



Le 4<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables  
The 4<sup>th</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016



# Élaboration des couches minces Ni-W déposés par voie électrochimique en vue de la production de l'hydrogène par électrolyse alcaline

M. Allam\*<sup>1,2</sup>, M. Benaïcha<sup>2</sup>, M. Hamla<sup>2</sup>

<sup>1.</sup> *Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), Université de M'sila, Algérie*

<sup>2.</sup> *Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES), Université Setif1, Algérie*

*Email: allam\_mahdi@hotmail.fr*

**Résumé** --- L'électrolyse de l'eau est l'une des techniques les plus importantes pour répondre aux défis de la production d'hydrogène. Parmi les matériaux concurrents pour être utilisés comme électrode dans la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sont le nickel et ses alliages. Ce travail s'intéresse à préparer et synthétiser les alliages Ni-W à partir d'un milieu citrate ainsi que leurs caractérisations morphologique et structurale. Une solution de chlorure a été utilisée pour l'électrodéposition de l'alliage NiW sur des substrats de cuivre à 25°C. La voltamétrie cyclique était l'une des techniques principales utilisées pour la détermination des conditions d'électrodéposition. Elle a permis de montrer que la codéposition de l'alliage Ni-W est accompagnée par des réactions telles que la formation de l'oxyde de tungstène et le dégagement d'hydrogène. L'étude des premiers instants de l'électrodéposition de Ni-W d'après le modèle théorique de nucléation de Scharifker-Hills montre que la nucléation suit parfaitement un modèle de nucléation instantanée indépendamment de la concentration des ions métalliques. L'évaluation de ces alliages comme électrocatalyseur pour la réaction de dégagement d'hydrogène a été effectuée ultérieurement par des courbes de polarisation dans des solutions alcalines.

**Mots clefs** --- Électrodéposition, Nucléation et croissance  
Alliage, Hydrogène, Électrolyse de l'eau

## I. INTRODUCTION

Depuis les électrolyseurs classiques qui fonctionnent avec des solutions concentrées de KOH à hautes température et pression [1], l'électrolyse de l'eau a fait l'objet de nombreuses recherches depuis une vingtaine d'années, notamment avec des technologies dérivées de celles de la pile à combustible à membrane [2, 3]. En

effet, l'assemblage de piles à combustible avec des électrolyseurs à membrane pour l'électrolyse de l'eau a été fréquemment envisagé dans des études de stockage et de gestion de l'énergie basées sur l'hydrogène. L'électrolyse de l'eau a bénéficié de nombreux progrès. Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et de fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion et des performances acceptables. C'est un procédé très prometteur pour la synthèse de l'hydrogène de grande pureté d'après l'agence internationale de l'énergie (IEA) [4]. Plus récemment, une préoccupation croissante avec protection de l'environnement a vu de bonnes possibilités dans l'utilisation de l'hydrogène dans des convertisseurs d'énergie appropriés tels que des piles à combustible. Combiné avec de l'hydrogène électrolytique ce qui permet la mise en place d'un cycle énergétique totalement propre et efficace. Parmi les matériaux candidats à être utilisés à l'échelle industrielle de l'hydrogène, figurent les alliages de nickel [5]. Ces nombreux alliages qui offrent des propriétés mécaniques particulières sont largement utilisés dans différents secteurs industriels. Les alliages Ni-W sont devenus très importants ces dernières années à cause leurs propriétés magnétiques, électriques et anticorrosives. Ils s'appliquent aux processus catalytiques, couches minces, les relais magnétiques [6]. Younes et al [7] ont indiqué que la concentration de W dans l'alliage, a un effet majeur sur les propriétés mécaniques et chimiques, tel que la dureté, la résistance au frottement et à la corrosion. Le mécanisme de nucléation et de croissance peut être obtenu expérimentalement par l'analyse du courant de transition à un potentiel de déposition constant.

## II. EXPERIMENTAL



**Le 4<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables**  
**The 4<sup>th</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies**

**Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016**



*A. Electrodeposition de l'alliage Ni-W*

La préparation de l'alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature des substrats, le type d'électrolyte, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé. Le bain électrolytique lors de l'électrodeposition de l'alliage est composé d'une solution aqueuse de chlorure de nickel avec de tungstate de sodium et de citrate de sodium comme électrolyte support. Le pH de la solution est de 6.2 et la température du bain est maintenue entre 20 et 25°C. Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage granulaire Ni-W est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). L'électrode de travail est en cuivre qui présente le substrat pour la réalisation de nos dépôts. L'appareil utilisé pour la réalisation des expériences est un potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab PGZ 301 assisté par ordinateur pour l'enregistrement des courbes et le traitement des résultats.

*B. Nucléation et croissance des germes*

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du système déposé.

La formation d'un nucléon stable et sa croissance peuvent être observées directement par le control du courant en fonction du temps [8]. Selon Gunawardena et al [9] la relation (i vs t) à des temps très courts :

Pour la nucléation instantanée :

$$i(t) = zFD^{3/2} C\pi^{1/2} Nkt^{1/2} \quad (1)$$

Pour la nucléation progressive :

$$i(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2DC)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (2)$$

Nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations (1) et (2) qui relient la densité du courant (i) à  $t^{1/2}$  et  $t^{3/2}$  respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ( $t < t_{max}$ ).

$i = f(t^{1/2})$  est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par la diffusion.

$i = f(t^{3/2})$  est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par la diffusion.

Pour étudier le mécanisme de nucléation et de croissance, Scharifker et Hills ont développé un modèle théorique (mathématique) qui vise à relier les paramètres cinétiques de la nucléation (densité de nucléation, coefficient de diffusion, taux de nucléation...) au potentiel appliqué qui joue un rôle déterminant dans la cinétique du processus de nucléation [10]. Selon ce modèle, la dépendance de la densité du courant de déposition en fonction du temps est donnée par les relations suivantes [11, 12] :

Pour une nucléation instantanée :

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

Pour une nucléation progressive :

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

**III. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

La voltammétrie cyclique **Fig.1** permet de en premier lieu de suivre les différentes étapes de formation des films et aussi de déterminer les potentiel les plus adéquats pour effectuer les dépôts de l'alliage Ni-W ultérieurement.



**Le 4<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables**  
**The 4<sup>th</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016

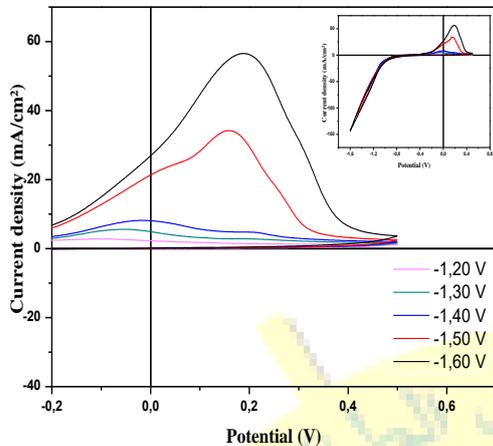


Fig.1: Voltampérogrammes de Ni-W à pH=6.2, T=25°C.

Cette série de mesure a été faite pour plusieurs limites cathodiques. Au balayage retour, un croisement de courbes est observé, signe d'un processus de nucléation. Généralement l'application d'un potentiel de plus en plus négatif pour la déposition d'alliage binaire tend à accroître la teneur du métal le moins noble dans le dépôt. On souligne aussi l'augmentation de l'intensité de pic de dissolution avec le potentiel de la borne cathodique, signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt de Ni-W

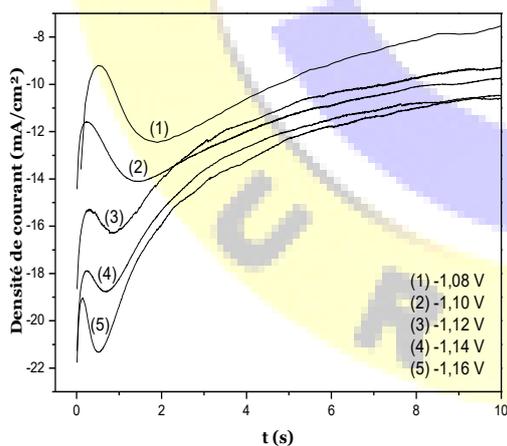


Fig.2 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-W sur substrat de Pt.

La Fig.2 représente une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour l'alliage Ni-W. On peut noter que chaque fois que  $i_{max}$  augmente,  $t_{max}$  diminue ; ceci est

caractéristique d'une croissance d'une nouvelle phase contrôlée par la diffusion [9]. Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum ( $i_{max}$  et  $t_{max}$ ), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

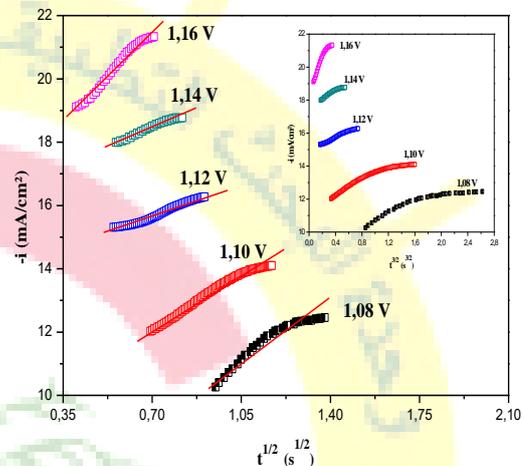


Fig. 3: Dépendance du courant transitoire en fonction de  $t^{1/2}$  et  $t^{3/2}$  pour les premiers stades de nucléation de l'alliage Ni-W.

La vérification des premiers stades de l'électrodéposition de l'alliage Ni-W est présentée dans la Fig.3. On note une parfaite linéarité de la courbe  $i = f(t^{1/2})$  et une non linéarité des courbes  $i = f(t^{3/2})$  pour  $t < t_{max}$ ; c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations de l'alliage Ni-W suivent une nucléation de type 3D.

La Fig.4 présente les transitoires normalisés des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-W. Les courbes théoriques correspondantes à des nucléations progressive et instantanée sont également montrées. On remarque, les transitoires de déposition pour les dépôts de l'alliage sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée.



# Le 4<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

## The 4<sup>th</sup> International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algeria 24 - 25 Octobre 2016



L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation de l'alliage Ni-W suit une nucléation de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle.

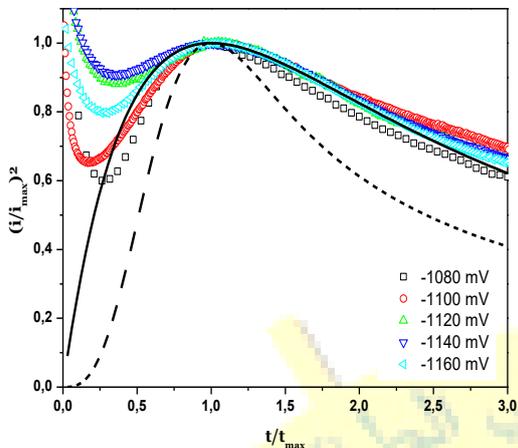


Fig.4 : Transitoires du courant  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $t/t_{\max}$  lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-W

La caractérisation morphologique de notre dépôt **Fig. 5** montre que la surface du substrat est totalement recouverte par le dépôt, et la distribution des grains est homogène. Ceci est en accord avec le mécanisme de nucléation instantanée observée précédemment.

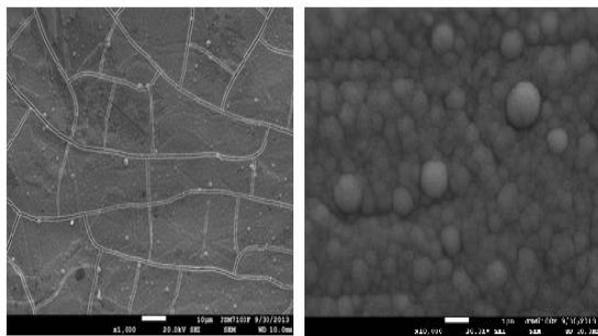


Fig. 5 : Image MEB pour le dépôt de Ni-W obtenus à potentiel -1.1V.

#### IV. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons présenté l'étude du mécanisme de la nucléation et de la croissance électrochimique de l'alliage Ni-W en solution aqueuse à pH quasi-neutre. Ce matériau a de très bonnes propriétés catalytiques comme cathode dans l'industrie de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

#### REFERENCES

- [1] Ursua, M. L. Gandia, P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends", Proceedings of the IEEE, 100 (2012) pp. 410-426
- [2] P. Millet, F. Andolfatto, R. Durand, "Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer", International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996) pp. 87-93.
- [3] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, V. N. Fateev, "Hydrogen Treatment of Materials, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) pp. 171-175.
- [4] T. Riis et al., International Energy Agency, Hydrogen Implementing Agreement. Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>.
- [5] S. Sanches Luciana et al. Electrochemistry Communications 2004; 6:543-8.
- [6] N. Eliaz et al., Electrochimica acta, 50 (2005), p. 2893.
- [7] O. Younes and E. Gileadi, Electrochemical and Solid State Letters, 3 (12), (2000), p.543.
- [8] Southampton Electrochemistry Group; "Instrumental Methods in Electrochemistry" (New York 1990).
- [9] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 130 (1981) 99.
- [10] J. L. Bubendorff et al., Phys. Rev. B56 (1997), p. 7120.
- [11] G.J. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982), p. 225.
- [12] B.R. Scharifker, G.J. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983), p. 879