

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Etude du Mécanisme du Nucléation et de croissance du Système
ZnMn*

Présenté par : **DOUCHER**

Tassadit

Soutenu publiquement, le 17 / 07 / 2019 devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mr KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
Mme MELLIL Baya	MCA	UMMTO	Encadreur
Mr BOUDINAR Salem	MCB	UMMTO	Examinateur

Remerciements

Le travail présenté dans ce modeste mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Premièrement et avant tout, je remercie le bon dieu miséricordieux de m'avoir donné du courage et de la volonté pour affronter toutes les difficultés afin de réaliser ce travail.

Un énorme remerciement sera à Monsieur **KADRI Abdelaziz**. Professeur à l'UMMTO, non seulement pour son propre enseignement, mais aussi pour son accueil au sein du laboratoire LPCM, et pour ses conseils et son aide psychologique pour moi. Je le remercie également pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury de mémoire.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à la directrice du laboratoire madame **BENBRAHIM Nassima**, professeur à l'UMMTO de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier mon encadreur Madame **MELLIL née BENFEDDA Baya**, Maître de conférences –A à l'UMMTO, pour son aide scientifique précieuse, la rédaction de ce mémoire, sa gentillesse et sa patience tout au long de ce travail.

Mes sincères remerciements à Monsieur **BOUDINAR Salem**, enseignant au département de physique, pour son grand aide dans mes manipulations, pour ses réponses à toutes mes questions, pour sa générosité, et pour tout le temps qu'il a consacré à réaliser mes images MEB. Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier Mr **MARZOUK Tahar**, Ingénieur du laboratoire, pour ses encouragements et ses conseils et sa disponibilité continue.

Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à Monsieur **HOCINE Smail** et Monsieur **MESOUDENE Mustapha** pour leur aide et leur encouragement.

Mes remerciements vont aussi à tous les étudiants doctorants ou les masters que j'ai rencontré au laboratoire, pour leur soutien et encouragement, qui sont nombreux (Souad, Sabrina, Zina, Sonia, Nacer).

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

L'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que

Je dédie ce

Mémoire...

*À la mémoire de mon très cher frère regretté « SALEM »
paix a ton âme mon frère adoré.*

*À Mes **CHERS PARENTS***

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez

Depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue
vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*A mon cher oncle **TERZI Meziane** que je considère comme mon deuxième père*

*A Ma moitié, mon exemple dans la vie, a ma formidable chère et unique sœur
LYLIA, qui m'a toujours encouragé et soutenu dans tous les moments
difficiles, à son mari **MOURAD** et ses enfants adorés. « **Salem et Nélya** »*

*A Mes très chers frères **HOCINE, SOFIAN, SMAIL**. qui sont les piliers de mon
existence, Mes belles sœurs et leurs enfants. « **Ahcen et Zahra** ».*



Table de Matières

Table de matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1	Généralités sur les revêtements anti corrosion.....	4
I.1.1	Introduction.....	4
I.1.2	Protection par revêtements.....	4
I.1.2.1	Revêtements noble (cathodiques).....	4
I.1.2.2	Revêtements anodique (sacrificiels).....	4
I.1.2.3	Revêtements barbières.....	5
I.2	Généralités sur le système ZnMn.....	5
I.3	Synthèse bibliographique de certains travaux traitant la nucléation et l'électrocristallisation du système ZnMn.....	7
I.4	Méthodes d'élaboration	8
I.4.1	Électrodéposition	9
I.4.2	Mécanisme des réactions électrochimiques.....	9
I.4.2.1	Transfert de masse	9
a)	Migration.....	9
b)	diffusion	9
c)	la convection	10
I.4.2.2	Transfert de charge	10
I.5	Aspects théoriques sur le mécanisme de nucléation et d'électrocristallisation.....	11
I.5.1	Cristallisation (formation de dépôt)	11
I.5.2	Electrocristallisation.....	12
I.5.3	Analyse chronoampérométrique d'un processus d'électrodépositio.....	13
I.5.4	Modèle théorique de nucléation électrochimique.....	14
I.6	Conclusion.....	17
I.7	Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : Techniques et Procédures expérimentales

II.1	Techniques d'élaboration.....	21
II.1.2	Dispositif expérimental de mesures électrochimiques.....	21
II.1.2.1	Cellule d'électrolyse.....	22
II.1.2.2	Les électrodes.....	22

Table de Matières

a)	Electrode de travail (ET).....	22
b)	Electrode de référence (ER).....	23
c)	Electrode auxiliaire (contre électrode CE).....	23
II.1.2.3	Bain d'électrolyse.....	23
II.2	Méthodes d'analyse électrochimiques.....	24
II.2.1	voltampérométrie cyclique.....	24
II.2.2	La chronoampérométrie.....	25
II.3	Techniques de caractérisation non électrochimiques.....	25
II.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
II.4	Conclusion.....	26
II.5	Références bibliographiques.....	27
<u>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions</u>		
III.1	Introduction.....	29
III.2	Etude en absence d'additif.....	29
III.2.1	Etude cinétique par voltampérométrie cyclique.....	29
a)	Etude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du zinc.....	29
b)	Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse.....	33
c)	Etude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de système ZnMn...	34
III.2.2	Etude transitoire par chronoampérométrie.....	36
a)	Etude chronoampérométrique du dépôt de zinc.....	36
b)	Etude transitoire du dépôt de manganèse.....	38
b.1	Analyse chronoampérométrique.....	38
b.2	Nucléation et croissance des dépôts de manganèse.....	39
c)	Etude transitoire des dépôts ZnMn.....	41
c.1	Analyse chronoampérométrique.....	41
c.2	Nucléation et croissance des dépôts du système ZnMn.....	43
III.3	Etude en présence d'additif (formiate de sodium).....	46
III.3.1	Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn	47
III.3.2	Analyse chronoampérométrique des dépôts ZnMn.....	51
III.3.3	Nucléation et croissance des dépôts ZnMn en présence de l'additif.....	53
III.4	Détermination des paramètres cinétiques.....	56
a)	Cas de manganèse	56

Table de Matières

b)	Cas de ZnMn.....	57
IV	Caractérisation morphologique des dépôts.....	58
IV.1	Analyse morphologique des dépôts de manganèse.....	58
IV.2	Analyse morphologique des dépôts de zinc.....	60
IV.3	Analyse morphologique des dépôts ZnMn.....	61
IV.3.a	Analyse morphologiques des dépôts ZnMn élaborés en absence d'additif...	61
IV.3.b	Analyse morphologiques des dépôts ZnMn élaborés en présence d'additif ...	62
V	Références bibliographiques.....	64
	Conclusion générale.....	66



Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est l'un des facteurs les plus importants provoquant les dommages et la défaillance des structures métalliques. Malgré tous les efforts déployés avec l'avancée technologique pour minimiser le phénomène de corrosion, le problème demeure présent et s'intensifie de plus en plus. Il est alors indispensable de mettre au point des moyens de protection plus efficaces et relativement durables. Toutefois, ces moyens doivent répondre aux exigences environnementales.

L'application d'un revêtement sur la surface du matériau à protéger est l'un des procédés les plus pratiqués pour protéger des matériaux sujettes à une corrosion et plus particulièrement ceux de type ferreux au niveau de l'industrie. A ce propos, on distingue trois grandes catégories de revêtements : les revêtements nobles, barrières et sacrificiels.

Au cours de ces dernières années, l'évolution des composés structurels résistant à la corrosion fait partie des branches d'activités les plus développées au niveau du secteur industriel. Le zinc et ses alliages sont largement utilisés pour la protection hautement résistive des matériaux de type ferreux. Parmi ces composés, on peut citer les systèmes (ZnCo, ZnFe, ZnNi, ZnMn...etc). Ces derniers ont suscité un énorme intérêt auprès des chercheurs, vu qu'ils se caractérisent par des propriétés anticorrosion remarquables comparativement à celles discernées sur le zinc pur. A cet effet, une activité de recherche a pris un essor considérable dans ce domaine. L'enjeu consiste à optimiser les paramètres d'élaboration dans le but de concevoir des revêtements de plus en plus résistants à la corrosion.

Parmi les alliages à base de zinc, le système ZnMn se porte comme un candidat potentiel, en raison de ses propriétés mécaniques et anticorrosives beaucoup plus meilleures par rapport à celles observées sur les autres alliages de zinc. Ainsi, il se distingue par son caractère réducteur assez fort, qui lui permet d'être plus actif que le zinc. A cet effet, cet élément offre une protection simultanée pour le zinc et le fer en tant qu'anode sacrificielle en cas de présence de piqûrations ou d'irrégularités sur le revêtement. Toutes ces caractéristiques font de ce système un élément protecteur très appréciable dans plusieurs environnements agressifs.

Sur le plan bibliographique, on souligne une multitude de travaux de recherches consacrés à l'élaboration et à la caractérisation du système ZnMn. Dans la plupart des cas, le voie électrochimique demeure la méthode de synthèse la plus sollicitée pour ce genre de revêtements, vu sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. A la lumière de ces différents

travaux rapportés, il ressort que la majorité d'auteurs s'est intéressée beaucoup plus à développer l'aspect morphologique, structural et anticorrosif du système ZnMn électrodéposé. De ce fait, on signale un nombre très négligeable de publications traitant la nucléation et la croissance des films minces ZnMn. C'est dans ce contexte, qu'on se propose dans le cadre de ce travail de mener une étude sur le mécanisme de nucléation du système ZnMn sur un substrat en cuivre en utilisant un bain entièrement chlorure. Pour cela, trois principaux paramètres ont été explorés, à savoir, le potentiel, la concentration en ions Zn^{2+} et l'ajout d'un additif.

Ce document s'articule autour de trois chapitres, il est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre mettra au point une étude bibliographique spécifique à la thématique de recherche développée dans ce travail. Dans ce cas, nous présentons tout d'abord un bref aperçu sur les revêtements anticorrosion employés jusqu'à présent. Par la suite, nous allons rappeler quelques généralités sur le système ZnMn tout en faisant une synthèse bibliographique succincte des travaux consacrés à l'étude des premiers stades de dépôt du système ZnMn. Enfin, il sera question de mentionner certaines notions de base sur le processus d'électrodéposition. Quelques aspects théoriques sur la nucléation et la croissance électrochimique seront également élucidés.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques et méthodes expérimentales utilisées pour élaborer ce travail. Les conditions d'élaboration des films minces ZnMn sont également indiquées.

Le dernier chapitre sera dédié à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Nous terminons ce document par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre concerne l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Après une rapide présentation de quelques généralités sur les différents revêtements anticorrosion exploités jusqu'à présent, nous allons rappeler les propriétés principales du système ZnMn et quelques-unes de ses applications potentielles. Par la suite, il sera question de faire un bref historique sur l'ensemble de travaux traitant la nucléation du système ZnMn et de ses éléments constitutifs. Enfin, on se propose de mettre au point quelques notions de base liées à l'électrodéposition et certains aspects théoriques sur la nucléation et la croissance électrochimique aux premiers stades de dépôt.

I.1 Généralités sur les revêtements anti corrosion

I.1.1 Introduction

La corrosion est le phénomène qui entraîne la dégradation d'un matériau en présence d'agents oxydants dans l'environnement provoquant ainsi des modifications de ses propriétés mécaniques et physicochimiques [1]. Ce processus touche une grande majorité de matériaux, à savoir, les métaux, les céramiques, les polymères dans différents milieux agressifs (atmosphère, milieu aqueux et marin, haute température ... etc.). Un tel phénomène peut se manifester par différentes formes et peut être causé par plusieurs facteurs .L'exemple le plus connu de la corrosion est l'oxydation de certains métaux à l'air libre, en l'occurrence, formation de la rouille sur des objets à base de fer. La corrosion est un problème majeur qui engendre le plus souvent des dégâts importants (effondrement de bâtiments, pont ... etc.) et peut provoquer dans certains cas des pertes humaines. A cet effet, il est indispensable d'apporter des solutions efficaces pour lutter contre la corrosion.

Plusieurs méthodes de protection ont été développées afin d'assurer une meilleure durabilité des matériaux. Ces moyens de protection consistent à agir soit sur le milieu corrosif en introduisant des substances inhibitrices, soit sur le métal en assurant une protection anodique, cathodique ou par application d'un revêtement.

I.1.2 Protection par revêtements

Les revêtements sont des barrières plus au moins imperméables entre le milieu agressif et le substrat métallique. On distingue en effet trois grandes familles de revêtements.

I.1.2.1 Revêtements nobles (cathodiques)

Dans cette catégorie de revêtements, le métal protecteur est plus noble que le substrat à protéger. A cet effet, il doit être exempt de défauts, uniforme et homogène pour assurer une bonne protection. Pour cela, la continuité d'un revêtement reste une condition primordiale à vérifier.

I.1.2.2 Revêtements anodiques (sacrificiels)

Dans ce type de revêtements, le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc sur acier ou sur le fer).

La protection reste assurée même dans le cas de la présence de défauts car le revêtement se corrode en protégeant cathodiquement le substrat. Rappelons que les performances et la durée de protection dépendent fortement des propriétés métallurgiques du revêtement (morphologie, composition, texture ...etc.).

I .1.2.3 Revêtements barrières

Les revêtements barrières sont connus d'être non métalliques et non conducteurs, ils permettent d'isoler le matériau à protéger du milieu agressif. Dans cette catégorie de revêtements, la protection est effectuée de différentes manières, on cite à titre d'exemple, la phosphatation ; l'oxydation ; l'émaillage. Elle peut également se faire par l'application directe de la matière organique sur la structure à protéger (peinture ; laque ; vernis.)

Dans le présent travail de master, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique d'un revêtement à base de zinc de type sacrificiel (ZnMn). Plus précisément, l'objectif tracé se focalise principalement sur le mécanisme de nucléation et d'électrocristallisation du système ZnMn aux premiers instants de dépôt afin de mettre au point son mode de nucléation. Pour répondre à cet objectif, une étude expérimentale purement électrochimique sera développée tout en s'appuyant sur l'effet de certains paramètres expérimentaux (concentration, potentiel, ajout d'additif). Des analyses morphologiques à titre complémentaire seront effectuées en guise de confirmation du mode de nucléation proposé. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter quelques généralités sur le système ZnMn et un résumé bibliographique des travaux effectués sur la nucléation et l'électrodéposition du système ZnMn.

I.2 Généralités sur le système Zn Mn

Les revêtements électro déposés à base de zinc ont été largement utilisés pour protéger l'acier dans certains environnements corrosifs, parmi ces revêtements, on peut citer, les alliages ZnCo, ZnNi, ZnFe, ZnMn ...etc. [2,3]. Ces derniers constituent une alternative intéressante aux revêtements à base de cadmium, connus pour leur toxicité et leur coût important.

Le système Zn-Mn est un alliage binaire qui est composé de deux métaux de transition présentant un écart relativement important entre leur potentiel standard ($E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V/ENH}$) et Mn ($E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18 \text{ V/ENH}$). Ce qui rend difficile la codéposition simultanée des deux éléments en question. Pour y remédier à ce problème, l'ajout de certaines substances (agents complexants, additifs organiques) dans le bain d'électrolyse s'avère

indispensable dont le rôle est vraiment déterminant. En effet, ces substances, en fonction de leur nature, contribuent soit à stabiliser les cations métalliques en solution par effet de complexation, soit à améliorer la qualité des dépôts (aspect morphologique, brillance, adhérence ...etc.)

Au sein de la communauté scientifique, le système ZnMn a attiré une attention assez particulière auprès des chercheurs [4-5] en raison de ses très bonnes propriétés anticorrosives observées dans plusieurs environnements agressifs. Il possède également des caractéristiques mécaniques relativement intéressantes. Ce qui démontre sa large utilisation dans plusieurs domaines d'application, en l'occurrence, l'automobile, l'aéronautique et le génie civil. A cet égard, les recherches sur ce système ne cessent d'augmenter [6] et ce dans le but d'optimiser les paramètres de dépôt afin de concevoir des revêtements de plus en plus performants vis-à-vis de la protection anticorrosion. A cet effet, la littérature fait signe d'un nombre important de publications consacrées à l'élaboration du système ZnMn et à l'étude de ses diverses propriétés. Dans la majorité des travaux évoqués, les auteurs utilisent des bains d'électrolyse simples, de type chlorure ou sulfate ayant des pH relativement acide. Il est important de souligner que ces bains contiennent impérativement des additifs et des agents complexants. En effet, leur présence dans la solution d'électrolyse semble être une condition cruciale pour réussir la codeposition simultanée des deux éléments en question (Zn et Mn) vu que le manganèse et le zinc se caractérisent par un écart de potentiel important.

Boshkov et al [7,8] ont rapporté que les propriétés anticorrosives du système ZnMn dépendent fortement de la teneur en élément manganèse. En effet, il a été indiqué que les revêtements ZnMn ayant une teneur élevée en Mn (10-30 %) reflétaient une résistance à la corrosion beaucoup plus élevée par rapport à celle observée sur les autres alliages de zinc [9-10]. Dans les autres études menées par Boshkov et ses collaborateurs [11,12], il a été suggéré que la tenue à la corrosion élevée des alliages ZnMn est due principalement à l'action protectrice du manganèse. Comme l'élément Mn est plus électro-négatif, il se dissout en premier, provoquant une légère augmentation du pH, causé par l'évolution d'hydrogène. Un tel comportement laisse à supposer que les composés de manganèse peuvent s'incorporer dans les produits de corrosion du revêtement favorisant ainsi la formation d'hydroxychlorure de zinc (la simonkolleite de formule $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), connu pour sa très faible solubilité.

La présence de tels produits dans le revêtement rend ce dernier très passif, ce qui permet de ralentir significativement la vitesse de corrosion. Tous ces phénomènes contribuent favorablement à une augmentation considérable de la résistance à la corrosion

I.3 Synthèse bibliographique de certains travaux traitant la nucléation et l'électrocristallisation du système ZnMn

Etant donné que la thématique entreprise dans le cadre de ce travail traite la nucléation et la croissance électrochimique des films minces du système ZnMn. Il sera, donc intéressant de mener un résumé bibliographique succinct de certains travaux consacrés à l'étude des premiers stades de dépôt du système en question. Une telle démarche constitue pour nous un outil indispensable pour la compréhension et l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

D'une manière générale, le mécanisme de nucléation et de croissance électrochimique d'un système quelconque peut être influencé par de nombreux facteurs, nous citons à titre d'exemple, le potentiel, le pH, la nature du bain d'électrolyse, le substrat, l'ajout d'additif...etc. D'après notre recherche bibliographique, on souligne que la littérature fait signe d'un nombre limité de publications traitant le mécanisme de nucléation et d'électrocristallisation du système ZnMn. On se propose dans les paragraphes suivants de rappeler l'essentiel de ces travaux.

Les travaux de A.Rafiee et al [13] ont porté sur l'électrodéposition du système ZnMn à partir d'un bain d'électrolyse purement chlorure, en absence d'additif en utilisant des substrats en acier. Dans cette étude, l'effet du pH a été exploré non seulement sur le mode de nucléation mais aussi sur les propriétés morphologiques et anticorrosion du revêtement ZnMn. Pour cela, deux valeurs de pH ont été étudiées, il s'agit des pH 2 et 4,5. A travers les différents résultats ainsi obtenus, il a été mentionné que le mode de nucléation du système ZnMn est instantané pour un pH de 2 et ce quel que soit le potentiel appliqué. Par contre, pour un pH de 4,5, le mode de nucléation change en fonction du potentiel imposé. En effet, pour les valeurs de potentiels de -1,08 et -1,59 V, le mode de nucléation est instantané tandis qu'aux potentiels de -1,12 et -1,2 V, la nucléation tend vers le mode progressif. De plus, il a été observé que les dépôts ZnMn élaborés pour les deux valeurs de pH ont révélé presque le même aspect morphologique, le seul changement qui a été discerné c'était la taille des cristallites. En effet, ces derniers ont révélé une augmentation considérable de leur taille lorsque le pH passe de 2 vers la valeur de 4.9. Il a été également indiqué que les propriétés anticorrosion étaient meilleures pour un pH de 4.9.

Quelques années plus tard, N. Loukil et al [14] se sont intéressés à l'étude des propriétés du revêtement ZnMn tout en évoquant son mécanisme de nucléation. Dans ce travail, un bain chlorure acide, exempt d'additif a été exploité. Cette étude a été menée en faisant varier certains paramètres expérimentaux tels que le potentiel et la concentration en ions Mn^{2+} dans le bain. Notons que les mesures électrochimiques ont été effectuées sur des substrats en acier. Il ressort des résultats obtenus que la concentration en Mn(II) n'a pas d'effet significatif sur le processus de nucléation du système ZnMn. En effet, pour les deux concentrations utilisées, le mode de nucléation progressif a été mis en évidence dès l'application d'un échelon de potentiel. Il a été également constaté que la teneur en Mn dans le revêtement augmente non seulement avec la concentration en ions Mn^{2+} utilisée mais aussi avec le potentiel de dépôt. Cependant, ce dernier ne doit pas être très cathodique car l'évolution d'hydrogène s'intensifie dans cette gamme de potentiel.

I.4 Méthodes d'élaboration

D'une manière générale, un film mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) entraîne une majorité des propriétés physiques [15]. Plusieurs voies de synthèse autant physiques que chimiques ont été mises à profit pour réaliser les dépôts de métaux ou alliages métalliques. Les méthodes physiques (pulvérisation cathodique, évaporation sous vide ...etc.) ont été souvent exploitées pour élaborer des couches minces et des multicouche sur tout type de substrats (conducteur ou non conducteur). En revanche, ces techniques restent très coûteuses et difficiles à mettre en œuvre. Par contre, l'électrodéposition s'émerge comme une méthode d'élaboration la plus sollicitée pour synthétiser de nombreux types de matériaux (métal, oxyde, polymère...etc.). Elle est connue d'être très simple et moins coûteuse. Cependant, le choix du substrat est limité, celui-ci doit être conducteur.

Dans le cadre de ce travail, on se propose d'étudier le mécanisme de nucléation du système ZnMn aux premiers instants de dépôt. Pour mieux entreprendre un tel objectif, il nous semble alors plausible de rappeler le principe de l'électrocristallisation tout en s'appuyant sur le modèle de nucléation proposé par Scharifker et Hills.

I.4.1 Électrodéposition

L'électrodéposition constitue l'une des méthodes de synthèse de films minces couramment utilisée dans de nombreux travaux de recherche. Un tel processus peut se faire par plusieurs techniques de polarisation intensostatique ou potentiostatique en utilisant le mode continu ou pulsé.

La croissance d'une couche mince très adhérente au substrat est rendue possible grâce au contrôle judicieux de certains paramètres de dépôt (potentiel, densité de courant, pH, concentration des espèces électroactives, ajout d'additifs ...etc.). Le contenu des films ainsi obtenus dépend fortement de la composition des sels dissous en solution.

Le principe de base d'un processus d'électrodéposition consiste à réduire les espèces présentes en solution en appliquant une surtension cathodique suffisante pour former un dépôt métallique sur la cathode. Comme conséquence de la polarisation ; la migration des ions vers le voisinage immédiat de l'électrode de travail (cathode). Par la suite, l'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons présents à la cathode formant ainsi un dépôt métallique solide sur l'électrode concernée. Une telle transformation est symbolisée par la réaction écrite ci-dessous :



I.4.2 Mécanisme des réactions électrochimiques

Il est bien connu que le processus d'électrodéposition d'un métal ou d'un alliage métallique est un phénomène relativement complexe. Il est en effet une succession d'étapes élémentaires dont la plus lente fixe la vitesse globale du processus mis en jeu. Une description succincte de ces différentes étapes est illustrée dans ce qui suit.

I.4.2.1. Transfert de masse : traduit le transfert de matière de la solution vers la surface de l'électrode (cathode). Dans ce cas, le transport des espèces électroactives peut s'effectuer selon trois voies distinctes : migration, diffusion et transfert de charge.

- a) **Migration** : la migration est le déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique créé entre les deux électrodes anode et cathode
- b) **Diffusion** : la diffusion est le mouvement des espèces résultant d'un gradient de potentiel chimique induit par la différence de concentration établie entre le plein bain et la zone interfaciale. Ce phénomène est la conséquence d'une réaction

électrochimique mettant en évidence une consommation ou une accumulation d'espèces au voisinage de l'électrode. De ce fait, la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode comme l'indique le profil de concentration schématisé sur la figure I.1 ci-dessous.

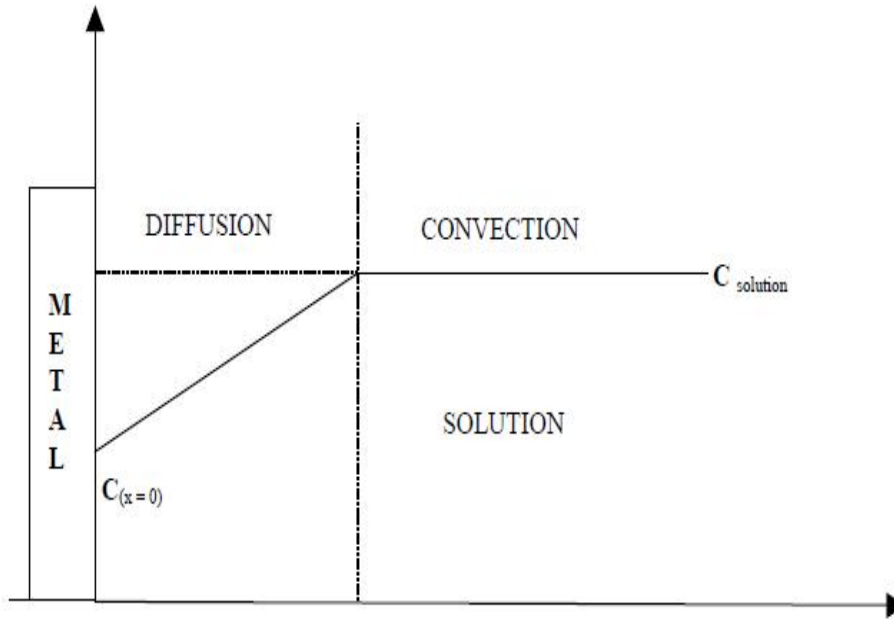


Figure I.1 : Profil concentration d'une espèce consommée à l'électrode (modèle de la couche de Nernst)

- c) **la convection** : la convection traduit le mouvement hydrodynamique des espèces provoqué par différents facteurs, à savoir, l'agitation mécanique, l'agitation thermique ou encore la pression. Ce type de mouvement permet de maintenir l'homogénéisation permanente de la solution.

I.4.2.2. Transfert de charge : le processus de transfert de charge se produit au niveau de la zone interfaciale électrode/solution, couramment appelée le plan d'Helmholtz. Il est considéré comme étant le processus le plus complexe vu que l'espèce électroactive subit plusieurs intermédiaires réactionnels avant qu'elle se décharge. La figure I.2 illustre les différentes étapes réactionnelles mises en jeu lors d'un transfert de charge [16]

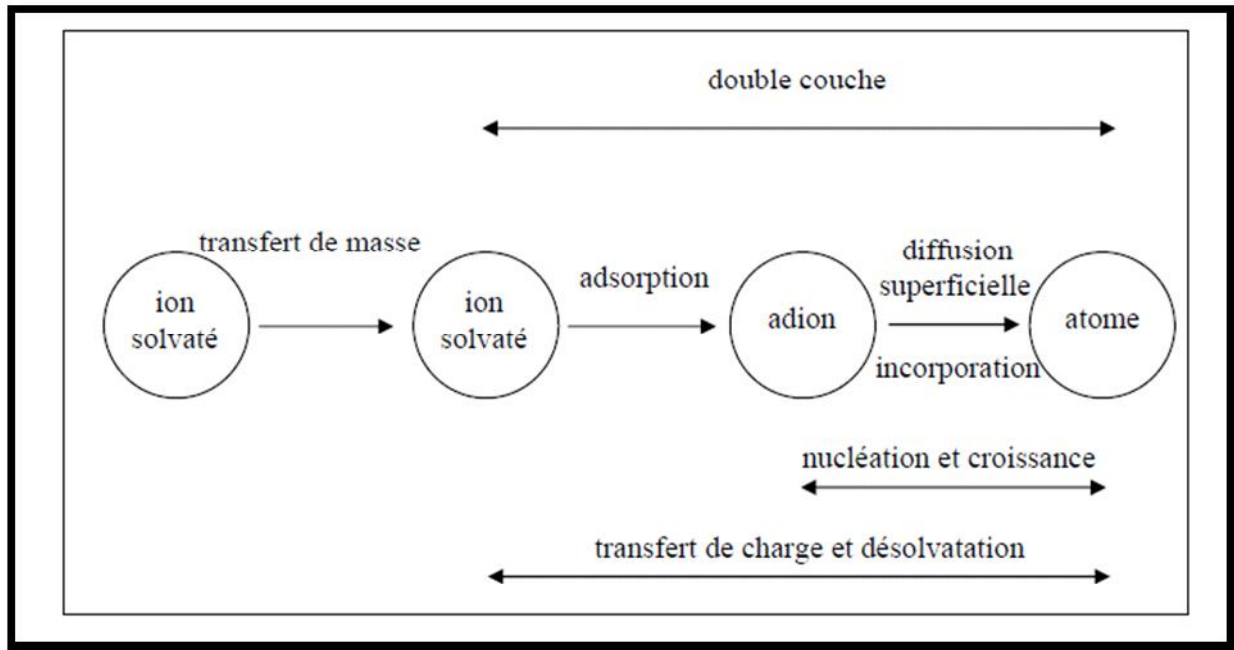


Figure I.2 Les différentes étapes réactionnelles régissant un transfert de charge

Dans la partie suivante, il sera question de mentionner quelques aspects théoriques sur les mécanismes de nucléation et de croissance électrochimique des dépôts. Toutes ces notions théoriques vont nous permettre de mieux comprendre le mécanisme de nucléation de nos films minces ZnMn.

I.5 Aspects théoriques sur le mécanisme de nucléation et d'électrocristallisation

I.5.1 Cristallisation (formation de dépôt)

Cette étape concerne la fixation d'une couche cristalline dans les sites de croissance. La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux [17] ; le premier c'est que les cristaux existant grossissent par addition de nouveaux atomes du métal ; et le deuxième c'est la formation de nouveaux cristaux à partir des germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation) [18].

I.5.2 Electrocrystallisation

Le processus de nucléation et de croissance sont en compétition, ils dépendent des paramètres chimiques et électrochimiques et ils influent essentiellement sur la taille des grains ; la morphologie et la rugosité des dépôts [19].

Lors d'un processus d'électrodéposition effectué aux premiers instants de dépôt, plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation. Les modèles décrits par Erder Gruz et Vollmer [20,21] supposent que le substrat est un monocristal exempt d'imperfection. Autrement dit, la surface initiale n'a pas de sites de croissance, ce qui laisse à considérer la nucléation comme la première étape du processus de déposition.

Par la suite, Frank en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance, ce qui a engendré par la suite un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline [22,23].

Dans le cas de la croissance d'une multicouche ou de couches minces, on distingue deux sortes de nucléation :

- La nucléation bidimensionnelle (2D)
- La nucléation tridimensionnelle (3D)

Il est à souligner que chacune des deux formes mentionnées précédemment peut régir par deux principaux types de nucléation :

- **La nucléation instantanée** : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activés simultanément et le nombre des nucléis est saturé dès les premiers instants de dépôt.
- **La nucléation progressive** : dans ce cas, le nombre de nucléis formés à la surface n'est pas saturé et de nouveaux nucléis apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition

I.5.3 Analyse chronoampérométrique d'un processus d'électrodéposition

La détermination du mode de nucléation régissant un processus d'électrodéposition d'une couche ou d'une multicouche peut se faire grâce aux courbes chronoampérométriques dont l'allure générale est illustrée sur la figure I.3 [24]

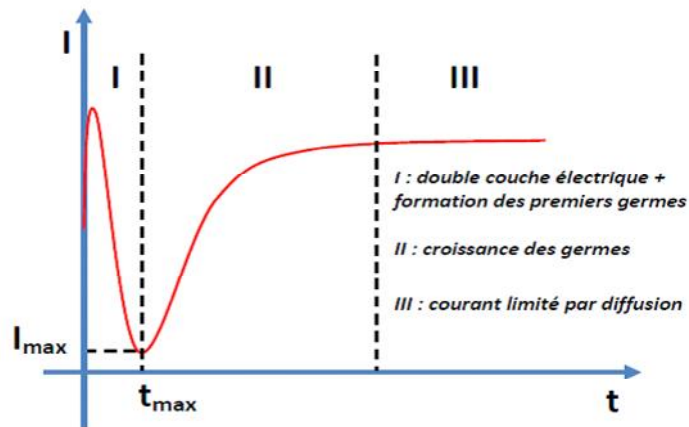


Figure I.3 Allure générale d'une courbe transitoire 'réponse courant-temps suite à l'application d'un échelon de potentiel

La figure I.3 se caractérise par trois zones distinctes :

- La zone I correspond aux tout premiers instants de dépôt mettant en évidence une décroissance notable de la densité de courant. Cette région est attribuée à la décharge de la double couche et également à la formation des premiers germes.
- La zone II se manifeste par une augmentation de la densité de courant. Une telle évolution est associée à la croissance des germes déjà formés. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une manière aléatoire.
- La zone III révèle une baisse de la densité de courant traduisant la croissance des nucléis sur les premiers germes formés. Cette diminution est liée à une baisse de sites actifs sur la surface de l'électrode de travail et également à une consommation d'espèces électroactives dans de la zone interfaciale. Notons qu'au niveau de cette région, le processus de croissance de dépôt est régi par diffusion dont le courant satisfait l'équation de Cottrell écrite ci-dessous :

$$I(t) = ZFcS \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{Eq. I.2}$$

Avec :

I : courant(A)

Z : nombre d'électrons échangés

F : constante de faraday (96500C/mol)

C : concentration de l'espèce électroactive (mol/cm³)

S : surface de l'électrode

D : constante de diffusion (cm².s⁻¹)

t : temps de dépôt (s)

I.5.4 Modèle théorique de nucléation électrochimique

Au cours d'un processus d'électrodéposition quelconque, les premiers stades de dépôt sont plus souvent attribués à une nucléation de type bidimensionnelle ou tridimensionnelle. Rappelons que le potentiel de dépôt influe considérablement la vitesse de nucléation (densité des germes). Donc, pour une meilleure compréhension des phénomènes, il est très judicieux d'établir une corrélation entre le potentiel et la cinétique de nucléation.

Sur le plan bibliographique, plusieurs modèles ont été proposés pour étudier le processus d'électrocristallisation afin d'engager des informations nécessaires sur le mode de nucléation mis en jeu. La majorité de ces modèles supposent que l'étape de transfert de charge est très rapide. Ce qui laisse à suggérer que le taux de germination des nucléons est contrôlé par la diffusion des ions susceptible de se déposer sur la surface de l'électrode. A priori, tous ces modèles font appel régime contrôlé par diffusion. Dans le présent travail, nous avons opté pour le model proposé par Scharifker-Hills pour étudier les premiers stades de dépôts du système ZnMn car ce modèle est considéré comme étant le plus simple et le plus utilisé dans plusieurs travaux de recherche. On se propose dans les paragraphes suivants de décrire certains détails affiliés à ce modèle.

-Modèle scharifker-Hills

Dans la théorie développée par scharifker-Hills [25], il est possible de normaliser les courbes chronoampérométriques par rapport à une nucléation tridimensionnelle via des équations mathématiques très spécifiques. Il ressort de cette théorie que le mode de nucléation est décrit selon la vitesse de nucléation. A ce propos, deux cas peuvent se manifester :

- Si la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès l'application d'un saut de potentiel à l'électrode : on parle alors de nucléation instantanée.

- Si la vitesse de nucléation est faible, les nucléons (germes) se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite alors progressive

Par ailleurs, la surtension appliquée à l'électrode influe considérablement la vitesse de nucléation. En effet, plus la surtension croit, plus la vitesse de nucléation augmente.

Les équations mathématiques caractérisant le modèle (S-H) sont exprimées par les formules données ci-dessous.

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right]^2$$

Nucléation 3D instantanée

Eq. I.3

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right]^2$$

Nucléation 3D progressive

Eq. I.4

La figure I.4 illustre l'allure générale des courbes théoriques caractéristiques d'une nucléation tridimensionnelle développée par S-H.

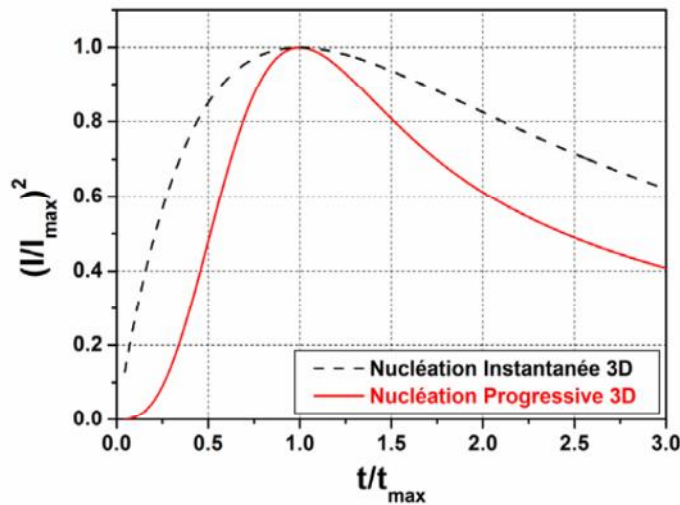


Figure I.4 Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle décrit par Scharifker et Hills

Pour pouvoir déterminer les paramètres cinétiques (coefficient de diffusion(D), nombre de nucléis (N_0)) régissant un processus de nucléation d'un dépôt, un traitement mathématique bien conçu pour chaque modèle est nécessaire. Ce traitement se fait à la base de certains paramètres et quelques approximations dont il faudra tenir compte pour simplifier certaines équations. On se limitera dans ce travail aux équations finales proposées pour les deux types de nucléation 3D (instantanée et progressive) pour évaluer les paramètres cinétiques caractéristiques du processus de nucléation du système ZnMn. Le tableau I.1 regroupe l'ensemble des équations permettant d'estimer les paramètres cinétiques lors d'une nucléation tridimensionnelle d'un dépôt sur un substrat donné [26].

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$t_{max} = \frac{1.2564}{N \pi k D}$	$t_{max} = \left(\frac{4.6733}{A N_{\infty} \pi k' D} \right)^{1/2}$
$i_{max} = 0.6382 z F C (k N)^{1/2}$	$i_{max} = 0.4615 z F D^{3/4} C (k' A N_{\infty})^{1/4}$
$i_{max}^2 t_{max} = 0.1629 (z F C)^2 D$	$i_{max}^2 t_{max} = 0.2598 (z F C)^2 D$
$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 (t/t_{max}) \right] \right\}^2$	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 (t/t_{max})^2 \right] \right\}^2$

Tableau I.1 Expressions de i_{max} et de t_{max} relatives aux nucléations instantanée et progressive

A titre complémentaire au modèle théorique décrit précédemment, il est également possible de compléter ou de confirmer le mode nucléation par l'utilisation de la technique microscopique sous ses différentes formes, en l'occurrence, le MEB et l'AFM. Dans notre cas, nous avons complété notre étude par une seule technique, qui est la microscopie électronique à balayage en raison d'indisponibilité des autres techniques au niveau de notre laboratoire.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique sur notre thème de recherche. On a essayé de mettre au point quelques généralités sur la corrosion et sur les revêtements anticorrosion utilisés jusqu'à à présent.

A travers ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base liées au processus d'électrodéposition. Nous avons également mis au point quelques aspects théoriques sur le processus de nucléation électrochimique et sur les différents modes les plus reconnus. Certains détails caractérisant la nucléation tridimensionnelle développée par S-H ont été également élucidés. Toutes ces données bibliographiques vont nous permettre sans aucun doute de mieux comprendre le processus de nucléation régissant l'électro cristallisation de notre système ZnMn.

I.7 Références bibliographiques

- [1] B. Grosgeat, p. colon, cours sur la corrosion (2010)
- [2] S. Derbal. Thèse Magister, Université de Sétif (2014)
- [3] H. Ferhat, Hamani, Mémoire DEUA, Université de Bejaia (2001)
- [4] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, physique. Refait, Surface & Coatings Technology 200(2005) 2137-2145
- [5] M. Bedir, D ; korkmaz, O.F. Bakkaloglu, M. Oztas, I. H. Karahan M. Yakup, Hacıbrahimoglu. Int. J. Electrochemical Science 10(2015) 4513
- [6] G.D. Wilcox, D.R.Gabe, Electrodeposited zinc alloy coatings, corrosion. Science, 35 (1993)1251-1258
- [7] N.Boshkov,S.Vitkova,K.Petrov,Metal Finishing 99(2001)56
- [8] N.Boshkov, Surface Coatings Technology.172 (2003)271
- [9] M. Sagiyama, T. Urakawa, T.Adaniya, T. Hara S.A.E .Technical paper number 860268 (1986) 107
- [10] M. Eyraud, A.Garnier,F. Mazon,J.Crousier, Plating. Surfac. Finish .1(1995) 63
- [11] N. Boshkov, S.Vitkova, K.Petrov, Corrosion Product of zinc –manganèse Coatings: part I investigations using microprobe analysis and X-ray diffraction, Metal. Finish, 99 (2001) 56-60
- [12] N. Boshkov, K.Petrov, S.Vitkova, corrosion products of zinc-manganese coatings part III: double-protective action of manganese, Metal. Finish 100 (2002)98-102
- [13] A.Rafiee, K.Raeissi and M.A.Golozar, Surface Engineering (2014)
- [14] N.Loukil, M.Feki, Applied Surface Science 410 (2017)
- [15] T.Ait Achène, Thèse de Magister. Université de Constantine
- [16] J. Bockris, B.E .Conway, Electrochim.Acta3(1961)340
- [17] B.Trémillon, 'électrochimie analytique et réaction en solution '(1993) ; Masson, Tome 2
- [18] B. Benfedda, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou (2011)

[19] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. physique chemical. 150A(1930)201

[20] T.Erdey-Gruz, Volmer, Z. Physique chemical.150A (1930)201

[21] T.Erdey-Gruz, Volmer, Z. physique chemical.157 A (1931)201

[22] A. Bewick, H.R. Thirsk, M. Fleischmann. Transactions of the Faraday Society, 58 (479) (1962) 2200

[23] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879

[24] L. Montar, mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas de Sétif (2009)

Chapitre II

Techniques et procédures expérimentales

Dans le cadre de ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées. Le présent chapitre mettra en évidence une description générale de chacune de ces techniques. Dans un premier temps, il sera question de décrire les différentes méthodes de mesures électrochimiques exploitées notamment la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. La composition chimique des bains d'électrolyse utilisés et les conditions expérimentales relatives aux différentes mesures seront également indiquées. Dans un second temps, on se propose de rappeler quelques généralités sur le mode de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

II.1 Techniques d'élaboration

II.1.2 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques

Comme toute technique d'analyse, l'électrodeposition requiert un dispositif expérimental bien précis et si possible optimisé pour réaliser des mesures fiables. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil électrique appelé potentiostat-galvanostat de type EG&G (Princeton Applied Research) modèle 273A, qui sert à imposer et à contrôler les variables électriques (potentiel, courant). La cellule d'électrochimie est connectée au potentiostat via un électromètre. L'acquisition des données se fait à l'aide du logiciel power suite qui permet de contrôler les données expérimentales selon le type de la mesure que l'on souhaite effectuer.

La figure II.1 illustre le dispositif de mesures électrochimique utilisé dans le cadre de ce travail.

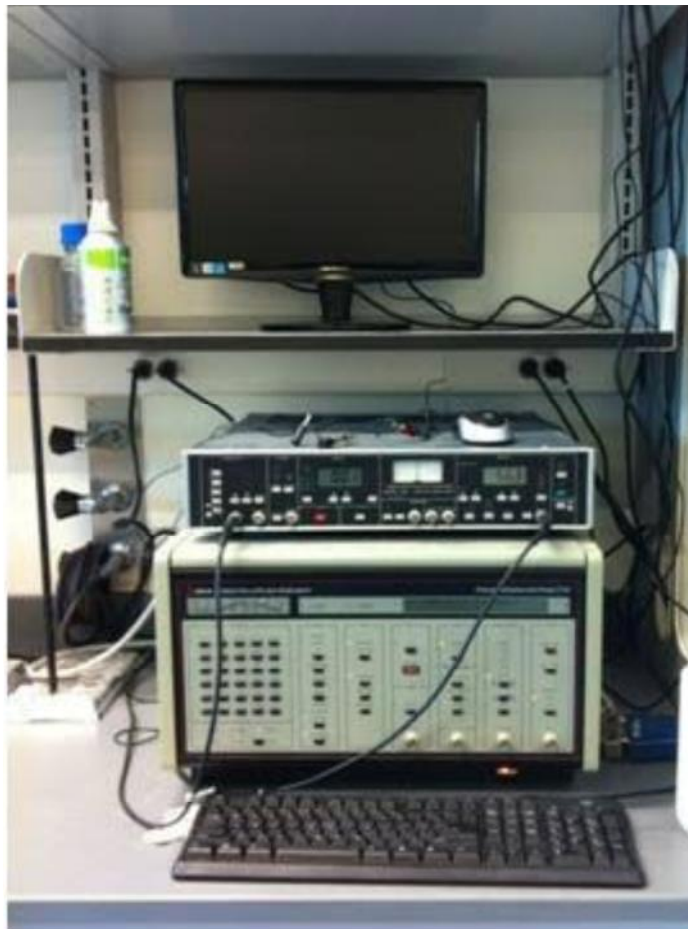


Figure II.1 Dispositif de mesures électrochimiques

II.1.2.1 Cellule d'électrolyse

Les différentes mesures électrochimiques effectuées dans le présent travail ont été réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. Cette cellule est un récipient en verre pyrex de volume suffisamment important pour pouvoir supposer que les concentrations des espèces mises en jeu ne varient pas au cours du processus d'électrodéposition. Elle est munie d'un couvercle à cinq orifices. Trois d'entre elles permettent l'insertion des électrodes (électrode de travail ; la référence et la contre électrode) tandis que les deux autres orifices sont réservées pour l'entrée et la sortie du gaz.

II.1.2.2 Les électrodes

a- Electrode de travail (ET)

C'est l'électrode sur laquelle s'effectue un processus électrochimique (réaction électrochimique ou réaction d'électrode). Dans le cas d'un processus d'électrodéposition, cette électrode joue le rôle d'une cathode sur laquelle se produit un échange d'électrons avec les espèces électro actives (réaction de réduction). Pour une réaction électrochimique donnée, le choix judicieux de l'électrode de travail est nécessaire. En effet, le matériau constituant ce type d'électrode doit répondre à un certain nombre de critères [1] mentionnés ci après :

- Avoir une faible surtension vis-à-vis de la réaction souhaitée et une forte surtension vis-à-vis des réactions parasites.
- Etre stable vis-à-vis des réactifs, des produits de la réaction et des intermédiaires qui apparaissent lors de l'électrolyse.
- Etre insensible à la corrosion électrochimique et un bon conducteur.
- Posséder une rigidité mécanique suffisante.

Dans le présent travail, les différentes mesures électrochimiques (chronampérométriques et voltampérométriques) ont été effectuées sur des substrats en cuivre sous forme de pastilles ayant une surface active de 0.5 cm^2

- **Préparation des surfaces de substrat**

D'une manière générale, un processus électrochimique dépend fortement de l'état de surface de l'électrode de travail. Ce dernier doit être propre, lisse, exempts d'irrégularité et relativement brillant. Pour réussir les manipulations électrochimiques, il est donc, primordial de contrôler, avant chaque mesure, l'état de surface de l'électrode de travail.

Au cours de ce travail, nos pastilles en cuivre ont subi plusieurs étapes de préparation. Tout d'abord, elles sont polies mécaniquement en utilisant du papier abrasif ayant différentes granulométries (1000, 2000). Puis, elles sont lustrées sur un feutre imprégné de pâte diamantée possédant des grains de différentes tailles (9 μm , 3 μm , 1 μm). Par la suite, elles sont lavées à l'eau distillée, ensuite dégraissées dans l'éthanol sous ultrasons et enfin séchées et essuyées. L'ensemble de ces étapes nous ont permis d'avoir des surfaces en cuivre de bonne qualité traduisant un aspect relativement miroir.

b- Electrode de référence (ER)

Une électrode de référence se caractérise par un potentiel constant quel que soient les conditions de mesures. Sur le plan pratique, on peut distinguer plusieurs électrodes de références. Dans la présente étude, nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS). Une telle électrode est caractérisée par la chaîne électrochimique symbolisée par : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{saturé}}$. Son potentiel d'équilibre mesuré par rapport à une électrode standard à hydrogène est de 0.242 V.

C- Electrode auxiliaire (contre électrode CE)

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une contre électrode en platine. Pour éviter toute réaction au niveau de cette électrode, on l'a placée dans une allonge contenant l'électrolyte support. Le positionnement d'une telle électrode doit être parallèle à l'électrode de travail pour avoir une meilleure répartition des lignes de courant.

II.1.2.3 Bain d'électrolyse

À la lumière des différents travaux traitant l'électrodéposition du système zinc-manganèse, on note que les bains sulfates et les bains chlorures sont les plus utilisés. [2,3]

Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec un bain entièrement chlorure. En effet, ce dernier est connu pour être simple d'utilisation.

La composition chimique des bains d'électrolyse que nous avons utilisés est résumée dans le tableau ci dessous :

ZnMn	Bain1		Bain 2	
	Sans additif	Avec additif	Sans additif	Avec additif
	4*10 ⁻³ M ZnCl ₂ 0.7M MnCl ₂ 3M NH ₄ Cl	0.1M Na(HCOO)	0.7M ZnCl ₂ 0.7M MnCl ₂ 3M NH ₄ Cl	Na (HCOO) 0.1M
Zn	4*10 ⁻³ M ZnCl ₂ 3M NH ₄ Cl	0.1M Na(HCOO)	0.7M ZnCl ₂ 3M NH ₄ Cl	Na (HCOO) 0.1M
Mn	0.7M MnCl ₂ 3M NH ₄ Cl	0.1M Na(HCOO)		

Tableau II.1 Composition des bains d'électrolyse pour l'étude électrochimique du système ZnMn, Zinc et manganèse

II.2 Méthodes d'analyse électrochimiques

Les différentes mesures électrochimiques présentées dans ce travail ont été menées en utilisant deux principales méthodes d'analyse électrochimiques, à savoir, la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Dans la séquence suivante, on se propose de faire une description succincte de chacune de ces deux méthodes.

II.2.1 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus exploitées pour caractériser qualitativement un processus électrochimique se produisant à l'interface électrode solution (réduction et oxydation). Grâce à cette technique, il est possible de distinguer les différentes étapes réactionnelles mises en jeu au cours d'un processus électrochimique quelconque. En effet, elle permet de fournir rapidement les informations concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons et les réactions chimiques secondaires [4,7]. A travers cette mesure,

on peut également faire une estimation du rendement de dépôt en faisant intégrer l'aire du pic anodique par rapport à l'aire du pic cathodique.

La voltampérométrie a été mise en œuvre par Randles en 1948 [8] suite aux expériences de Matheson et Nicholas [9]. Ensuite, Davis et Seaborn [10] ont développé la technique dont les principes ont été énoncés par Sevcik [11]. Kissinger et Heineman [5] définissent cette technique comme étant la mesure de courant (i) traversant une électrode de travail soumise à un balayage de potentiel (E).

Le principe de cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage linéaire aller-retour en potentiel avec une vitesse constante, ce qui permet d'enregistrer la courbe intensité-potentiel $i(E)$ sous forme d'un voltammogramme cyclique

II.2.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste à suivre l'évolution de courant en fonction du temps. Son principe de base consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel et enregistrer la réponse en courant qui évolue en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue est appelée « une transitoire courant/temps » ou bien « un chronoampérogramme ». Dans ce cas, la vitesse de la réaction électrochimique peut être contrôlée par l'analyse des tracés $i(t)$ enregistrés à différents potentiels.

L'intérêt principal de cette technique réside dans le cas où le processus s'accompagne de la formation d'une nouvelle phase (formation d'un dépôt métallique). Elle permet de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance électrochimique. Elle offre également la possibilité de préparer des films adhérents avec des épaisseurs contrôlées.

II.3 Techniques de caractérisation non électrochimiques

Etant donné que le travail expérimental présenté dans ce mémoire est purement électrochimique où une étude détaillée du processus de nucléation et d'électrocristallisation du système ZnMn a été menée en se basant sur le modèle proposé par Scharifker et Hills. Donc, en terme complémentaire à cette étude, nous avons été amenés à utiliser la microscopie électronique à balayage pour voir l'aspect morphologique des films ZnMn. Une telle analyse va nous permettre de confirmer le modèle de nucléation ainsi proposé. Les paragraphes suivants décrivent le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique très utilisée pour analyser de nombreux types de matériaux. Elle permet d'engager des informations sur la morphologie et la composition chimique du matériau analysé [12]. Son mode de fonctionnement consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successive avec un faisceau d'électron très fin. L'interaction du faisceau d'électron incident avec la matière provoque diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés ; rayon X. Ces particules sont analysées par différents détecteurs. L'exploration de l'analyse au MEB (choix du détecteur) va en dépendre des informations qu'on souhaite avoir sur l'échantillon [13].

Le MEB que nous avons utilisé dans notre travail est celui dont dispose le laboratoire LPCM, de marque : Philips ESEM XL30, à filament de tungstène équipé d'un système de microanalyse EDS.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le dispositif de mesures électrochimiques mis en œuvre pour étudier le système ZnMn et les différentes méthodes électrochimiques que nous avons été amenées à utiliser.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage a été également élucidé.

II.5 Références bibliographiques

- [1] A. Attour ; Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2007)
- [2] K.V. Gow, G. J. Hutton, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1997
- [3] S. Yoshimura, S. YShihara, T. Shirakashim, E. Sato, *Electrochimica Acta* 39 (4) (1994) 589
- [4] D. Correia Ledo, Mémoire de Maitrise, Université Québec, (2006)
- [5] P. T .Kissinger, W.R Heineman, *Journal of Chemistry* .Ed. 60 (9) (1983) 702
- [6] H.H Girault, P.P.U.R, (2001)
- [7] J.A. Bard, Faulkner R. L. Ed Masson Paris, 1983
- [8] J.E.B Randles. *Transaction of the Faraday Society*, 44 (1948). 327-338
- [9] Matheson L.A. Nichols N, *Tansactions of the Electrochemical Society*, 73 (1938).193-210
- [10] Davis H. H. Seaborn J. E . An improved Randles- type cathode-ray polarograph.*Electronic Engineering*, 25 (1953) 314-319
- [11] Sevcik A, C. Zechoslovak ; *Chem Comm*, 13 (1948) 349-377
- [12] P.J .Goodhew, J.Humphresand R.Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, third Edition, Taylor &Francis pub, (2000)
- [13] F. Yakoubi, S.Talbi, Mémoire de Master, Université de Bejaia (2013).

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

Ce chapitre sera consacré aux différents résultats issus de l'étude menée sur la nucléation du système ZnMn à partir d'un bain entièrement chlorure en présence et en absence de l'additif étudié. Dans la première partie, on s'intéressera à l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn tout en évoquant celle des deux éléments pris séparément. Par la suite, il sera question de présenter les résultats traduisant la nucléation du manganèse, du zinc et du système ZnMn tout en précisant le mode de nucléation et les paramètres cinétiques correspondants. Quant à la deuxième partie de ce chapitre, elle traitera en particulier les résultats de l'analyse morphologique appliquée sur les différents dépôts ainsi élaborés.

III.1 Introduction

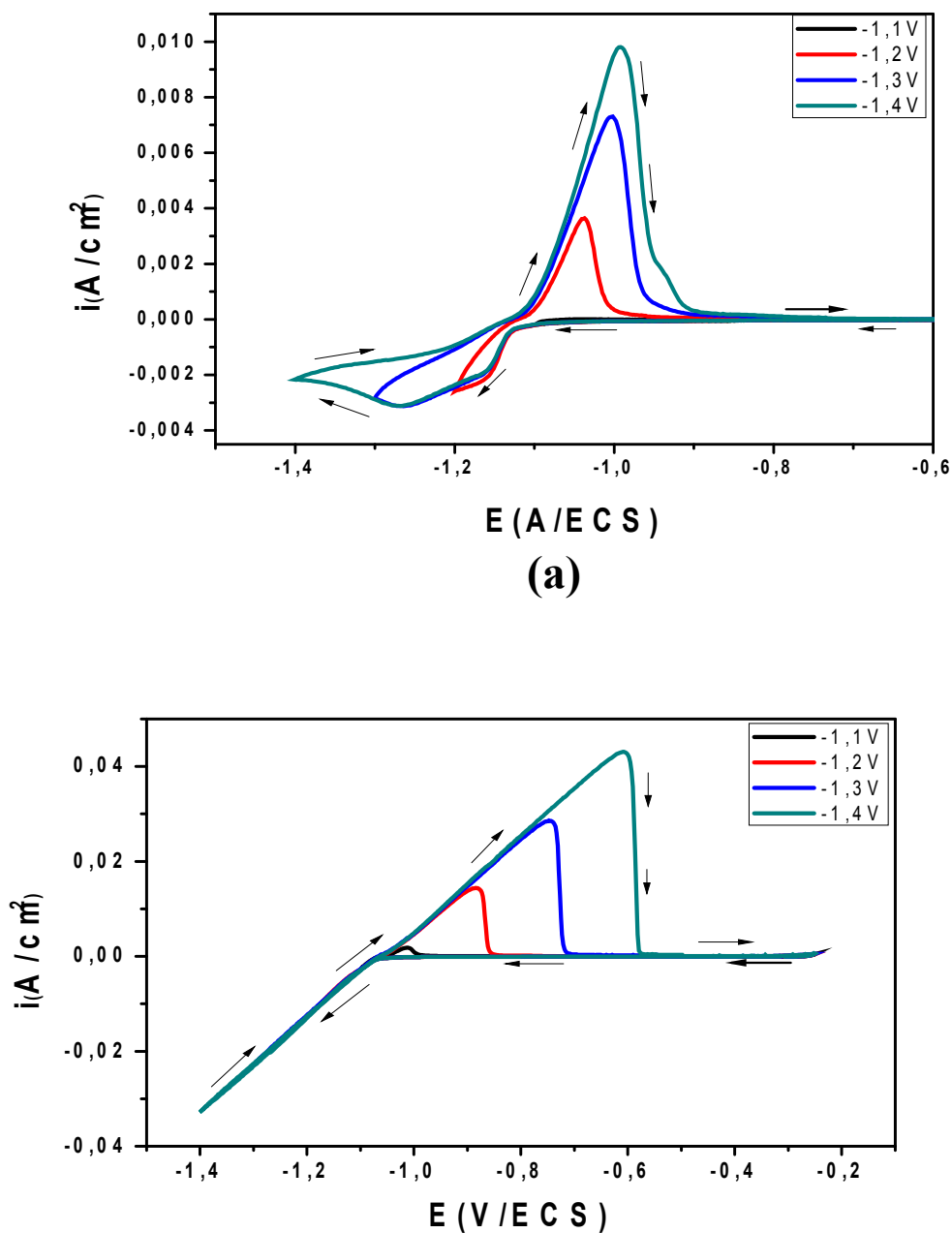
Dans les paragraphes suivants, on se propose d'étudier la croissance et la nucléation électrochimique du système ZnMn. Pour mener à bien une telle étude, il nous semble alors plausible d'effectuer au préalable une étude électrochimique de la cinétique du dépôt de chaque élément pris séparément puis celle du système complet ZnMn. Cette étape va nous permettre de cerner le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque métal ainsi que la gamme de potentiel traduisant la codéposition simultanée des deux éléments en question. Pour mieux comprendre le mécanisme de nucléation du système ZnMn, il sera également intéressant d'entreprendre tout d'abord la croissance électrochimique de chaque élément puis celle du système complet. Notons que cette étude a été effectuée dans deux bains notés bain 1 et bain 2, qui se différencient par la concentration en ions Zn^{2+} . Deux principaux paramètres ont été explorés (le potentiel appliqué et l'ajout d'un additif organique).

III.2 Etude en absence d'additif

III.2.1 Etude cinétique par voltammétrie cyclique

a. Etude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du zinc

La figure III.1 ci-dessous illustre les voltammogrammes relatifs à la réaction d'oxydoréduction du zinc obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels cathodiques et ce pour deux concentrations différentes en Zn^{2+} .



(b)

Figure III.1 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du zinc obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels cathodiques, $V_b = 20 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 4,5$, $[\text{additif}] = 0 \text{ M}$, (a) $[\text{Zn}^{2+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) $[\text{Zn}^{2+}] = 0,7 \text{ M}$

D'une manière générale, les voltammogrammes illustrés sur la figure III.1 révèlent des allures similaires. On note néanmoins certaines différences au niveau des densités de courant enregistrées en balayant dans les deux directions (anodique et cathodiques). Dans le cas, des mesures faites dans le bain 1 ayant une faible concentration en zinc (II), on enregistre de faibles densités de courant dans le domaine qui s'étend de -0,8 vers -1,12V/ECS, cette étape est attribuée à la réduction des ions H^+ . A partir de -1,13 V/ECS, la densité de courant témoigne une légère augmentation. Au fur et à mesure que le potentiel cathodique augmente, la densité de courant enregistrée évolue très faiblement. Dans de telles conditions, on peut dire que la densité de courant reste quasiment constante dans ce domaine de potentiels faisant apparaître un léger palier de diffusion. Une telle évolution est associée à la réduction des ions Zn^{2+} . Ceci est prévisible vu que cet élément est en faible concentration dans le bain, donc son appauvrissement à l'interface électrode /sol se traduit par un palier de diffusion. En ce qui concerne les voltammogrammes obtenus à partir du bain 2 qui est suffisamment concentré en Zn(II), on note un courant cathodique qui augmente rapidement à partir de -1,06 V/ECS dont l'intensité croît sensiblement lorsque le potentiel appliqué tend vers des valeurs très cathodiques. Cette étape caractérise la réduction des ions Zn^{2+} et celle des ions H^+ (évolution de l'hydrogène).

Dans la partie anodique des voltammogrammes (fig.III.1.a et fig.III.1.b), on fait apparaître un pic de dissolution très notable. L'apparition de ce dernier est signe d'un dépôt de zinc lors du balayage cathodique. Ce pic s'élargit et augmente d'intensité lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique. Notons que cette évolution est très prononcée dans le bain 2. Ceci est prévisible, vu que l'augmentation de la concentration en espèces Zn^{2+} dans le bain d'électrolyse favorise le processus de réduction de zinc en augmentant sensiblement sa vitesse de dépôt. Ce qui entraîne par conséquent une élévation considérable de la quantité déposée. Cette interprétation justifie bien l'évolution du pic de dissolution enregistré à partir d'un bain très concentré en ions Zn^{2+} (fig.III.1.b).

Pour mieux voir l'effet de la concentration en ions Zn^{2+} sur la cinétique de dépôt du zinc, nous avons superposé deux voltammogrammes relatifs au zinc obtenus à différentes concentrations en Zn(II) en appliquant le même potentiel ($E = -1,2$ V/ECS). Les réponses $i(t)$ ainsi enregistrées sont schématisées sur la figure III.2.

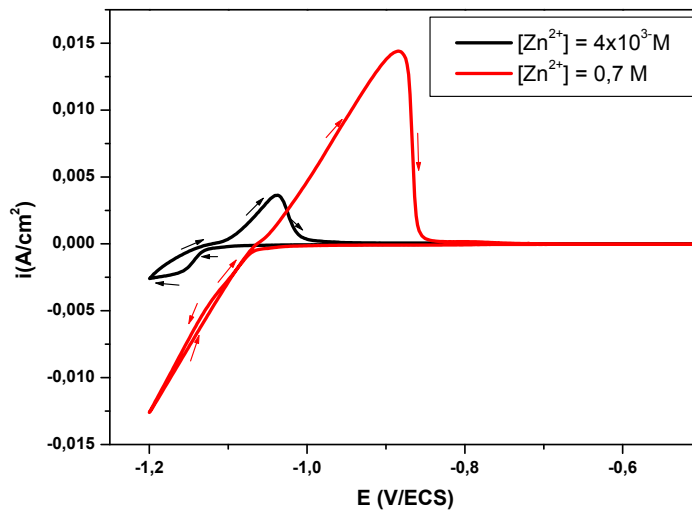


Figure III.2 Voltammogrammes relatifs à la réaction d'oxydoréduction du zinc obtenus sur une électrode en cuivre à deux concentrations en Zn(II), $E = -1,2$ V/ECS, $\text{pH} = 4.5$, $V_b = 20$ mV/s

Effectivement, les voltammogrammes montrés sur la figure III.2 mettent bien en évidence l'effet notable de la concentration sur le processus d'oxydoréduction du zinc. On note en effet, que le potentiel de réduction du zinc et celui de sa dissolution se décalent vers des potentiels anodiques lorsque la concentration en ions Zn^{2+} augmente dans le bain d'électrolyse. Cela indique que le processus de réduction du Zn (II) est accéléré à fortes concentrations. Un tel comportement peut être expliqué par la présence d'un excès en ions Zn^{2+} au voisinage immédiat de l'électrode, ce qui engendre un phénomène d'adsorption contribuant au retardement de la réaction d'évolution d'hydrogène. Par contre à faibles concentrations en ions Zn^{2+} , l'évolution d'hydrogène engendre un blocage partiel des sites actifs de réduction, ce qui a retardé la réaction de réduction du zinc (II).

On constate également que la densité de courant enregistrée en directions cathodique et anodique à forte concentration en Zn(II) est plus élevée par rapport à celle obtenue à faible concentration. Ainsi, sur les voltammogrammes enregistrés à partir du bain concentré en Zn(II), au balayage allé dans la partie cathodique on fait apparaître un croisement qui caractérise un processus de nucléation et de croissance. Cela indique que le processus d'électrodéposition du zinc est très favorisé à forte concentration.

b. Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse

Pour mettre en évidence le potentiel auquel démarrent le dépôt et la dissolution du manganèse, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du manganèse sur une électrode en cuivre à partir d'un bain contenant uniquement les sels de manganèse et l'électrolyte support. Notons que cette étude a été réalisée à différentes bornes cathodiques. Les différents voltammogrammes ainsi enregistrés sont regroupés dans la figure III.3 suivante.

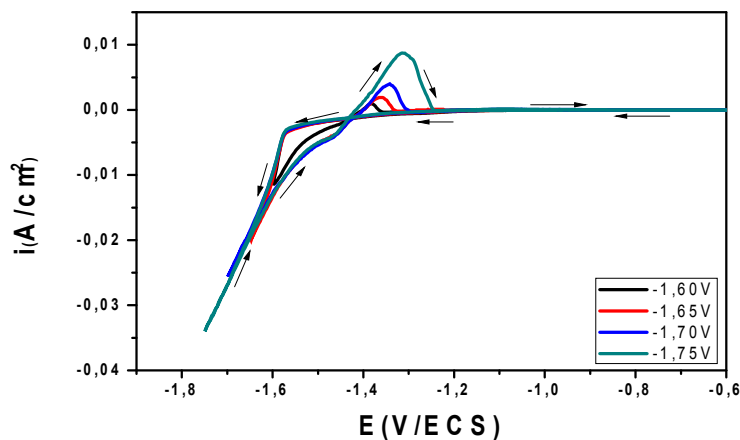


Figure III.3 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du manganèse obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels cathodiques, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\text{pH} = 4.5$, [additif] = 0M

En partant d'un potentiel d'abandon ($E_{\text{eq}} = -0.30\text{V/ECS}$) et allant vers des potentiels cathodiques, on enregistre de faibles densités de courant et ce jusqu'au potentiel de -1.4V/ECS . Cette étape est associée à la réaction de réduction des ions H^+ (l'évolution de l'hydrogène). À partir d'un potentiel de -1.5V/ECS , la densité de courant augmente rapidement dont la valeur croît significativement avec le potentiel de la borne cathodique. Une telle évolution est attribuée au processus de réduction des ions Mn^{2+} et des ions H^+ . Au balayage retour, dans la zone cathodique, on souligne l'apparition d'un croisement, ce qui caractérise la formation d'une nouvelle phase (croissance cristalline). Dans la partie anodique des voltammogrammes, on enregistre un pic de dissolution bien symétrique dont l'intensité augmente avec le potentiel imposé. L'apparition de ce pic est signe d'un dépôt de manganèse lors du balayage cathodique.

A travers cette séquence, il est clair que le manganèse se dépose à des potentiels suffisamment cathodiques par rapport au zinc. Ceci laisse à suggérer que le dépôt de manganèse s'accompagne d'un fort dégagement d'hydrogène. Il sera donc caractérisé par la présence d'hydroxydes et d'oxydes.

c. Etude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de système ZnMn

A travers la séquence précédente, nous avons pu déterminer le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque métal ainsi que leur potentiel de dissolution. Dans cette partie, nous allons étudier la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn par une analyse voltampérométrique sur une électrode en cuivre à partir d'un bain complet. Notons que cette étude est réalisée en utilisant les deux bains notés 1 et 2 sachant que le premier est moins concentré en Zn(II) tandis que le deuxième est très concentré en zinc (II). Les différentes courbes $i(E)$ ainsi obtenues sont illustrées sur la figure III.4 au verso.

Globalement, Les voltammogrammes du système ZnMn enregistrés à travers les deux bains 1 et 2 révèlent des allures différentes. En effet, les tracés $i(E)$ obtenus dans le bain 1 se caractérisent par deux pics de dissolution attestant le dépôt simultané des deux éléments en question lors du balayage cathodique. Dans ce cas, les densités de courant enregistrées sont moins importantes par rapport à celles enregistrées dans le bain 2. Le pic le plus intense, apparaît à $-1.4V/ECS$, il est attribué à la dissolution du manganèse. Le 2^{ème} pic est moins intense, il apparaît à partir de $-0.9V/ECS$, son intensité augmente légèrement lorsque le

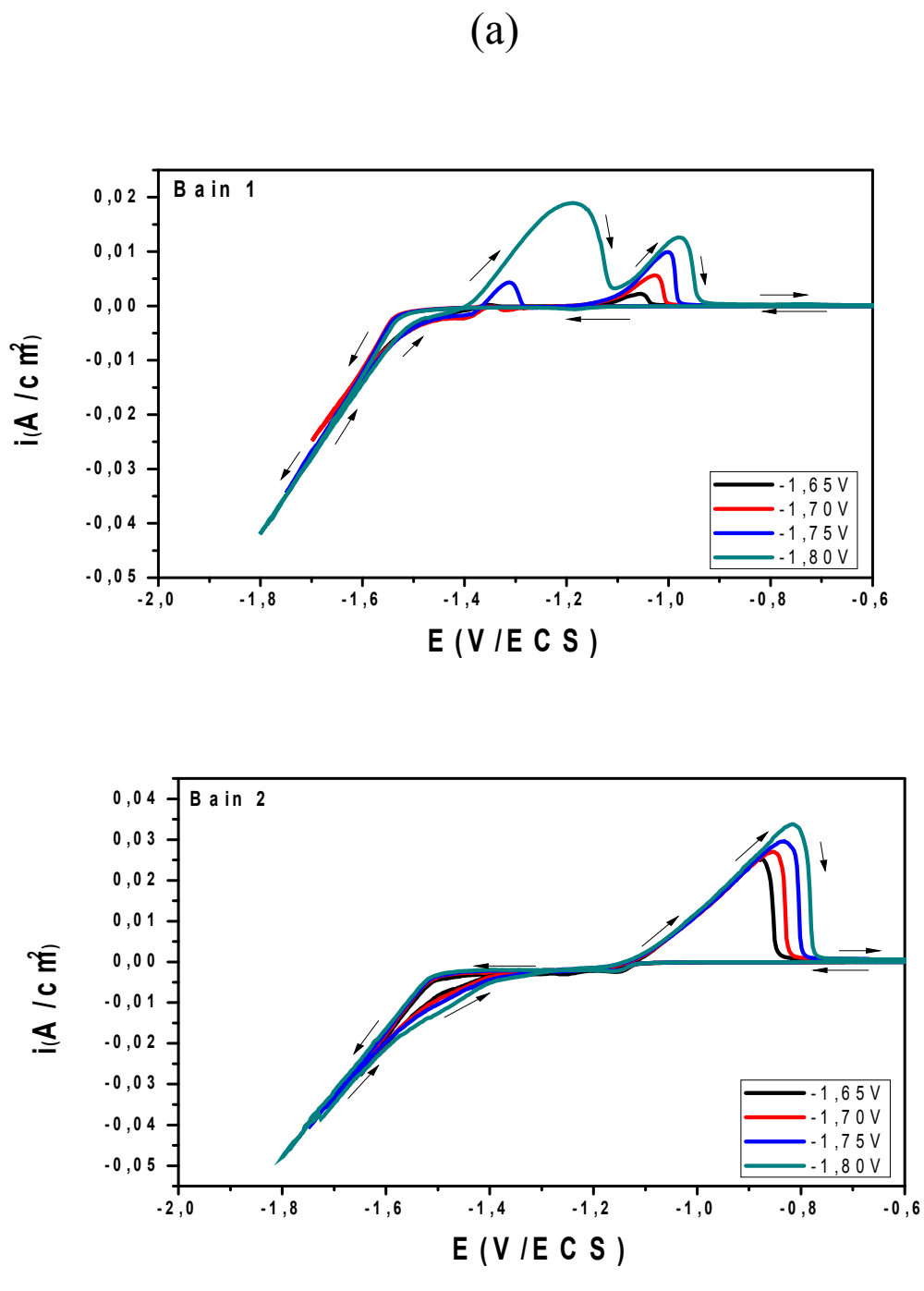


Figure III.4 Voltammogramme cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels, $V_b = 20 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 4.5$, $[\text{additif}] = 0 \text{ M}$, (a) $[\text{Zn}^{2+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) $[\text{Zn}^{2+}] = 0,7 \text{ M}$

potentiel croit. Ce pic caractérise la dissolution du zinc. La faible intensité de ce pic est liée à la faible concentration en ions Zn^{2+} dans le bain.

Les tracés $i(t)$ obtenus dans le bain 2 montrent qu'un seul pic de dissolution. Ce dernier s'élargit et augmente d'intensité avec l'augmentation du potentiel appliqué. L'absence de pic relatif au manganèse est liée au fait que le bain est suffisamment concentré en Zn^{2+} , et comme ce dernier est plus noble que le manganèse, donc cet élément se dépose préférentiellement à la cathode. Un tel effet provoque certainement une dissolution minoritaire du manganèse devant celle du zinc. Il est important de noter qu'au fur et à mesure le potentiel cathodique augmente, le pic de dissolution se décale vers des potentiels anodiques, ceci peut être attribué à l'incorporation du manganèse dans la matrice du zinc et également à l'augmentation de la quantité déposée. Une telle constatation a été largement évoquée dans la littérature [1].

Les voltammogrammes enregistrés à travers les deux bains mettent bien en évidence un croisement au niveau de la partie cathodique, qui est plus marqué dans le bain 2 comparativement au bain 1.

A la lumière de ces résultats, on peut dire que la concentration en ions métalliques dans le bain d'électrolyse et le potentiel de dépôt influent considérablement la composition en espèces zinc et manganèse dans le dépôt ainsi formé.

III.2.2. Etude transitoire par chronoampérométrie

a. Etude chronoampérométrique du dépôt de zinc

Dans le but de mettre au point le mode de nucléation du zinc, nous avons effectué une analyse chronoampérométrique sur une électrode en cuivre à partir d'un bain contenant uniquement les sels de zinc et l'électrolyte support. Notons que cette série de mesures a été effectuée aux premiers instants de dépôt à différents potentiels cathodiques en utilisant deux concentrations en $Zn(II)$. Les résultats ainsi obtenus sont mentionnés sur la figure III.5

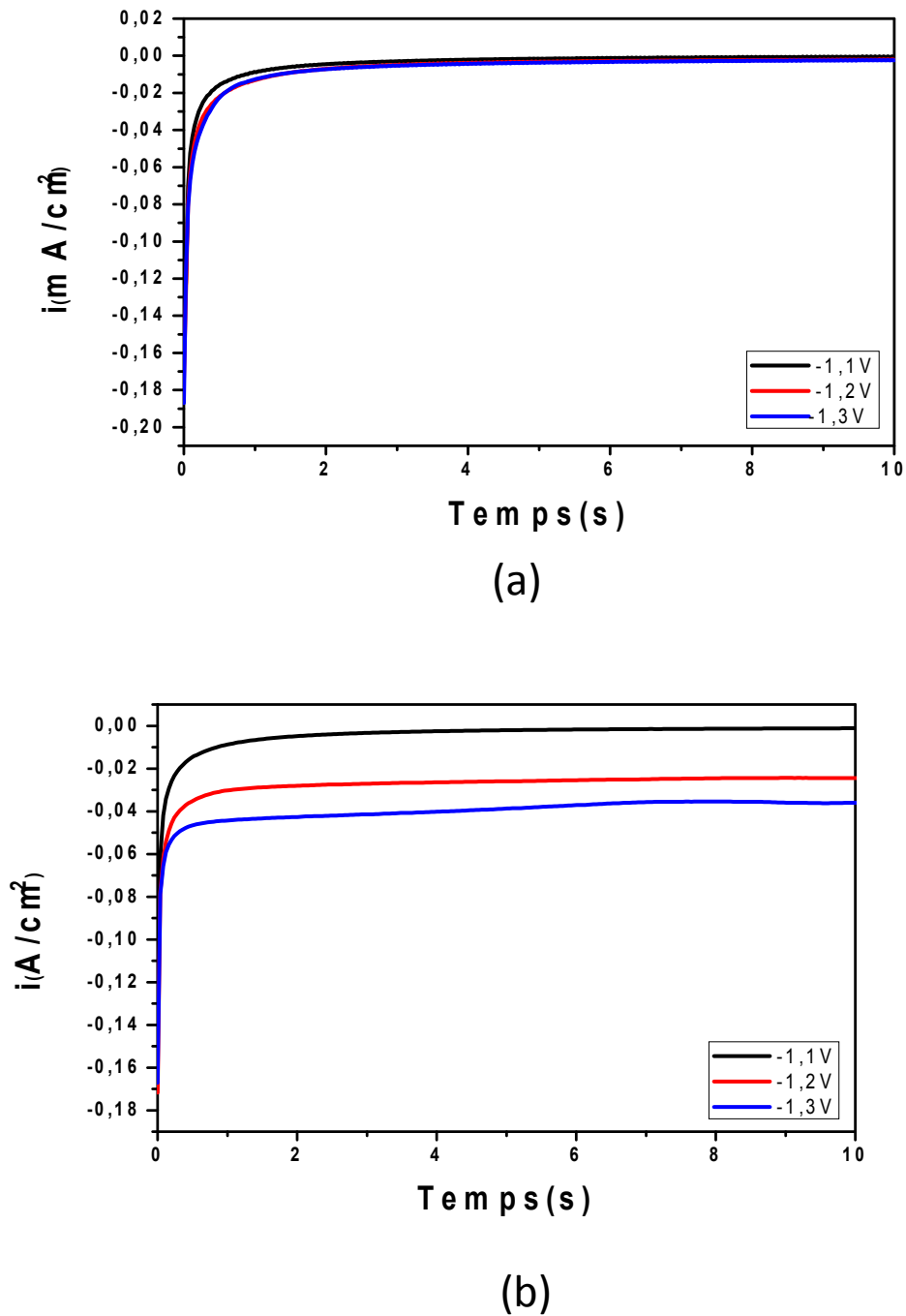


Figure III.5 Chronoampérométries relatives à l'électrodéposition du Zn obtenus sur une électrode en cuivre aux premiers instants de dépôt à différents potentiels cathodiques, [additif] = 0 M, (a) $[Zn^{2+}] = 4 \times 10^{-3} M$, (b) $[Zn^{2+}] = 0,7 M$

Les courbes $i(t)$ illustrées sur la figure III.5 révèlent des évolutions différentes en fonction de la concentration en Zn(II) utilisée. Dans le cas du bain moins concentré en Zn(II) (fig.III.5.a), la densité de courant enregistrée ne montre pas une variation significative avec le potentiel, cela veut dire que la vitesse de dépôt reste quasiment constante quel que soit le potentiel imposé. Un tel comportement est typique d'un processus s'effectuant en régime limite de diffusion. Etant donné, que le Zn (II) est en faible concentration dans le bain, donc son appauvrissement à l'interface se traduit par une vitesse maximale de diffusion. Ces résultats confirment bien nos constatations évoquées à travers l'analyse voltampéromérique du zinc (fig.III.1.a).

Si on regarde maintenant les courbes $i(t)$ enregistrées à partir d'une solution concentrée en Zn (II), on note que la densité de courant augmente lorsque le potentiel cathodique croît. Dans ces conditions, on peut dire que la vitesse de dépôt du zinc augmente quand le potentiel imposé est de plus en plus cathodique.

Pour le processus d'électrocristallisation, on note qu'aucun pic de nucléation n'a été enregistré sur les courbes $i(t)$. A cet effet, la nucléation et la croissance électrochimique du zinc ne peut pas se faire dans nos conditions expérimentales. C'est pour cette raison que nous n'avons pas normalisé les chronos sous formes d'équations adimensionnelles de Scharifker et Hills.

b. Etude transitoire des dépôts de manganèse

b.1 Analyse chronoampérométrique

La figure III.6 ci-dessous représente les réponses $i(t)$ obtenues sur une électrode en cuivre à partir d'un bain de manganèse en appliquant différents potentiels cathodiques. Il est important de mentionner que ces mesures chronampérométriques ont été réalisées aux premiers instants de dépôt ($t = 40$ s).

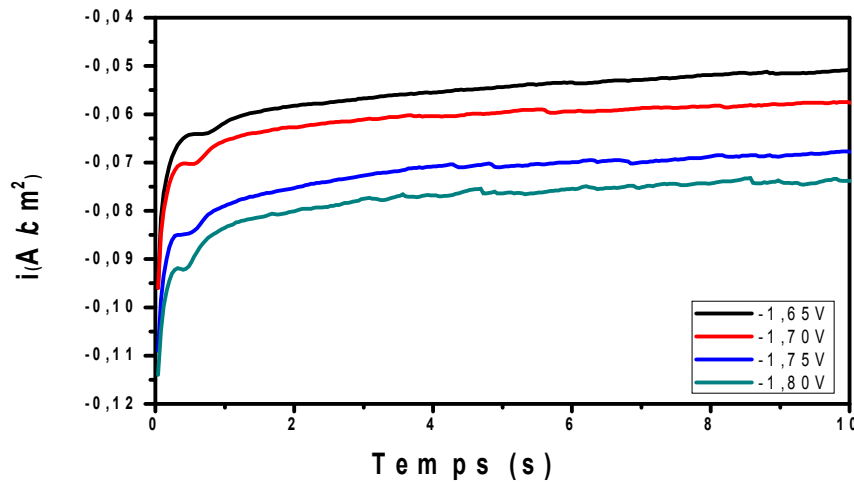


Figure III.6 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du manganèse obtenus sur une électrode en cuivre aux premiers instants de dépôt à différents potentiels, pH = 4.5, $[Mn^{2+}] = 0,7 M$

Les transitoires de courants (figure III.6) obtenus à différents potentiels révèlent pratiquement la même allure. Cependant, on note que la densité de courant enregistrée devient de plus en plus importante lorsque le potentiel est très cathodique. Cela signifie que la vitesse du processus de réduction (dépôt de Mn et évolution de l'hydrogène) augmente lorsque le potentiel imposé croît en direction cathodique.

Les différents chronoampérogrammes ainsi enregistrés révèlent une diminution brutale de la densité de courant dans la région ($t < t_{max}$), ce qui caractérise la décharge de la double couche et l'apparition de quelques germes de manganèse. Cette étape est suivie d'une légère augmentation de la densité de courant jusqu'au maximum i_{max} . Ce qui caractérise la croissance des germes et une augmentation probable de la surface active au niveau de l'électrode. Par la suite, on observe une légère décroissance de la densité de courant suivie par une stabilisation au cours du temps. Il est important de noter que la valeur de i_{max} croît lorsque le potentiel tend vers des valeurs très cathodiques. Ce qui atteste la croissance électrochimique du manganèse

b.2 Nucléation et croissance des dépôts de manganèse

En vue de déterminer le mode de nucléation et de croissance des dépôts de manganèse, nous avons comparé les courbes $i(t)$ précédentes au modèle théorique de nucléation 3D développé par ScharifKer et Hills[2]. Les transitoires de courant ainsi normalisés sont reportés sur la figure III.7.

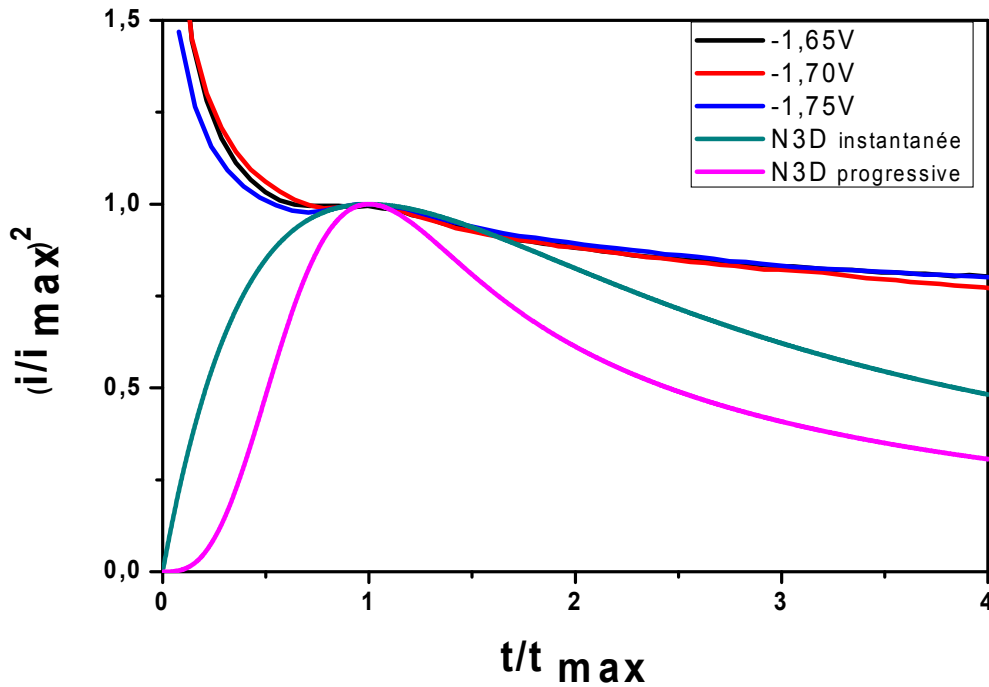


Figure III.7 Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) lors de L'électrodéposition du manganèse sur une électrode en cuivre à différents potentiels appliqués

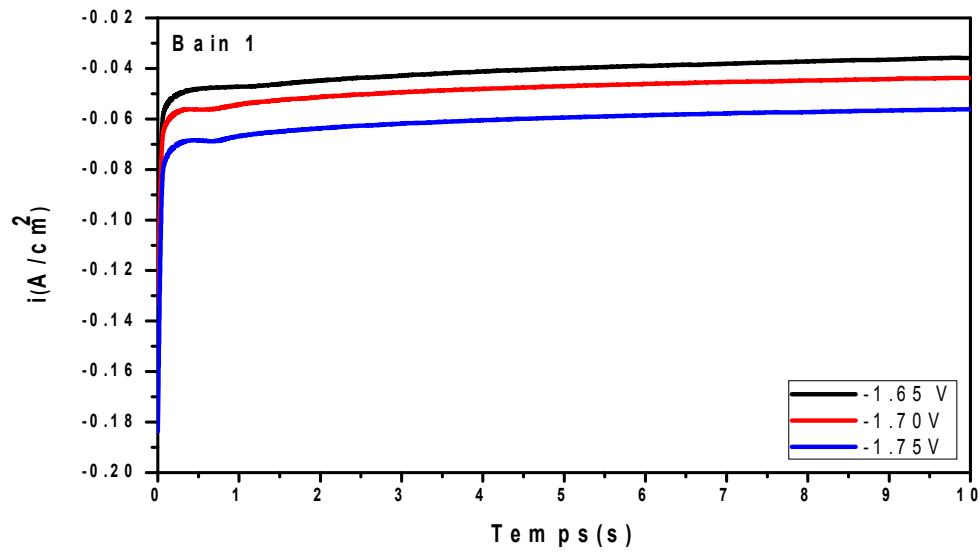
On peut noter sur la figure III.7 que les courbes expérimentales convergent beaucoup plus vers le mode de nucléation 3D instantanée et ce quel que soit le potentiel imposé. Le décalage observé dans les deux zones ($t < t_{\max}$) et ($t > t_{\max}$) peut être attribué à l'évolution d'hydrogène qui contribue à l'occupation des sites actifs de réduction sur la surface de l'électrode. Un tel phénomène peut causer certainement une modification du pH interfacial, qui à son tour peut entraîner la formation d'hydroxydes et d'oxydes. Ces derniers affectent considérablement le processus de nucléation. De plus, on constate que ce décalage est très prononcé à fort potentiel cathodique, ce comportement est lié au fait que la réduction des protons s'intensifie dans cette gamme de potentiel. Un tel comportement a été largement évoqué dans la littérature [3-6].

C. Etude transitoire des dépôts ZnMn

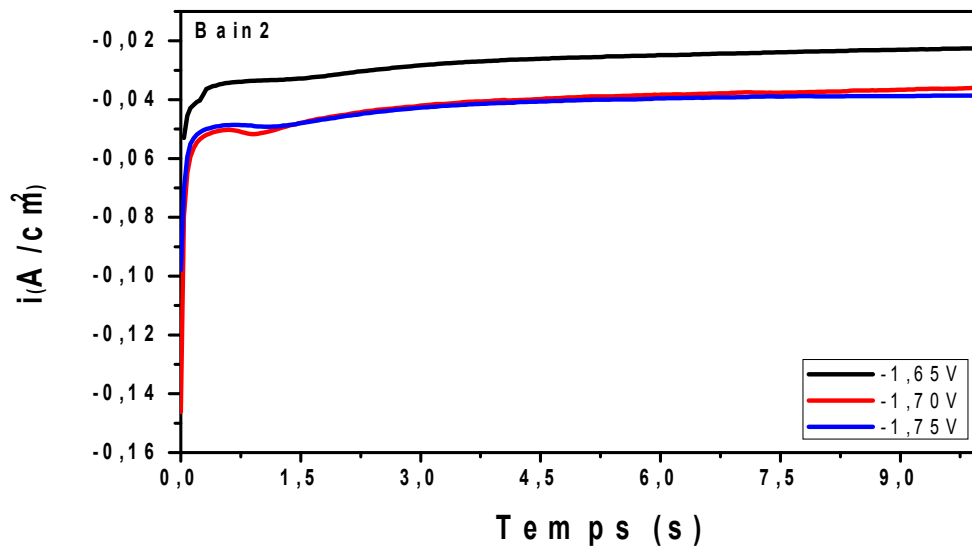
c.1 Analyse chronoampérométrique

Les chronoampérogrammes caractéristiques de dépôt du système ZnMn réalisés sur une électrode en cuivre dans chacun des deux bains 1 et 2 et à différents potentiels cathodiques sont regroupés dans la figure III.8 ci-dessous.

D'une manière générale, les densités de courants enregistrées à travers les deux bains révèlent les mêmes tendances. Autrement dit, la densité de courant du dépôt augmente lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique. Une telle évolution peut induire une élévation considérable de la quantité en alliage déposé. Il est important de souligner que la densité de courant enregistrée à travers le bain 1 (moins concentré en Zn^{2+}) est un peu plus élevée par rapport à celle observée dans le bain 2. Cette diminution en densité de courant observée dans le bain 2 peut être associée à la diminution du courant additionnel de la réduction des protons au cours du dépôt. En effet, dans le bain 2, le zinc (II) est suffisamment concentré, donc il se trouve en excès à l'interface électrode/solution et vu qu'il est aussi plus noble que le manganèse, donc il se réduit majoritairement à la surface de l'électrode. Donc, c'est pour cette raison, que la réduction du manganèse et du proton sont ralenties dans le bain 2. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'analyse voltampérométrique discutés précédemment (fig.III.4).



(a)



(b)

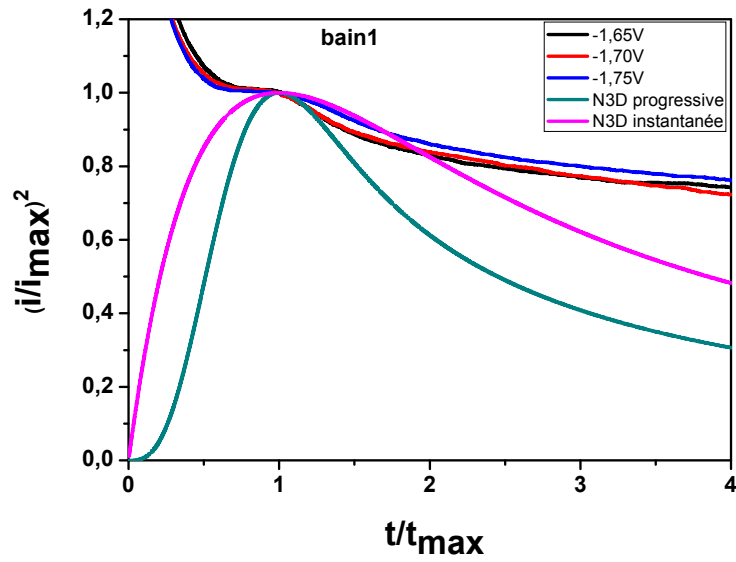
Figure III.8 Chronoampérométries relatives à l'électrodéposition du système ZnMn obtenues sur une électrode en cuivre aux premiers instants de dépôt à différents potentiels, $\text{pH} = 4,5$, [additif] = 0 M, (a) bain 1, (b) bain 2

Si on examine à présent les courbes $i(t)$ obtenues à travers les deux bains 1 et 2 et à différents potentiels, on constate qu'elles se caractérisent par une allure pratiquement identique. Dans ce cas, la densité de courant décroît rapidement pendant un temps très court, ce qui correspond à la décharge de la double couche et également à la formation des premiers germes de ZnMn. Puis elle augmente jusqu'à atteindre le i_{\max} où on assiste à la croissance des germes. Par la suite, la densité de courant diminue légèrement et finir par se stabiliser très rapidement. Cette étape caractérise un processus de diffusion linéaire décrit par l'équation de Cottrell mentionnée dans le chapitre I. Au fur et à mesure que le potentiel croît cathodiquement, on note une augmentation de i_{\max} et une diminution de t_{\max} . Une telle évolution est typique d'une formation d'une nouvelle phase par nucléation et croissance sous un contrôle diffusionnel. Ce qui laisse à suggérer que le potentiel augmente le nombre de sites actifs ou contribue à l'accroissement des germes déjà formés. A priori d'après ces résultats, on peut dire que la croissance d'un dépôt est très favorisée à fort potentiel cathodique.

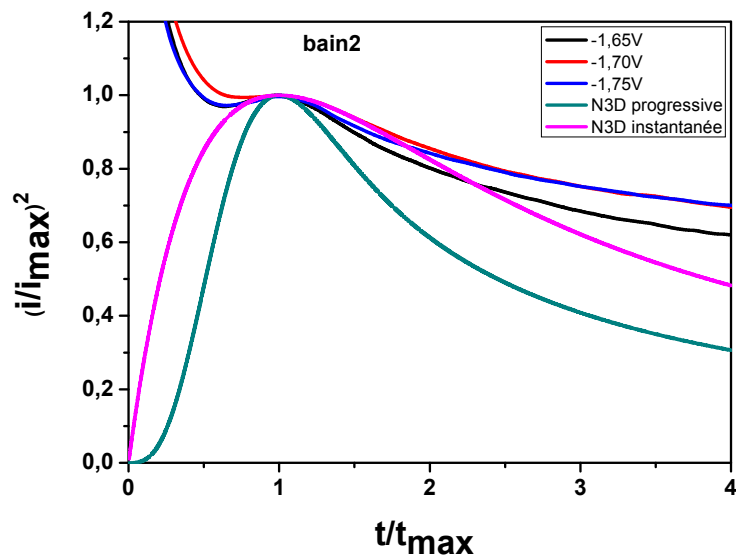
c.2. Nucléation et croissance des dépôts du système ZnMn

Afin de prédire le mode de nucléation du système ZnMn, nous avons normalisé les courbes $i(t)$ précédentes par rapport à i_{\max} et t_{\max} selon le modèle de nucléation 3D proposé par Scharifker et Hills. Les courbes ainsi obtenues sont montrées sur la figure III.9.

La figure III.9 illustre les courbes expérimentales normalisées en utilisant (i/i_{\max}) et (t/t_{\max}) comparées au modèle théorique tridimensionnelle de nucléation et de croissance



(a)



(b)

Figure III.9 Transitoires du courant normalisées $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) lors de L'électrodéposition du système ZnMn sur une électrode en cuivre à différents potentiels appliqués, pH = 4.5

Electrochimique établi par ScharifKer et Hills. Dans ce modèle, deux types de nucléation peuvent être impliqués, il s'agit de la nucléation instantanées et progressive.

D'une manière générale on voit que quel que soit le potentiel envisagé pour l'électrodéposition du système ZnMn, les courbes expérimentales convergent vers le modèle de nucléation 3D instantanée. Donc, à la lumière de ces résultats, on peut dire que l'électrodéposition du système ZnMn est gouverné par une nucléation tridimensionnelle instantanée. Dans ces conditions, on peut dire que la surface de cuivre est totalement activée dès les premiers instants de dépôt. Autrement dit, le nombre de nucléis reste pratiquement constant durant le processus d'électrodéposition. A cet effet, tous les nucléis ainsi formés possèdent la même taille et également le même âge. De plus, il est important de souligner que le processus de nucléation du système ZnMn est très favorisé dans le bain 2 vu que l'écart entre les courbes expérimentales et celles théorique est très important dans le cas des mesures effectuées dans le bain 1. Cela confirme encore que la réduction des protons est ralentie dans le bain 2, ce qui a favorisé le processus de nucléation du système ZnMn dans ce bain concentré en zinc(II). Un tel comportement a été bien mis en évidence sur la figure III.10 ci-dessous.

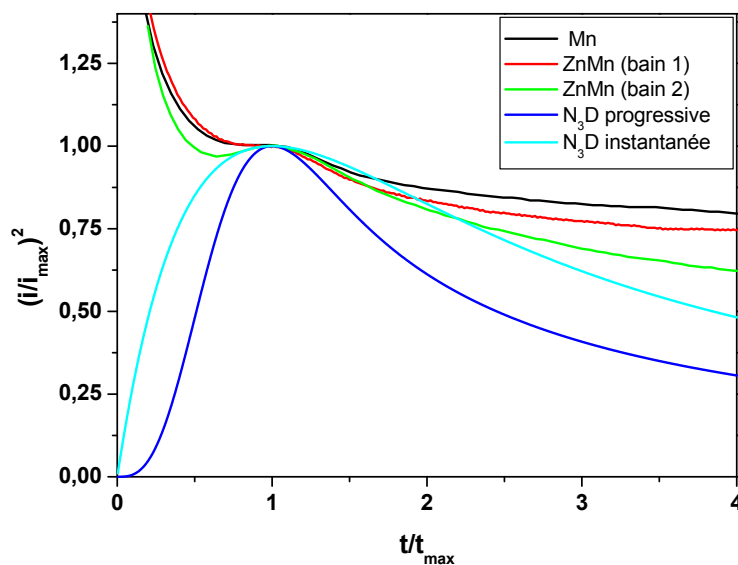


Figure III.10 Transitoires du courant normalisées $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) lors de l'électrodéposition du Mn et du système ZnMn sur une électrode en cuivre, $E = -1,65$ V/ECS, $\text{pH} =$

4.5

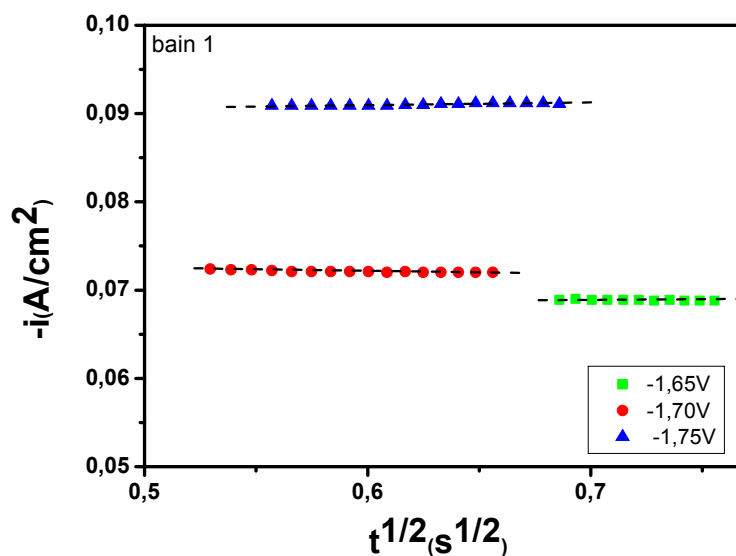
D'après les résultats récapitulés sur la figure III.10, il ressort que l'augmentation de la concentration en zinc (II) dans le bain a permis de ralentir la réaction d'évolution d'hydrogène en favorisant d'avantage le processus de nucléation et de croissance des films de ZnMn.

Pour confirmer encore de mode de nucléation du système ZnMn proposé précédemment, nous avons eu recours au tracé de i en fonction de $t^{1/2}$ au niveau de la première portion des courbes transitoires obtenues à travers les deux bains 1 et 2 (Fig.III.11)

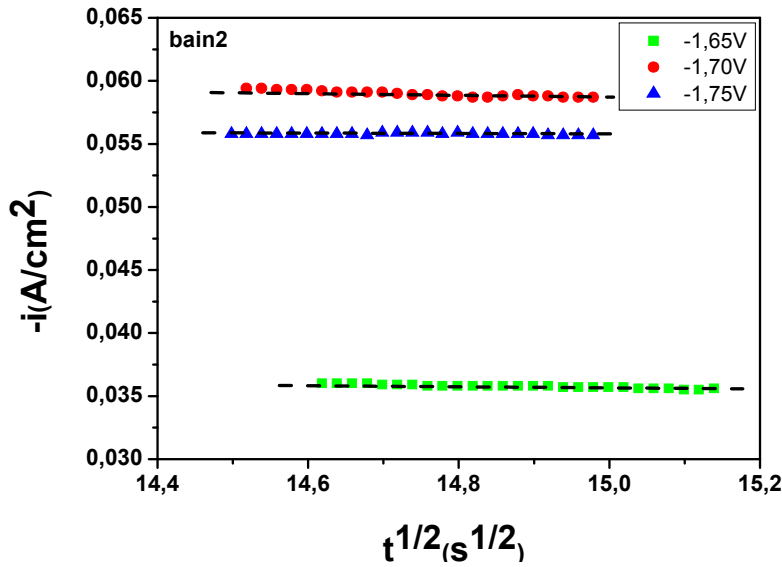
D'après les représentations graphiques montrées sur la figure III.11, on constate un bon degré de linéarité entre i et $t^{1/2}$, ce qui confirme que l'électrocristallisation du système ZnMn est régie par un processus de nucléation instantané

III.3 Etude en présence d'additif (formiate de sodium)

Sur le plan bibliographique, il ressort que les bains d'électrolyse les plus utilisés pour l'électrodéposition du système ZnMn contiennent impérativement des additifs dont le rôle est très déterminant. Ces espèces, selon leur nature, elles contribuent dans certains cas à l'amélioration considérable de certaines propriétés caractéristiques du dépôt, comme, dans d'autres cas, elles peuvent jouer le rôle d'un complexant en rendant la codéposition complexe de certains métaux plus faisable. C'est dans ce contexte, qu'on se propose, dans cette deuxième partie du travail, d'examiner l'effet du formiate de sodium sur le processus de nucléation du système ZnMn aux premiers instants de dépôt. Cette étude a été



(a)



(b)

Figure III.11 Tracé du courant en fonction de $t^{1/2}$ pour le système ZnMn pour différents potentiels en absence d'additif.

Réalisée dans les deux bains 1 et 2 en faisant varier le potentiel de la borne cathodique. La concentration en additif (formiate de sodium) est fixée à 0,1 M.

III.3.1 Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn

La figure III.12 ci-dessous schématise les voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus sur une électrode en cuivre à partir des deux bains en absence d'additif (fig.III.11 a et c) et en présence d'additif (fig.III.12.b et d) respectivement. Notons que ces mesures ont été réalisées à différents potentiels cathodiques.

Globalement, les voltammogrammes présentés sur la figure III.12, obtenus en présence de l'additif (formiate de sodium), révèlent la même allure et le même comportement comparativement à ceux réalisés en son absence. On note, en revanche que la densité de

Figure III.12 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\text{pH} = 4,5$ en absence et en présence d'additif, (a, c) bain 1 et 2 sans additif, (b, d) bain 1 et 2 avec additif respectivement.

courant enregistrée en directions cathodique et anodique témoigne une légère modification en présence du formiate de sodium. Un tel comportement est bien traduit dans la partie anodique des voltammogrammes par une légère élévation de l'intensité du pic de dissolution, du zinc et une nette diminution de celle relative au pic de manganèse. Cela indique bien que l'additif affecte le processus d'électrodéposition du système ZnMn.

Pour mieux voir l'effet du formiate de sodium lors de l'électrodéposition du système ZnMn, nous avons porté sur la figure III.13 ci-dessous les voltammogrammes obtenus dans les deux bains, en présence et en absence de l'additif à un potentiel de $-1,8$ V/ECS .

L'effet du formiate de sodium sur le processus d'électrodéposition du système ZnMn est bien mis en évidence à travers les voltammogrammes illustrés sur la figure III.13 précédente. On note que la présence de cet additif dans les deux bains affirme le même comportement. En effet, dans la partie cathodique des voltammogrammes, on assiste à une légère augmentation de la densité de courant. En direction anodique, on souligne une légère augmentation du pic de zinc et une diminution de celui du manganèse. Une telle constatation suggère, qu'en présence de l'additif, le dépôt de zinc est favorisé tandis que celui du manganèse est partiellement inhibé. Ce qui se confirme à travers les tracés voltampérométriques par un léger décalage du potentiel d'oxydoréduction du système ZnMn lorsque le formiate de sodium est présent dans chacun des deux bains exploités. Notons que ce décalage de potentiel est plus marqué dans le bain 2 comparativement au bain1. Toutes ces notations peuvent être liées principalement au phénomène d'adsorption.

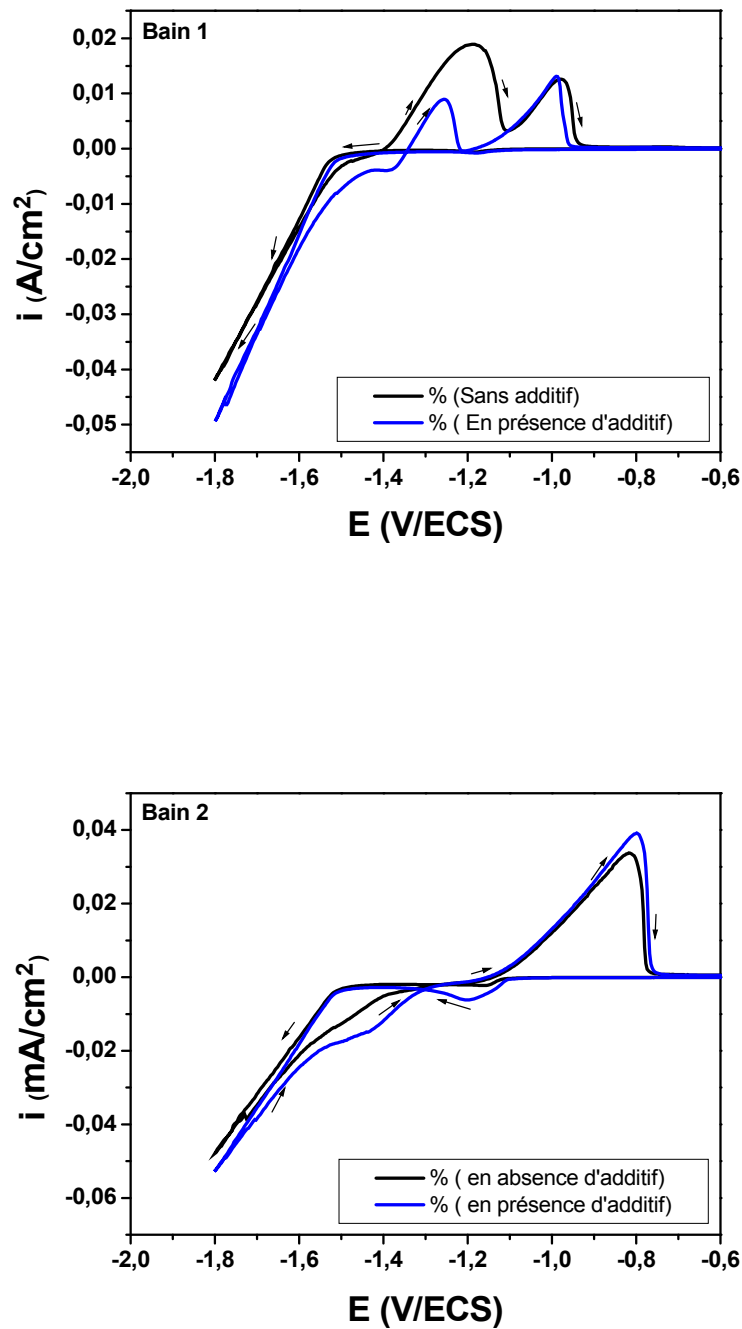


Figure III.13 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus sur une électrode en cuivre en absence et présence du formiate de sodium, $E = -1,8$ V, $V_b = 20$ mV/s, pH = 4,5, (a) bain 1, (b) bain 2

III.3.2 Analyse chronoampérométrique des dépôts ZnMn

Pour mettre en évidence l'effet du formiate de sodium sur le processus de nucléation et d'électrocrystallisation du système ZnMn, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques sur une électrode en cuivre en utilisant les deux bains discutés précédemment. Notons que ces mesures ont été réalisées à différents potentiels cathodiques en présence du formiate de sodium à une concentration de 0,1 M. L'ensemble des courbes $i(t)$ ainsi enregistrées sont regroupées sur la figure III.14

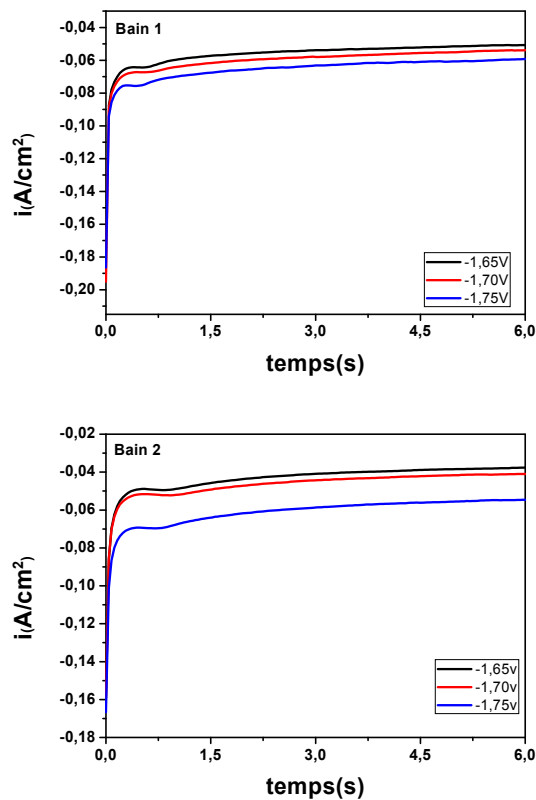


Figure III.14 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du système Zn Mn obtenus sur une électrode en cuivre, en présence de l'additif et à différents potentiels, pH = 4,5

Les tracés de la figure III.14 révèlent la même allure générale et le même comportement et ce pour les deux bains utilisés. En effet, la densité de courant subit une légère augmentation lorsque le potentiel croît cathodiquement. Ce qui indique une élévation de la vitesse de croissance du système ZnMn sur un substrat en cuivre. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature [5].

De plus, il est clair que les densités de courant enregistrées en présence de l'additif sont inférieures à celles obtenues en son absence (fig.III.14). Cela indique bien la présence d'un phénomène d'adsorption. Ce dernier perturbe le processus de nucléation du système en question soit par blocage des sites actifs de réduction, soit par dispersion des ions Zn^{2+} et Mn^{2+} au niveau de la surface d'électrode.

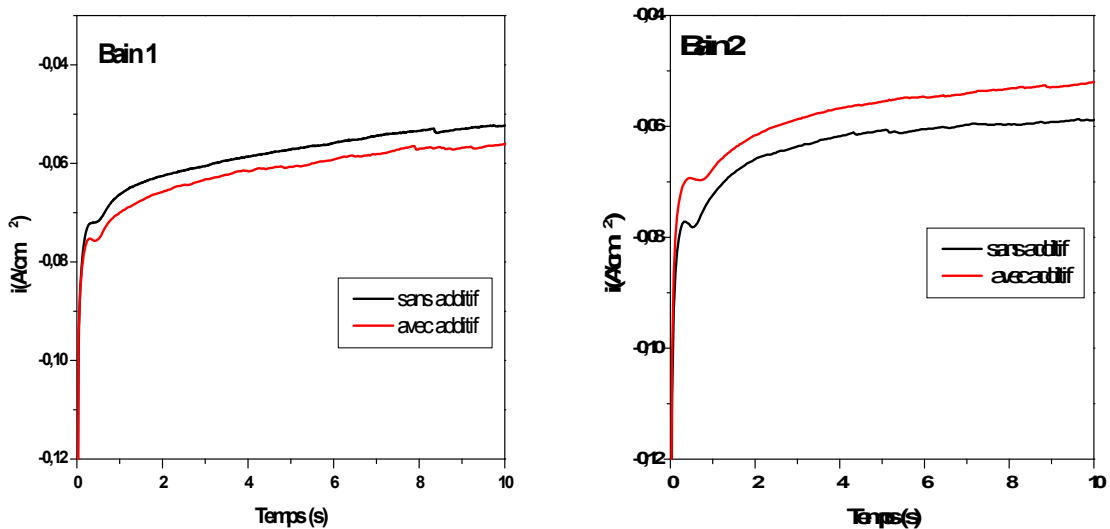


Figure III.14 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du système Zn Mn obtenus sur une électrode en cuivre à partir des deux bains, en présence et en absence de l'additif,

$$E = -1,75V/ECS, pH = 4,5$$

III.3.3 Nucléation et croissance des dépôts ZnMn en présence de l'additif

Afin de mettre au point le type de nucléation régissant l'électrodéposition du système ZnMn en présence d'additif, il est indispensable de représenter les courbes transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle en se basant sur les équations traduisant le modèle décrit par Scharifker et Hills[2]. La figure III.15 illustre les transitoires normalisées des courbes expérimentales obtenues lors de l'électrodéposition du système ZnMn à partir des deux bains, à différents potentiels et en présence de l'additif étudié.

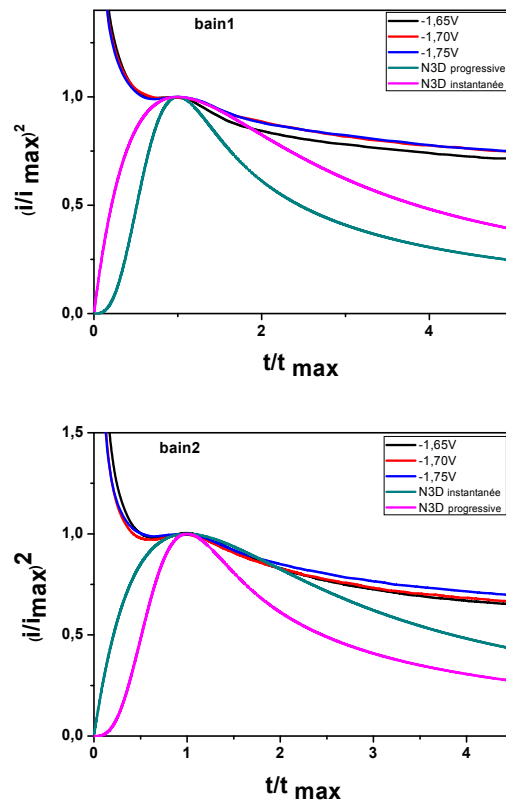


Figure III.15 Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) lors de l'électrodéposition du système ZnMn sur une électrode en cuivre à différents potentiels appliqués et en présence d'additif, pH = 4.5

A la lumière des tracés présentés sur la figure III.15, il est clair que le processus de nucléation du système ZnMn suit le mode instantané et cela pour les deux bains utilisés en présence du formiate de sodium. On note néanmoins que les courbes expérimentales obtenues dans le bain2 se convergent fortement vers la courbe théorique de type instantané comparativement à

celles enregistrées dans le bain 1 où on assiste au large décalage entre les courbes expérimentales et celles théoriques. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que la présence du Zn(II) en forte concentration dans le bain favorise d'avantage le processus de nucléation et de croissance des couches minces de ZnMn. l'écart observé entre les courbes théoriques et expérimentales dans les zones ($t < t_{\max}$ et $t > t_{\max}$) est la conséquence de l'évolution de l'hydrogène qui s'intensifie à faibles concentrations en Zn(II).

Afin d'illustrer de près l'effet de l'additif sur la nucléation du système ZnMn aux premiers instants de dépôt, il est nécessaire de superposer les transitoires normalisées obtenues, à travers les deux bains, en présence et en absence d'additif en appliquant le même potentiel. Nous présentons à titre d'exemples celles réalisées à $-1,75$ V/ECS (fig.III.16)

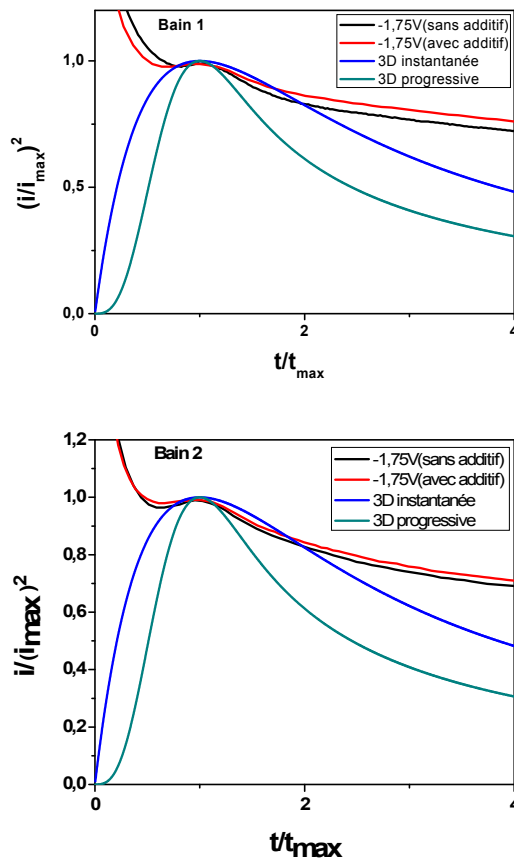


Figure III.16 Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) lors de l'électrodéposition du système ZnMn sur une électrode en cuivre en présence et en absence de l'additif à $E = -1,75$ V/ECS, pH = 4, (a) bain 1, (b) bain 2

Le léger décalage observé entre les courbes expérimentales (fig.III.16) obtenues en présence et en absence d'additif est signe de la présence du phénomène d'adsorption tel qu'il a été évoqué précédemment à travers les analyses voltampérométriques et chronoampérométriques.

Par ailleurs, le tracé de i en fonction de $t^{1/2}$ de la figure III.17, nous révèle un bon degré de linéarité entre ces deux derniers. Ce qui confirme que la nucléation du système ZnMn est instantanée aux premiers instants du dépôt.

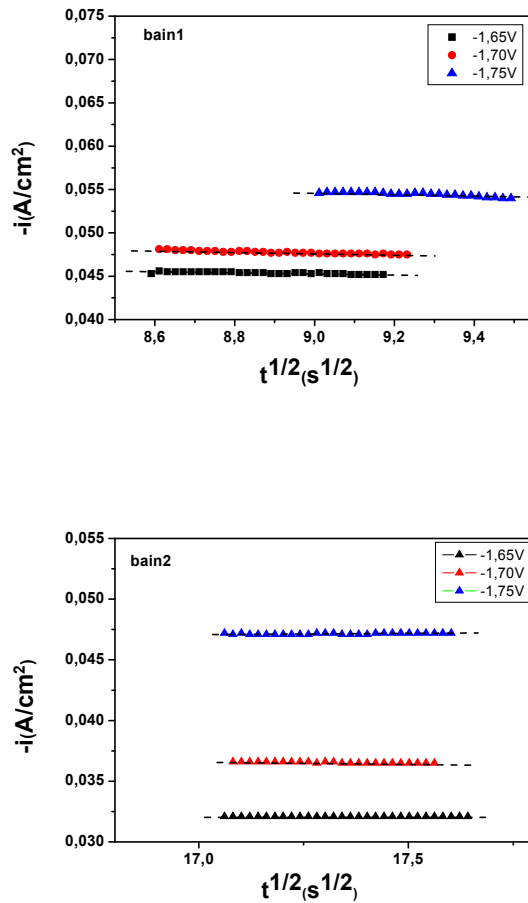


Figure III.17 Tracé du courant en fonction de $t^{1/2}$ du système ZnMn pour différents potentiels en présence d'additif

III.4 Détermination des paramètres cinétiques

Le coefficient de diffusion (D) et la densité des nucléis N_0 peuvent être évalués [2] en se basant sur les valeurs i_{\max} et t_{\max} relevées sur les courbes expérimentales. Ainsi, pour un mode de nucléation instantanée, D et N_0 peuvent être estimés en utilisant les équations III.1 et III.2 suivantes :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(ZFC)^2} \text{Eq III.1}$$

$$N_0 = 0,065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{ZFC}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \text{Eq.III.2}$$

Avec :

C : Concentration de l'espèce électro-active

M : Masse molaire du matériau déposé

ρ ; Masse volumique du matériau déposé

Z : Nombre d'échangé

F : Constante de faraday (96500 C/mol)

Le calcul de ces paramètres a été effectué sur les transitoires obtenues en utilisant les deux bains 1 et 2 à différents potentiels cathodique et ce en présence et en absence d'additif. Les différentes valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau III.1 illustré ci-après.

a) Cas du manganèse

Bain	Sans additif			Avec additif		
E (V/ECS)	-1.65V	-1.70V	-1.75V	-1.65V	-1.70V	-1.75V
$10^{-2} I_{\max}$ (A/cm ²)	-6.42	-7.04	-8.50	-6.92	-7.95	-9.53
t_{\max} (s)	0.7412	0.5990	0.4568	0.5437	0.5117	0.4637
$10^{-3} I_{\max}^2 t_{\max}$	3.05	2.96	3.3	2.60	3.23	4.2
$10^{-2} I_{\max} t_{\max}$	-4.75	-4.2	-3.88	-3.76	-1.2	-4.4
$10^{-6} D$ (cm ² s ⁻¹)	1.12	0.99	1.11	0.87	1.08	1.41
$10^6 N_0$ (cm ⁻²)	1.42	1.81	2.13	2.29	1.94	1.65

Tableau III.1 valeurs de i_{\max} et t_{\max} et D et N_0 obtenus à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de manganèse avec et sans additif.

On peut noter sur le tableau III.1 que les valeurs moyennes des coefficients de diffusion obtenus lors de l'électrodéposition du manganèse en absence et en présence de l'additif sont de l'ordre de 1.07 et 1.12 respectivement. Ces valeurs semblent être en désaccord avec ce qui a été avancé lors de l'analyse voltampérométrique ou on avait suggéré que l'additif a provoqué une inhibition partielle de la réduction des ions Mn^{2+} .

Par ailleurs, la densité de nucléation N_0 augmente lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique, cela confirme bien que le potentiel contribue à l'augmentation des sites actifs sur la surface du substrat. On note en revanche que la densité des nucléis obtenue en présence d'additif est légèrement élevée par rapport à celle trouvée en son absence.

b) Cas du système ZnMn

<i>Bain 1</i>							<i>Bain 2</i>					
<i>Sans additif</i>			<i>Avec additif</i>				<i>Sans additif</i>			<i>Avec additif</i>		
E (A/ECS)	-1.65V	-1.70V	-1.75V	-1.65V	-1.70V	-1.75V	-1.65V	-1.70V	-1.75V	-1.65V	-1.70V	-1.75V
$10^{-2}(I_{\max})^2$ (A/cm ²)	-6.85	-7.15	-7.18	-6.44	-6.74	-7.57	-6.11	-8.76	-7.83	-4.94	-5.23	-6.973
t_{\max} (s)	0.638	0.539	0.471	0.545	0.5634	0.4212	0.8300	0.545	0.5279	0.8300	0.9189	0.7234
$10^{-3} I_{\max}^2 t_{\max}$	2.99	2.76	2.43	2.26	2.55	2.41	3.09	4.19	3.23	2.02	2.5	3.5
$10^{-2}(I_{\max} t_{\max})$	-4.37	-3.86	-3.38	-3.51	-3.79	-3.18	-5.07	-4.78	-4.13	-4.10	-4.81	-5.04
$10^{-7}D$ (cm ² s ⁻¹)	2.48	2.29	2.02	1.87	2.11	2	0.65	0.88	0.68	0.42	0.52	0.74
$10^6 N_0$ (cm ⁻²)	6.54	8.45	10.97	9.58	8.10	12.35	13.69	15.44	20.61	20.94	15.24	13.85

Tableau III.2 valeurs de i_{\max} et t_{\max} et D et N_0 obtenus à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition du système ZnMn dans les deux bains sans et avec additif.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion D et des densités de nucléation N_0 obtenues lors de l'électrodéposition du système ZnMn à partir des deux bains 1 et 2, et ce en absence et en présence d'additif. Globalement, nous pouvons remarquer que la présence de l'additif dans les deux bains a provoqué une légère diminution du coefficient de

diffusion. Une telle évolution peut être attribuée à une diffusion lente des espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Ceci est une conséquence de phénomène d'adsorption lors de l'ajout d'un additif organique dans le bain d'électrolyse [7]. Ces résultats sont en accord avec notre hypothèse avancée dans les séquences précédentes où on avait signalé une inhibition partielle du processus d'électrodéposition en présence de l'additif.

Il est important de noter, sur toute la gamme de potentiel explorée, que les valeurs de la densité de nucléation calculées dans le bain 2 sont nettement supérieures à celles trouvées dans le bain 1. Un tel résultat indique que le processus de nucléation et de croissance des films ZnMn est très favorisé dans le bain 2 comparativement au bain 1. Ce qui reste donc cohérent avec les résultats de l'étude voltampérométrique et chronoampérométrique évoqués précédemment.

IV. Caractérisation morphologique des dépôts

Dans cette dernière partie du travail, il sera question de mettre au point les différents résultats de l'analyse morphologique appliquée sur les différents dépôts ainsi élaborés. Cette étape est très complémentaire à l'étude électrochimique menée précédemment. Elle constitue en fait un moyen informatif et même confirmatif quant au mode de nucléation du système ZnMn ainsi proposé. Dans ce cas, on se propose, tout d'abord, de présenter les images MEB de chaque élément pris séparément, pour distinguer leur aspect morphologique. Par la suite, nous allons montrer les images MEB du système complet ZnMn élaboré dans les deux bains à différents potentiels. L'analyse morphologique explorée en présence d'additif sera également élucidée.

IV.1. Analyse morphologique des dépôts de manganèse

La figure III.18 illustre les images MEB relatives aux dépôts du manganèse obtenus sur une électrode en cuivre à différents potentiels, en absence d'additif. Le temps de dépôt est fixé à 40s.

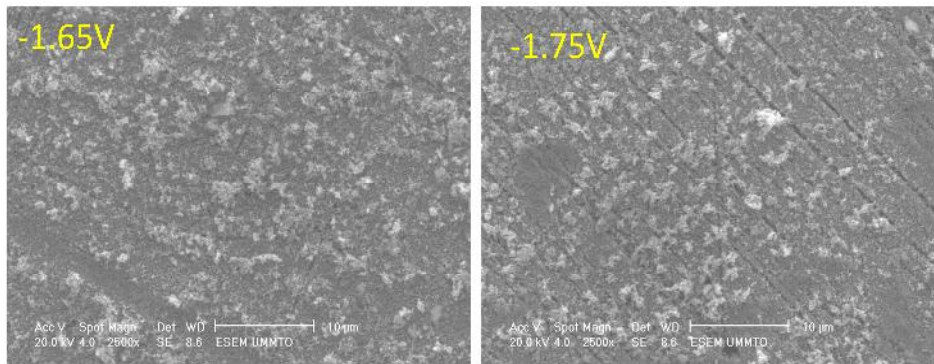


Figure III.18 Images MEB relatives aux dépôts de manganèse élaborés sur un substrat en cuivre à différents potentiels, $\text{pH} = 4.5$, $[\text{additif}] = 0\text{M}$, $t = 40\text{s}$

Les microstructures de la figure III.18 révèlent un aspect morphologique homogène et ce quel que soit le potentiel appliqué. Dans ce cas, on fait apparaître des petits cristallites sous forme de nodules qui sont disposés d'une manière plus au moins uniforme sur la surface du substrat. Ainsi, on constate que le dépôt est présent sur la totalité de la surface dès les premiers instants de dépôt. Cela confirme bien que l'électrodéposition du manganèse est régie par un processus de nucléation instantanée. Cependant, on peut noter que le dépôt devient de plus en plus couvrant lorsque le potentiel croît cathodiquement. Une telle constatation est liée au fait que le potentiel contribue à l'augmentation des sites actifs et également à l'augmentation des germes déjà formés.

Dans le but de mettre en évidence l'effet de l'additif sur l'aspect morphologique du dépôt de manganèse, nous avons porté sur la même figure III.19 des images MEB relatives aux dépôts de manganèse élaborés à $-1,65\text{ V}$ en présence et en absence d'additif.

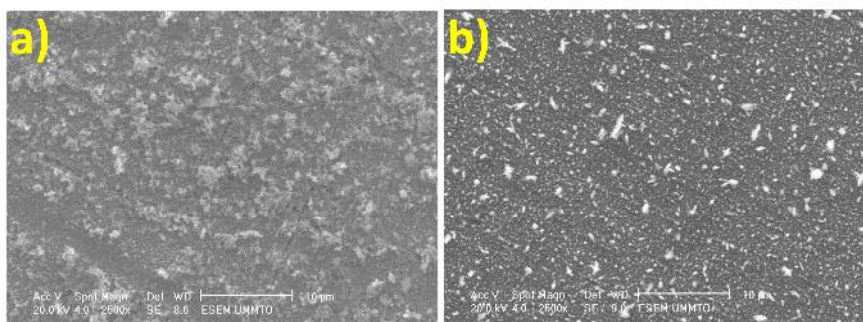


Figure III.19 Images MEB relatives aux dépôts de manganèse élaborés sur un substrat en cuivre à un potentiel de $-1,65\text{ V}$, $\text{pH} = 4.5$, (a) en absence d'additif, (b) en présence d'additif, $t = 40\text{ s}$

Les images MEB illustrées sur la figure III.19 mettent bien en évidence l'effet notable du formiate de sodium sur l'aspect morphologique du manganèse. On note en effet que le dépôt devient moins couvrant où on constate une baisse considérable de la quantité des cristallites déposée en présence de l'additif. Ceci est la conséquence d'adsorption de cet additif sur la surface d'électrode en bloquant les sites actifs de réduction. Ces résultats sont en total accord avec ceux de l'étude électrochimique faite sur le manganèse.

IV.2 Analyse morphologique des dépôts de zinc

Les microstructures relatives aux dépôts de zinc obtenus sur un substrat en cuivre, à deux potentiels cathodiques sont schématisées sur la figure III.20. Notons que ces dépôts ont été élaborés à partir du bain de zinc, exempt d'additif, ayant une concentration de 0,7 M en Zn (II).

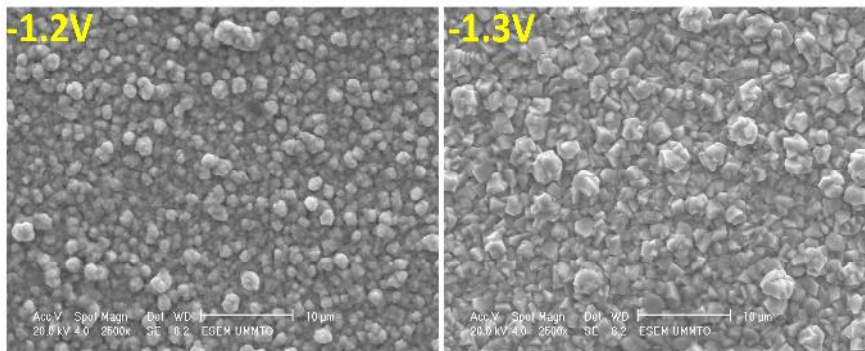


Figure III.20 Images MEB relatives aux dépôts du zinc élaborés sur un substrat en cuivre à deux potentiels, pH = 4.5, $[Zn^{2+}] = 0.7M$, [additif] = 0M, t= 40s

Globalement les images MEB présentées sur la figure III.20 révèlent que le dépôt du zinc se caractérise par une morphologie de type granulaire pour les deux potentiels utilisés. Dans ce cas, les grains sont disposés d'une manière uniforme sur le substrat. On note cependant que la taille des grains et le taux de recouvrement augmentent d'avantage lorsque le potentiel croît. Pour un potentiel moins cathodique (-1,2 V), on remarque que le recouvrement est moins important ou on aperçoit certaines cavités sur le substrat. Par contre, pour un potentiel de -1,3V, le recouvrement est pratiquement total. Ce qui signifie que le potentiel augmente le nombre de sites actifs de réduction et agit sur l'accroissement des germes déjà formés.

IV.3 Analyse morphologique des dépôts ZnMn

IV.3. a. Analyse morphologiques des dépôts ZnMn élaborés en absence d'additif

La figure III.21 illustre les images MEB des dépôts ZnMn obtenus sur un substrat en cuivre à partir des bains 1 et 2 ayant respectivement une concentration en Zn(II) 4×10^{-3} et 0,7 M à différents potentiels, en absence d'additif (formiate de sodium). Le temps de dépôt est fixé à 40 s.

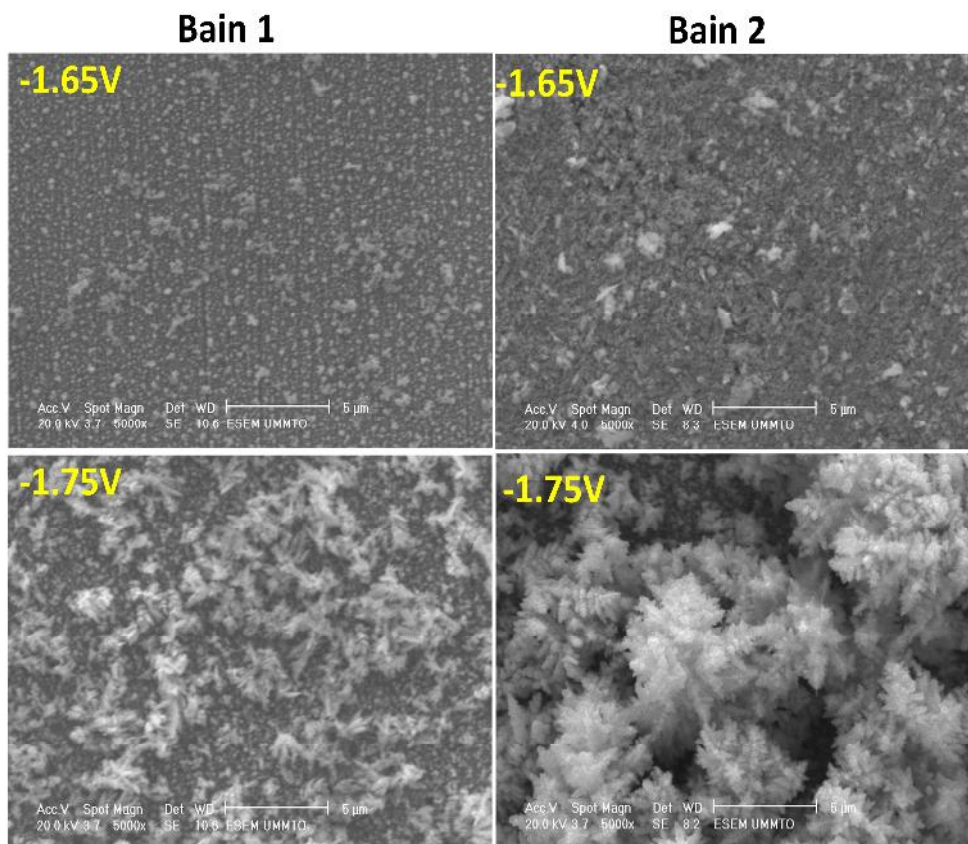


Figure III.21 Images MEB des films ZnMn déposés sur un substrat en cuivre à partir des bains 1 et 2 à différents potentiels et en absence d'additif, pH = 4,5, $t_{\text{dépôt}} = 40$ s

Les dépôts ZnMn obtenus à partir du bain 1 révèlent la présence des cristallites sous une forme dendritique qui apparaît dès les premiers instants de dépôt. Cette structure est répartie d'une manière plus au moins éparpillée sur le substrat, cela indique clairement que la surface du substrat est totalement activée dès l'application d'un échelon de potentiel. Ce qui confirme bien que l'électrodéposition du système ZnMn est régi par un mode de nucléation instantanée,

déjà signalé à travers l'étude électrochimique. Nous pouvons également noter qu'à fort potentiel cathodique (-1,75V/ECS), la taille des cristallites a considérablement augmenté.

A la lumière de ces résultats, on peut dire que les films ZnMn élaborés à partir du bain 1 (très concentré en Mn(II)) sont riches en manganèse. En effet, leur morphologie se ressemble à celle observée sur un dépôt de manganèse seul élaboré dans les mêmes conditions.

Dans le cas des films ZnMn obtenus à partir du bain 2 [Zn^{2+}] = 0,7 M), on note une morphologie différente par rapport à celle observée sur les dépôts élaborés dans le bain 1. Dans ces conditions, on fait apparaître des grains très fins avec quelques cristallites réparties d'une manière plus au moins homogène sur la totalité du substrat. Dans ce cas, le recouvrement est relativement partiel. Lorsque le potentiel est très cathodique, la taille des cristallites augmente significativement en formant une structure feuilletée très dense. La formation d'une telle architecture est signe de la présence du zinc en forte proportion dans le dépôt. Cela suggère que les dépôts ZnMn obtenus à partir du bain 2 sont probablement riches en zinc. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux de la caractérisation électrochimique avancée précédemment.

IV.3. b. Analyse morphologiques des dépôts ZnMn élaborés en présence d'additif

Pour mettre en évidence l'effet du formiate de sodium sur les propriétés morphologiques du système ZnMn, nous avons porté sur la figure III.22 les images MEB des films ZnMn déposés à partir des deux bain 1 et 2, en absence et en présence de l'additif, à un potentiel de -1,75 V. Le temps de dépôt est de 40s.

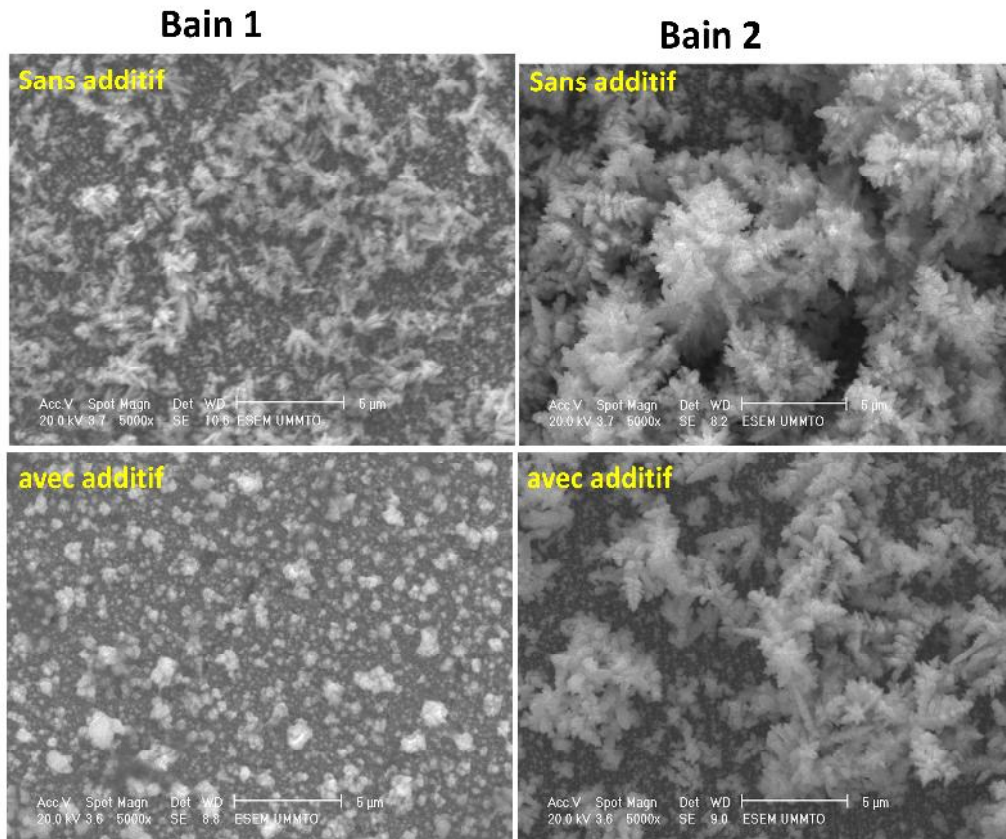


Figure III.22 Images MEB des films ZnMn déposés sur un substrat en cuivre à partir des bains 1 et 2 en absence et en présence d'additif, $E = -1,75$ V/ECS, $\text{pH} = 4,5$, $t_{\text{dépôt}} = 40$ s

L'effet du formiate de sodium sur l'aspect morphologique des films ZnMn a été mis en évidence à travers les résultats mentionnés sur la figure III.22. Dans le cas du film obtenu dans le bain 1, on note que l'aspect dendritique observé en absence d'additif s'est transformé en structure granulaire en sa présence où les grains ont tendance à se coalescer en formant des petits agglomérats ayant une forme chou-fleur. Ces derniers sont répartis sur la totalité du substrat, ce qui indique que la surface du substrat est activée dès les premiers instants de dépôt. La diminution de la taille des cristallites en présence de l'additif peut s'expliquer par la présence d'un phénomène d'adsorption, contribuant à la modification du processus de nucléation.

Si on examine maintenant les images MEB obtenues à partir du bain 2, on constate que la morphologie des films ZnMn déposés en absence et en présence d'additif est pratiquement la même. On note en revanche que la taille des cristallites a considérablement diminué en présence d'additif. Dans ce cas, le dépôt est moins couvrant, ce qui a engendré certaines cavités au niveau du substrat. L'apparition de ces cavités est liée au blocage des sites actifs induit probablement par un phénomène d'adsorption.

VI Références bibliographiques :

- [1] Selvarani Ganesan, Ganesan Prabhu, Branko. N. Popov, Surface & Coatings Technology. 238 (2014).143-151.
- [2] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879
- [3] Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, and L. Hamadoua, Journal of The Electrochemical Society, 161 (5) D227-D234 (2014)
- [4] B. Benfedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Y. Dahmane, L. Hamadou, Electrochimicaacta 208 (2016)
- [5] A. Rafiee, K. Raeissi and M. A. Golozar, Surface Engineering (2014)
- [6] N. Loukil, M. Feki, Applied Surface Science 410 (2017)
- [7] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Electrochimica Acta 47 (2002) 4139-4148.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal envisagé à travers ce travail était l'étude du mécanisme de nucléation du système ZnMn sur des substrats en cuivre en utilisant un bain de type chlorure. L'influence du potentiel, la concentration en ions Zn^{2+} et l'ajout d'un additif dans le bain ont été analysés pour tenter d'améliorer le processus de nucléation et de croissance électrochimiques des films minces ZnMn. Pour mener une telle étude, nous avons développé dans un premier temps, une analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément et celle du système ZnMn. Parallèlement à cette étape, nous avons réalisé une étude transitoire du manganèse seul et du système complet en se basant sur le modèle théorique développé par Scharifker et Hills. Par la suite des analyses morphologiques des différents films ainsi formés ont été effectuées en guise de confirmation du mode de nucléation ainsi proposé. Les différents résultats ainsi obtenus nous ont permis de mettre au point les conclusions suivantes :

- L'étude cinétique par voltammétrie cyclique de chacun des deux éléments pris séparément nous a révélé que le dépôt du manganèse s'effectue à des potentiels suffisamment cathodiques par rapport au zinc. De plus, il a été constaté que la cinétique de dépôt du zinc dépend fortement de sa concentration dans le bain d'électrolyse. En effet, pour de faibles concentrations, le processus de réduction est régi par un contrôle diffusionnel tandis qu'à fortes concentrations en Zn(II), la vitesse de réduction augmente lorsque le potentiel cathodique croît.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn à partir des deux bains utilisés a montré que la codéposition des deux éléments en question est faisable dans nos conditions expérimentales néanmoins la cinétique de dépôt a montré une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Zn(II) utilisée. Dans le cas du bain 1, moins concentré en Zn^{2+} , le processus de dépôt du système ZnMn s'accompagne d'un fort dégagement d'hydrogène en ralentissant le processus de croissance. Par contre, dans le cas du bain 2 (concentré en Zn(II)), la réaction additionnelle de la décharge des ions H^+ est partiellement inhibée, ce qui a favorisé d'avantage le processus croissance des films ZnMn.
- L'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn en présence d'additif (formiate de sodium) a révélé que le processus de réduction du Mn(II) est partiellement inhibé tandis celui de zinc (II) ne montre pas une variation significative vis-à-vis de l'additif.

- L'étude des transitoires de manganèse a révélé que l'électrocristallisation de ce dernier est régie par une nucléation tridimensionnelle instantanée, toutefois la nucléation du manganèse est notablement affectée aussi bien par la présence de l'additif que par l'évolution d'hydrogène.
- L'étude transitoire du zinc seul n'a pas pu être exploitée dans nos conditions expérimentales vu qu'aucun pic de nucléation n'a été marqué sur les courbes chronoampérométriques correspondantes.
- L'étude des transitoires relatives au système ZnMn ont montré que le processus d'électrocristallisation de ce système suit la nucléation tridimensionnelle instantanée. De plus il a été constaté que le processus de nucléation est favorisé dans le bain 2 comparativement au bain 1 où on avait constaté une évolution intense d'hydrogène qui a ralenti le processus de dépôt du système en question.
- L'examen morphologique des films minces de manganèse et de système ZnMn a bien confirmé le mode de nucléation proposé à travers l'étude électrochimique. De plus, il a été constaté que la morphologie des films étudiés a révélé des évolutions en fonction des paramètres explorés.

Résumé

Le présent document porte sur l'étude du mécanisme de nucléation du système ZnMn sur un substrat en cuivre à partir d'un bain entièrement chlorure. Pour ce faire, nous avons développé, au préalable, une étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn tout en contrôlant l'effet de certains paramètres expérimentaux (potentiel, concentration en Zn^{2+} , ajout d'additif). Par la suite, une analyse transitoire du processus d'électrodéposition du système ZnMn à différentes concentrations en Zn(II) en absence et en présence d'additif a été menée en explorant la même gamme de potentiel. Les différents résultats électrochimiques ainsi obtenus ont été comparés au modèle théorique proposé par Scharifker et Hills. Enfin, pour confirmer le mode nucléation, des caractérisations morphologiques ont été appliquées sur les différents dépôts ainsi élaborés. Les résultats des différentes mesures ont démontré que l'électrocristallisation du système ZnMn est régie par la nucléation 3D instantanée. De plus, il a été constaté que le processus de nucléation est favorisé dans le bain concentré en Zn^{2+} comparativement au bain moins concentré Zn(II) où on avait constaté une forte évolution d'hydrogène. L'examen morphologique des films minces ZnMn a bien confirmé le mode de nucléation proposé à travers l'étude électrochimique.

Mots clés : revêtement ZnMn, Voltammétrie cyclique, Electrocristallisation, nucléation 3D, MEB

Abstract

This work focuses on the study of the nucleation and electrocrystallization mechanism of ZnMn system on a copper substrate from a chloride bath. For that, we have developed a voltammetry study of the deposition kinetics with varying some of experimental parameters (potential, Zn^{2+} concentration, addition of additive). Subsequently, a transient analysis is carried out at different concentrations of Zn (II) in the absence and in the presence of additive by using the same range of potential.

The different electrochemical results thus obtained are compared to Scharifker and Hills (SH) tridimensional theoretical model. Finally, in order to confirm electrocrystallization study, morphological characterizations were performed on some elaborated deposits. The results of the various measurements have shown that electrocrystallization of ZnMn system is governed by the instantaneous 3D nucleation. In addition, it was found that the nucleation and growth process of ZnMn coating is favored in concentrated bath in Zn^{2+} compared to less Zn (II) concentrated one where we have noticed a strong evolution of hydrogen. The morphological analysis carried out on the ZnMn thin films confirmed the nucleation mode as that proposed according to the electrochemical study.

Key words: ZnMn coating, cyclic voltammetry, electrocrystallization, 3D nucleation, SEM