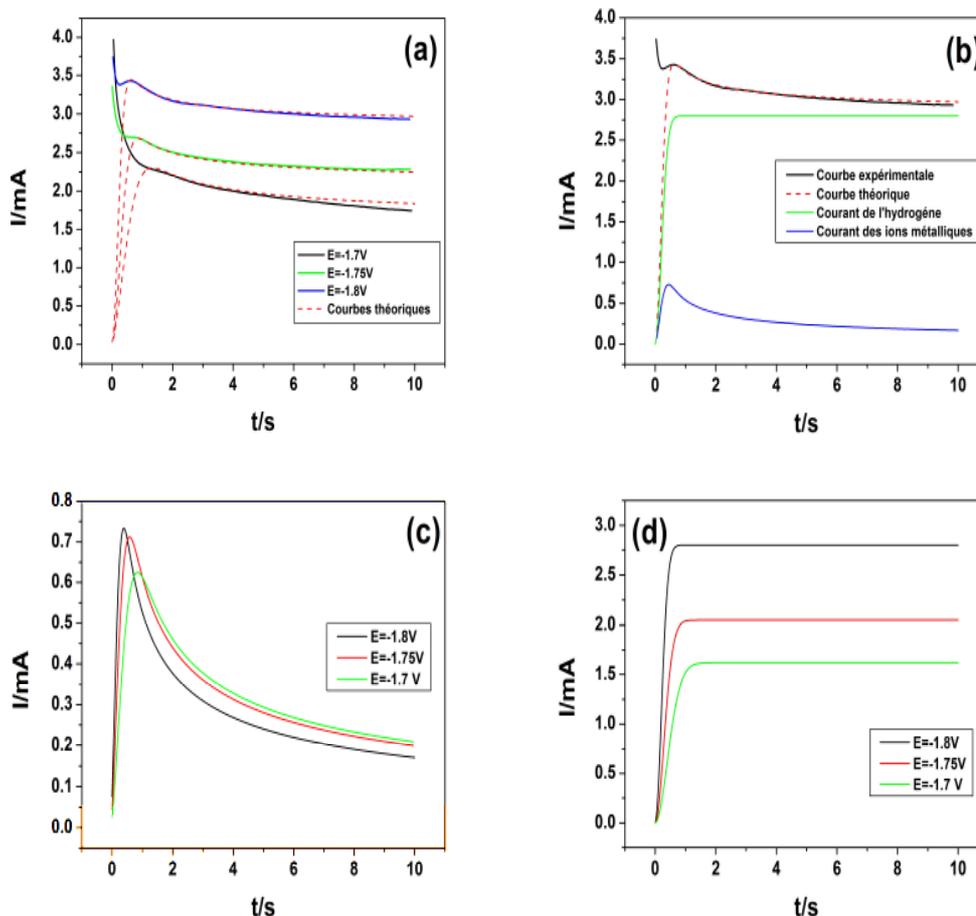
D'une manière générale, on peut noter que le nombre de sites actifs augmente avec la surtension cathodique ce qui présente un bon accord avec la théorie classique de germination. D'autre part, le coefficient diffusion calculé est pratiquement indépendant du potentiel. La valeur moyenne calculée est  $4.52 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### b-Modèle de Palomar-Pardavé

Comme nous venons de le voir ci-dessus, les courbes expérimentales divergent du modèle théorique de (S-H), donc ce dernier n'a pas pu mettre en évidence l'influence de la réaction de réduction de l'hydrogène au cours du processus de germination du manganèse.

Pour mettre en évidence la contribution de cette réaction nous avons utilisé le modèle de **Palomar-Pardavé** [7] (voir chap II) qui tient compte de cette réaction en séparant le courant de réduction de l'hydrogène de celui des ions métalliques.

La **Figure III.5 (a)** représente les courbes expérimentales obtenues ainsi que le "fit" correspondant en utilisant le modèle décrit par **Palomar-Pardavé**.



**Figure III.5 :** (a) courbes de transition expérimentales et les courbes théoriques correspondantes selon le modèle de Palomar Pardavé (b) tracé du courant total et partiels correspondants à la réduction des ions métalliques et de l'hydrogène pour  $E=-1.8V/ECS$ , (c) évolution du courant de réduction des ions  $H^+$  (d) évolution du courant de réduction des ions  $Mn^{2+}$  en fonction du potentiel appliqué.

Globalement, on peut noter que les courbes théoriques décrivent bien les courbes expérimentales (Figure III.5 (a)). La séparation des courants des différents éléments susceptibles de se réduire ( $Mn^{2+}$  et  $H^+$ ) à différents potentiels, nous a permis de tracer l'évolution des courants individuels correspondant à la réduction de l'hydrogène et celui dû à la réduction du manganèse.

D'autre part, la Figure III.5(d) montre clairement que la réaction de réduction du proton devient plus importante à des potentiels plus électronégatifs, où le courant augmente d'une façon importante notamment pour  $E=-1.8 V/ECS$  ce qui est prévisible. Cependant cette valeur reste plus élevée comparée au courant de réduction des ions métalliques (Fig III.5(b)), ce qui peut être à l'origine de la déviation des courbes expérimentales du modèle 3D instantané de Scharifker et Hills.

Pour mieux comprendre et interpréter cette situation nous avons calculé le rapport des courants théoriques de réduction du proton et du manganèse ( $I_{pr}/I_{Mn}$ ) pour deux temps différents (Tableau III.2).

-E (V/ECS)	Rapport des courants ( $I_{pr}/I_{Mn}$ )	
	t=t <sub>max</sub>	t=8s
1.7	2.60	6.84
1.75	2.90	9.05
1.8	3.82	14.38

**Tableau III.2:** analyse des rapports des courants théoriques de réduction du proton et du manganèse relevés des courbes III.5(c) et III.5(d).

La différence des rapports des courants ( $I_{pr}/I_{Mn}$ ) peut être expliquée par le fait que le nombre de sites actifs diminue très rapidement ou quasiment saturé dès les premiers instants de dépôt et aussi par le fait que la surtension de l'hydrogène n'est pas la même sur le cuivre et sur le manganèse (Hypothèse : formation d'un dépôt du manganèse).

Les différentes valeurs numériques des paramètres électrochimiques obtenus par le modèle de P.Pardavé sont montrées sur le Tableau III.3, où on observe que le nombre de sites actifs ( $N_0$ ) augmente avec l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui peut expliquer l'augmentation du nombre de germes formés sur la surface de l'électrode.

-E (V/SCE)	$P_1^*/mA.cm^2$	$P_2/s^{-1}$	$P_3/s^{-1}$	$P_4/mA.cm^{-2}.s^{-1}$	$10^{-5}.K_{PR}/Mol.cm^{-2}.s^{-1}$	$A/s^{-1}$	$10^3.N_0/cm^2$	$10^{-4}.D/cm^2.s^{-1}$
1.7	1.62	13.5	0.48	0.66	5.02	0.48	3.62	2.29
1.75	2.05	25.5	0.5	0.63	6.58	0.5	6.23	2.09
1.8	2.8	50.5	0.51	0.54	8.99	0.515	9.04	1.53

**Tableau III.3:** paramètres électrochimiques obtenus à partir des transitoires du Mn en utilisant le modèle théorique de Palomar-Pardavé.

Le Tableau III.3 montre aussi que le coefficient de diffusion est indépendant du potentiel appliqué. La valeur moyenne obtenue dans ce cas est  $1.97.10^{-4}.cm^2.s^{-1}$ .

La comparaison des paramètres électrochimiques obtenus par les deux modèles utilisés montre que le nombre de sites actifs est plus important dans le cas du modèle de Palomar-Pardavé et le coefficient de diffusion est légèrement supérieur dans le cas du modèle de Scharifker et Hills.

### III.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) du mode de germination et de croissance du manganèse

Un autre moyen peut être utilisé pour diagnostiquer le mode de germination et de croissance des métaux et alliages qui repose sur l'observation directe du dépôt par la microscopie électronique à balayage (MEB).

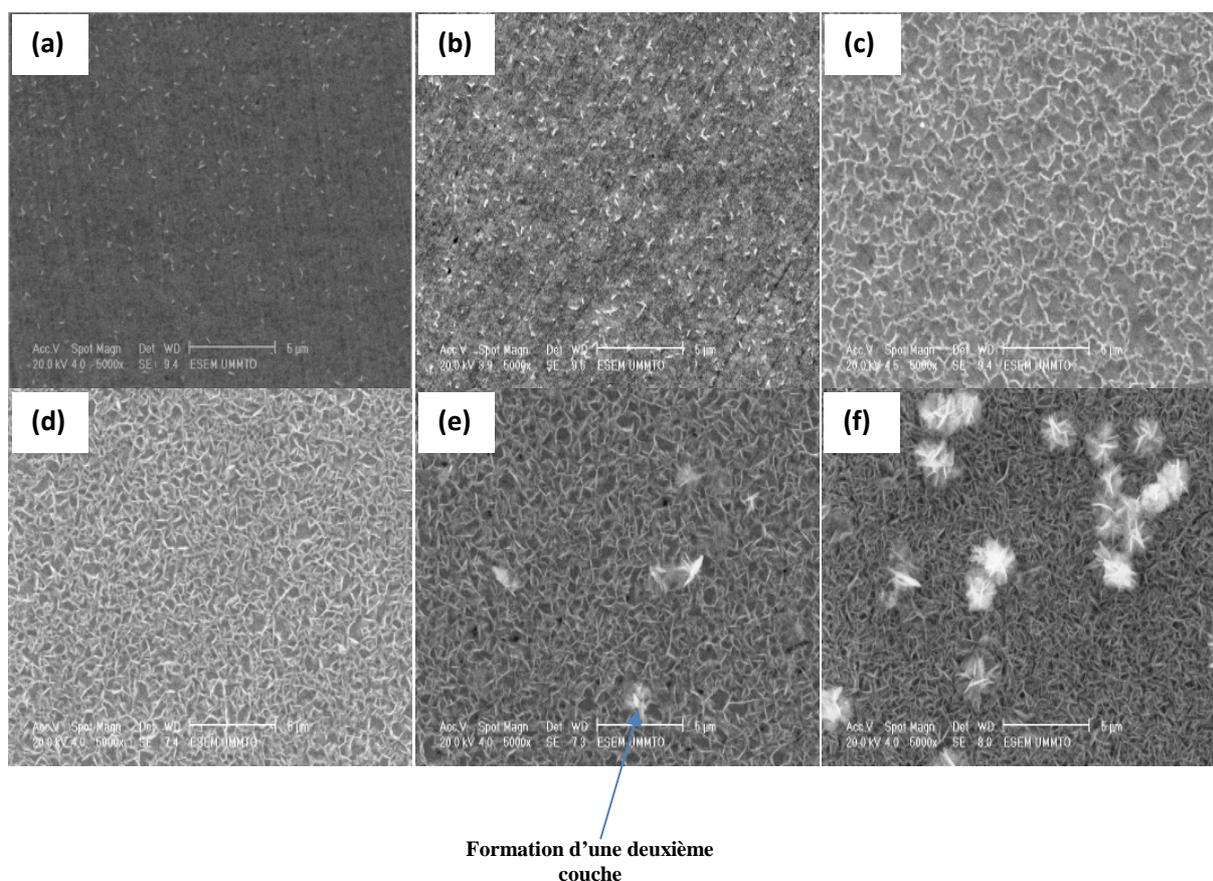
La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surfaces, son principe consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon et par la suite récolter les différents signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage utilisé durant notre travail est celui de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS.

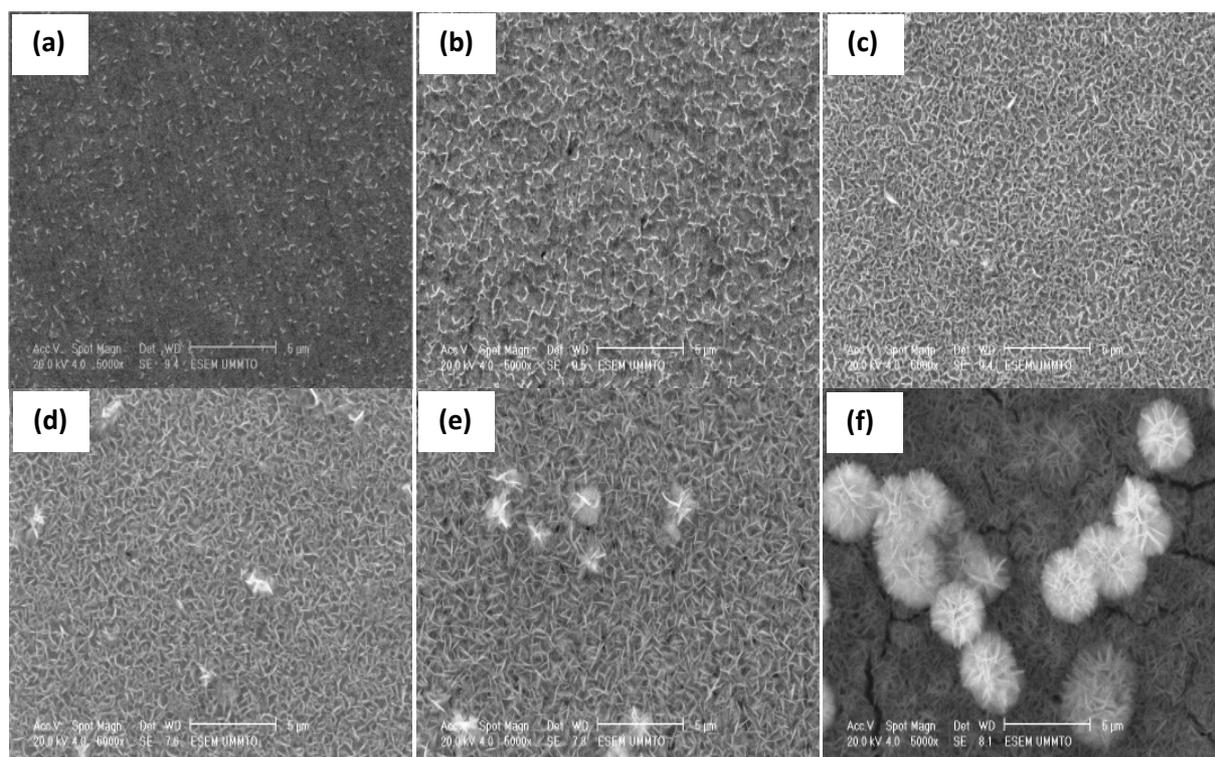
Pour confirmer le mode de germination et de croissance électrochimique du manganèse, nous avons préparé une série de dépôt du manganèse sur un substrat de cuivre à différents potentiels et durées de dépôt.

#### a / Etude en fonction du temps

Les **Figures III. (6,7)** représente les images MEB des premiers stades de dépôt du Mn/Cu à  $E=-1.7V /ECS$  et  $E=-1.8V /ECS$  à différents temps de dépôt.



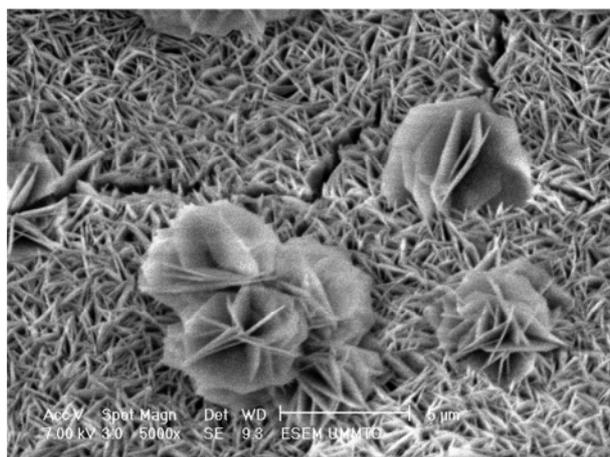
**Figure III.6 :** images MEB de dépôt du manganèse sur un substrat de cuivre à différents temps.  $E_{\text{dépôt}} = -1.7 V/ECS$ ,  $pH=4.8$ , (a)  $t=0.5s$ , (b)  $t=1s$ , (c)  $t=2.5s$ , (d)  $t=5s$ , (e)  $t=10s$ , (f)  $t=50s$



**Figure III.7** : images MEB de dépôt du manganèse sur un substrat de cuivre à différents temps.  
 $E_{\text{dépôt}} = -1.8 \text{ V/ECS}$ ,  $\text{pH} = 4.8$ , (a)  $t = 0.5\text{s}$ , (b)  $t = 1\text{s}$ , (c)  $t = 2.5\text{s}$ , (d)  $t = 5\text{s}$ , (e)  $t = 10\text{s}$ , (f)  $t = 50\text{s}$ .

D'une manière générale, on peut noter que les dépôts obtenus pour les deux potentiels présentent la même morphologie. Pour un temps de dépôt de 0.5s les premiers germes du manganèse se présentent sous forme de bâtonnets relativement de même taille, au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente les germes croissent pour former des feuilles qui se chevauchent pour former ensuite un dépôt poreux. Pour des temps supérieurs à 5s une deuxième couche commence de se former, dans ce cas la morphologie est différente de celle déjà observée pour des temps de dépôt très courts, en effet, le dépôt se présente sous forme de roses, cette différence de morphologie est due probablement au fait que le manganèse croît sur un substrat de cuivre au cours des premiers instants, pour des temps plus élevés le Mn croît sur la première couche de manganèse déjà formée. D'autre part, il est à noter qu'aucune évolution du nombre de germe n'est observée au cours des premiers instants de dépôt, plus particulièrement entre 0.5 et 1s, autrement dit il n'y a pas formation de nouveaux germes au cours de la croissance des germes déjà formés, ce qui confirme l'aspect instantané de la germination du manganèse, déjà constaté par l'étude électrochimique.

Par ailleurs, le film de manganèse obtenu à  $E = -1.8 \text{ V/ECS}$  pour une durée de dépôt de 300s (**Figure III.8**) montre clairement la formation d'une première couche poreuse sur laquelle croît des roses de manganèse.

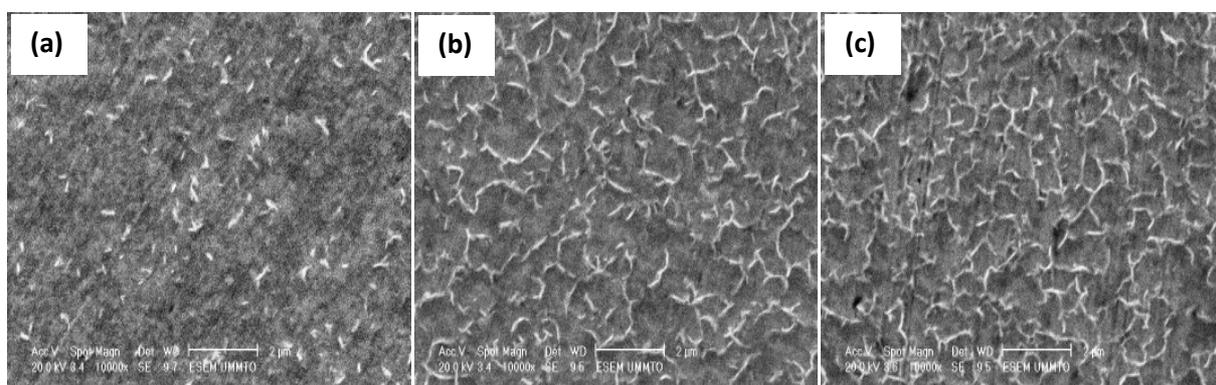


**Figure III.8** : image MEB d'un dépôt du manganèse obtenu sur un substrat de cuivre.  $E_{\text{dépôt}}=-1.8$  V/ECS pour  $t=300s$ .

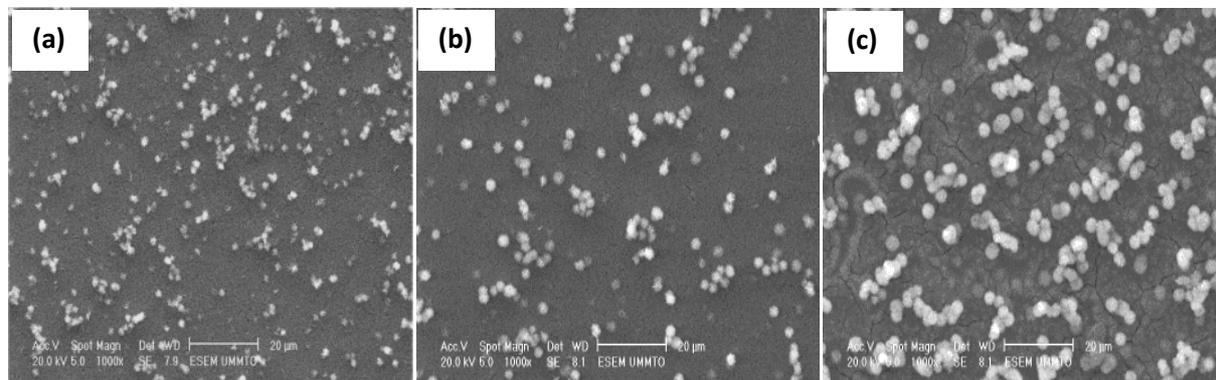
***b / Etude en fonction du potentiel***

De la même manière, nous avons préparé plusieurs séries de dépôt à différents potentiels. La **Figure III.9 (A, B)** montre des images MEB de dépôt du manganèse à différents potentiels ( $E= -1.7V/ECS$ ,  $E= -1,75V/ECS$  et  $E= -1,8V/ECS$ ) pour deux durées de dépôt ( $t=1s$ ,  $t=50s$ ).

**(A)**



**(B)**



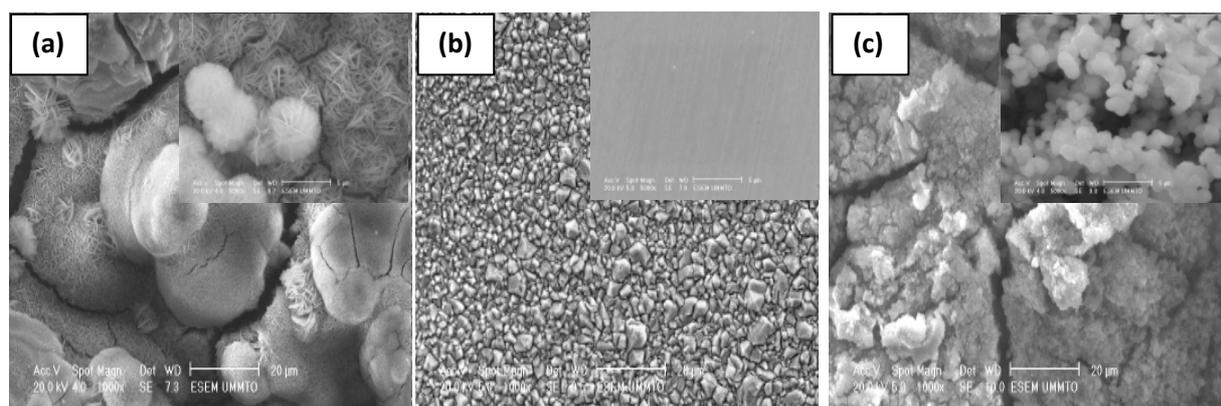
**Figure III.9** : images MEB de dépôt du manganèse sur un substrat de cuivre. **(a)**  $E=-1.7$  V /ECS, **(b)**  $E=-1.75$  V /ECS, **(c)**  $E=-1.8$  V /ECS, pour une durée de **(A)**  $t=1s$ , **(B)**  $t=50s$ .

Les images MEB obtenues aux premiers instants de dépôt et à différents potentiels (**Figure III.9 (A)**) montrent des bâtonnets de manganèse aléatoirement répartis sur la surface du substrat dont la taille et le nombre augmentent avec l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui est la conséquence de l'augmentation de la vitesse de dépôt avec le potentiel (déjà constaté par les mesures chronoampérométriques). D'autre part, on peut remarquer aussi que le nombre de germes formés sur le substrat augmente au fur et à mesure que le potentiel augmente. Cette observation montre que le nombre de sites actifs dépend du potentiel appliqué.

Pour des temps de dépôt plus élevés (**Fig III.9(B)**), on remarque que la morphologie du dépôt est différente à celle obtenue lors des premiers instants de dépôt (1s). La taille des germes augmente avec le potentiel, ce qui peut être attribué à la vitesse de croissance des germes qui est plus grande lorsque le potentiel augmente.

Ces deux observations constatées par la microscopie électronique à balayage présentes un bon accord avec l'étude électrochimique obtenue à partir des courbes transitoires, où le mode de germination du manganèse est tridimensionnel instantané et la densité et la vitesse de nucléation croissent avec l'augmentation de la surtension de dépôt.

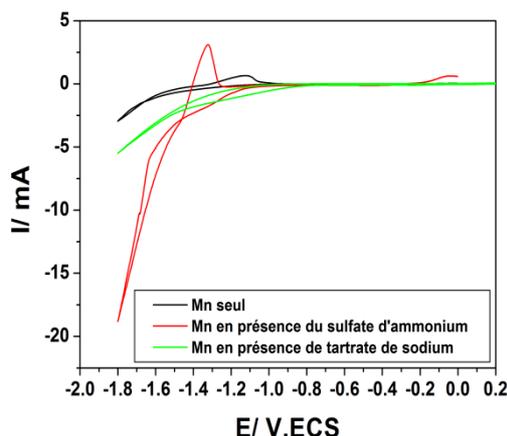
Par ailleurs, deux autres bains ont été testés pour l'électrodéposition du manganèse, le premier contient le sulfate d'ammonium et le deuxième contient le tartrate de sodium comme additif (**Figure III.10**).



**Figure III.10** : images MEB de dépôt du manganèse sur un substrat de cuivre.  $E_{\text{dépôt}} = -1.8$  V/ECS,  $t=600$ s,  $\text{pH}=4.8$ . (a) 0.4 M/L Mn, (b) 0.4 M/L Mn+1M/L du sulfate d'ammonium, (c) 0.4 M/L Mn+ 0.05M/L de tartrate de sodium (figures en insert :  $E_{\text{dépôt}} = -1.8$  V/ECS,  $t=100$ s).

Les images MEB présentées sur la **Figure III.10**, montrent bien l'effet des additifs utilisés sur la morphologie des films du manganèse. En effet, l'aspect morphologique du dépôt est différent selon le bain utilisé.

Les films du manganèse élaborés à partir d'une solution Mn seul et Mn en présence de tartrate de sodium (**Fig III.10(a,c)**) sont poreux, épais et se caractérisent par la présence de fissures, Par contre le dépôt obtenu en présence du sulfate d'ammonium (**Fig III.10(b)**) se présente sous forme de grains de tailles variées répartis d'une manière homogène sur toute la surface du substrat, en effet à l'œil nu, le dépôt du manganèse dans ce cas est homogène, lisse et très adhérent ayant un aspect métallique, en revanche les films obtenus à partir des deux autres bains sont poreux, rugueux et moins adhérents. Notons aussi que la caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique de ces trois bains a montré des comportements électrochimiques différents (**Fig III.11**).



**Figure III.11** : voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du manganèse dans les trois bains étudiés.  $V_b=10\text{mV/s}$ ,  $\text{pH}=4.8$ .

Tel qu'il est montré sur la **Figure III.11**, Il est bien évident que selon ces voltampérogrammes les potentiels de réduction et d'oxydation ainsi que l'amplitude du courant de réduction des ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont différents selon le bain utilisé.

### III.5. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- ❖ L'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du manganèse nous a permis de cerner les domaines de potentiels de son dépôt et de son potentiel d'oxydation. Le manganèse commence à se déposer à des potentiels inférieurs à  $E=-1.7\text{V/ECS}$ . Par ailleurs, la caractérisation de l'électrolyte support a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène commence à des potentiels moins cathodiques par rapport au manganèse. D'autre part, l'estimation du rendement cathodique de dépôt du Mn par voltammétrie cyclique reste assez faible (10%).
- ❖ L'étude de germination et de la croissance électrochimique du manganèse sur un substrat de cuivre a montré un écart entre les courbes expérimentales et modèle de nucléation (3D) instantané du modèle de Scharifker et Hills (SH).
- ❖ Le modèle de P.Pardavé a mis en évidence la contribution de l'hydrogène lors du processus de germination du manganèse.
- ❖ La caractérisation morphologique des films du manganèse par microscopie électronique à balayage a confirmé le mode de germination-croissance du manganèse et a mis en évidence un aspect poreux des dépôts pour des durées de dépôts assez importantes.

## Références bibliographiques

- [1] A. Bewick, H.R. Thirsk, M. Fleischmann. *Transactions of the Faraday Society*, 58 (479) (1962) 2200.
- [2] B.Scharifker, G.Hills, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879-889.
- [3] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 2901-2912.
- [4] C. Han, Q. Liu, and D. G. Ivey, *Electrochim. Acta*.54 (2009) 3419-3429.
- [5] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L. Hamadou, *J.Electrochem.Soc*, 161 (5) (2014) D227-D234.
- [6] B. Benfedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet , F.Charlot , S. Coindeau , Y. Dahmane, L. Hamadou, *Electrochim. Acta*, 161 (2016) 80-91.
- [7] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim.Acta*. 50, (2005) 4736-474.
-

## *Conclusion générale*

Le travail de ce mémoire de master a porté sur l'étude des mécanismes de germination-croissance du manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique.

L'intérêt donné à cette étude, vient du fait que le manganèse est présent dans la composition de plusieurs alliages, dont les propriétés physico-chimiques sont prometteuses et leurs domaines d'utilisations très variés. Par conséquent, la compréhension du mode de germination-croissance du manganèse est une étape primordiale pour la maîtrise du processus d'élaboration des couches minces du manganèse et ces alliages par voie électrochimique.

Dans une première étape, l'étude de la cinétique d'électrodéposition du manganèse nous a permis de déterminer la plage des potentiels de dépôt et de dissolution de cet élément: le manganèse commence à se déposer à des potentiels inférieurs à  $E = -1.7V/ECS$ , ce qui constitue une première difficulté pour l'électrodéposition de cet élément, à cause de l'évolution importante de l'hydrogène qui est prédominante à cette gamme de potentiels. En effet, le rendement de dépôt du manganèse dans ces conditions est de l'ordre de 10%.

Une deuxième partie de ce mémoire est destinée à l'étude des premiers stades de germination du manganèse sur un substrat de cuivre. Pour se faire, trois modèles mathématiques ont été utilisés pour interpréter les courants de transitions (courbes chronoampérométriques) du manganèse et également déterminer les paramètres cinétiques de dépôt comme le coefficient de diffusion et le nombre de sites actifs. La comparaison des courbes expérimentales avec les modèles théoriques bidimensionnel (2D) de Bewick et tridimensionnel (3D) de Scharifker et Hills présente un très bon accord avec le modèle de nucléation tridimensionnel instantané pour des temps ( $t < t_{max}$ ) et divergent du modèle (3D) instantané pour des temps plus élevés ( $t > t_{max}$ ).

L'électrodéposition du manganèse se fait à des potentiels très cathodiques où la réaction de réduction de l'hydrogène est prédominante, il est donc nécessaire d'utiliser un autre modèle qui tient compte de la contribution de cette réaction.

Dans notre cas nous avons utilisé le modèle de Palomar-Pardavé, ce qui nous a permis de séparer la contribution de l'hydrogène de celle des ions métalliques et de déterminer également les paramètres cinétiques de dépôt.

Le résultat constaté par la modélisation des courants de transition est également confirmé par les observations directes au microscope électronique à balayage (MEB). En effet, les films du manganèse obtenus présentent une morphologie sous forme de bâtonnets tridimensionnels et de tailles très poches ce qui est caractéristique d'une nucléation 3D instantanée.

### **Perspectives :**

Pour compléter notre étude, il serait intéressant :

- D'utiliser d'autres techniques de caractérisation pour l'étude de la germination et de la croissance électrochimique du manganèse comme la microbalance à cristal de quartz afin de mesurer le courant réel correspondant seulement à la réaction de réduction des ions métalliques.
  - Tester les bains non aqueux et d'autres additifs pour éviter la réaction de réduction de l'hydrogène.
-

**Etude des mécanismes de germination-croissance du Manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique**

Le manganèse est un élément d'addition très appréciable qui rentre dans la composition de plusieurs alliages ayant de potentielles applications technologiques dans différents domaines, comme MnBi,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Zn-Mn et ses oxydes. Pour toutes ces considérations la compréhension des mécanismes de formation et de croissance de ces alliages et/ou oxydes, repose sur la compréhension préliminaire des mécanismes de croissance du manganèse.

L'objectif de ce travail est l'étude des mécanismes de nucléation et de croissance électrochimique du Manganèse sur substrat de cuivre à partir d'un bain sulfate. Dans un premier temps nous avons commencé par la caractérisation électrochimique du bain électrolytique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. L'analyse des transitoires enregistrés selon le modèle de Scharifker et Hills (S-H) à différents potentiels a montré que le mode de germination du manganèse est instantané suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D). En effet les films du Manganèse obtenus montrent des germes sous forme de bâtonnets, presque de même tailles ce qui est caractéristique d'une nucléation 3D instantanée. D'autre part, la modélisation des courbes expérimentales  $i(t)$  selon le modèle de Palomar-Pardavé a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène constitue une part non négligeable au cours du processus de germination et de croissance du manganèse. Les observations au microscope électronique à balayage présentent un bon accord avec l'étude électrochimique.

**Study of nucleation-growth mechanism of Manganese on to metallic substrate by the electrochemical method**

Metallic manganese is an important alloying element, which is widely used to prepare of several alloys such as Mn-Bi,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Zn-Mn and its oxides. For all these reasons understanding the formation and growth mechanism of these alloys is based on preliminary understanding of the manganese nucleation and growth mechanisms.

The aim of this work is the study of electrochemical phase formation and growth of Manganese on copper substrate. In the first time, the electrolytic bath was characterized by the cyclic voltammetry and chronoamperometry.

The analysis of current transients according to the Scharifker-Hills models show that the electrocrystallization of Manganese on Cu substrate from a sulfate solution occurred via an instantaneous nucleation with 3D growth. In other hand, the modeling of the experimental current-time curves according the Palomar-Pardavé mathematical model showed that the hydrogen reduction is a significant reaction during the germination and growth of manganese process. The direct SEM observation presents a good agreement with the electrochemical study.