Université du Québec INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications

Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre - palladium

Par Morgan Allemand

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Examinateur externe

Benoît Marsan Département de chimie, Université du Québec à Montréal

Président du jury et Examinateur interne

Andreas Rüediger INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications

Directeur de recherche

Daniel Guay INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications

© droits réservés de Morgan Allemand, 2011

Résumé

L'hydrogène fait partie des sources d'énergie envisagées pour l'avenir dans des applications telles que les piles à combustible et les transports. La production d'hydrogène se faisant essentiellement à partir du vaporéformage du méthane, une étape de purification est nécessaire. C'est dans ce cadre que le projet de synthèse de membranes de cuivre-palladium (Cu-Pd) par électrodéposition pour purification de l'hydrogène trouve son sens. L'étude est basée sur la possibilité d'utiliser un procédé d'électrodéposition et d'en contrôler les paramètres pour fabriquer des films d'alliage Cu₆₀Pd₄₀ fins et denses, en vue de maximiser les flux de traitement de l'hydrogène.

Dans un premier temps, l'attention s'est portée sur la détermination des paramètres du procédé de coélectrodéposition. Les concentrations des sels de Cu(NO₃)₂ et de Pd(NO₃)₂ dans l'électrolyte de HNO₃, permettant de déposer des films de composition proche de Cu₆₀Pd₄₀, sont de 6 mM et 4 mM, respectivement. Des tests de microbalance électrochimique ont servi à évaluer les vitesses de déposition des ions métalliques sur le substrat. Les paramètres de déposition ont été sélectionnés de telle sorte que les vitesses de déposition du Cu et du Pd soient maximales et identiques, soit d'environ 32 ng/s. Le potentiel appliqué est de -0.5 V_{ECS} et la déposition a lieu sur un substrat de titane. Ce travail a permis notamment de parvenir au contrôle de la composition des films déposés, à savoir Cu₆₀Pd₄₀, déterminée par des analyses EDS. Des analyses DRX ont aidé à confirmer l'obtention d'alliages de Cu-Pd monophasés, en mettant en évidence l'absence des pics de Cu et Pd purs dans les dépôts de Cu-Pd. Des tests sur l'influence de l'agitation et du mode d'application du potentiel sur la composition ont ensuite révélé que l'agitation est un facteur prédominant en comparaison aux autres paramètres.

Dans une seconde étape, le traitement thermique visant à opérer une transformation de phases de type A1 \rightarrow B2 a été mis en place et optimisé. Il en résulte qu'un recuit à 400°C pour une durée de 5 h, suivi d'un refroidissement lent

en atmosphère contrôlée d'argon + 5% de H₂, mène aux meilleurs résultats. Les analyses DRX ont confirmé la réussite du changement de phase.

Par la suite, l'influence des paramètres de déposition, tels que l'agitation et le mode d'application du potentiel de déposition, a été étudiée en vue de synthétiser les films les plus fins et denses possibles. La rugosité et l'aspect de surface ont été évalués, respectivement, par analyse du courant capacitif et par observations MEB. Les rugosités minimales ont été obtenues dans des conditions de déposition pulsée, avec $E_{on} = -0.5 V$, $E_{off} = -0.1 V$, $t_{on} = 5 ms$ et $t_{off} = 5 ms$, sous agitation modérée à 500 rpm. Des dépôts de Cu-Pd sur substrats poreux de titane ont montré être capables de recouvrir la totalité des aspérités. De même, la capacité des films à recouvrir des trous percés dans un échantillon de Ti a été démontrée trois fois supérieure à d'autres techniques de déposition, telle que la déposition par voie chimique ('electroless deposition').

Enfin, une étude de la déposition sur plusieurs substrats de natures diverses (acier inoxydable, aluminium, céramique conductrice, alliage de nickel, graphite) a mis en évidence la transposabilité de l'étude, offrant la possibilité de synthétiser des films de Cu-Pd sur des supports adaptés aux applications visées. Les résultats obtenus au cours de ces travaux ont mené à la publication d'un article dans un journal avec comité de lecture et deux présentations à des conférences.

Morgan Allemand Etudiant Daniel Guay Directeur de recherche

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de maîtrise, le professeur Daniel Guay, qui a permis à ce projet de voir le jour. Il m'a apporté son soutien et m'a enrichi de ses précieux conseils tout au long de ce travail. Il a fait preuve d'une grande écoute, et son aisance envers ses étudiants instaure une ambiance de travail plaisante et motivante.

J'adresse ensuite un grand merci à David Reyter, avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration dans la première partie de ma maîtrise. Il a contribué activement à ma formation dans le laboratoire et a su répondre patiemment à toutes mes questions.

Je pense aussi à remercier mes collègues de travail, à savoir Manuel Martin, Jules Galipaud, Régis Imbeault, Sébastien Garbarino, Julie Gaudet et bien d'autres, pour leur aide et leur soutien, ainsi que leur bonne humeur quotidienne.

J'aimerais également remercier Christophe Chabanier pour son aide généreuse lors de l'utilisation des instruments de caractérisation.

Aussi, je n'oublie pas Léonard Pelletier, Louise Hudon et Hélène Sabourin, qui m'ont réellement rendu la vie plus facile en m'aidant à résoudre les petits problèmes techniques ou administratifs.

Je remercie par ailleurs les correcteurs de ce mémoire, qui ont généreusement accepté d'y impartir le temps nécessaire.

J'exprime enfin toute ma gratitude à ma famille et à mes amis, pour m'avoir soutenu tout au long de ce travail, s'être soucié de mon bien être et m'avoir appuyé dans mes convictions.

Table des matières

Résumé.		ii
Remercie	ements	iv
Table de	s matières	V
Liste des	figures	. vii
Liste des	tableaux	xi
1. Introd	uction	1
1.1. Co	ntexte de l'étude et problématique	1
1.1.1.	Les besoins en hydrogène	1
1.1.2.	Production de l'hydrogène	2
1.1.3.	La purification de l'hydrogène	5
1.2. Pla	an du projet	13
2. Points	théoriques	.15
2.1. Ele	ectrodéposition	.15
2.1.1.	Généralités	
2.2. Pr	opriétés des matériaux déposés	
2.2.1.	Le Pd et l'hvdrogène	
2.2.2.	La fragilisation des métaux à l'hydrogène	
2.2.3.	Les alliages de Cu-Pd	
2.2.4.	Importance de la morphologie des dépôts	
2.3. Tr	aitements thermiques	
2.3.1.	Les paramètres	33
2 Matán	ial at máthadas	27
3. Wrater	nthèse des films par électrodéposition	,31
2.1. Sy	Montage	
3.1.1.	Bain électrolytique	
3.1.2.	Substrat nour la cathode	.40
3.1.5.	substrat pour la cathouc	/2
3.2. 11	Le four	4 2
3.2.1.	L'atmosphàra	
3 2 3	L atmosphere	4 2
33 Ca	ractérisations électrochimiques	/13
331	Voltammétrie evolique	43
3 3 2	Détermination des vitesses de dénosition par microbalance	+5
J.J.Z. électro	schimique	<u>1</u> 2
2 2 2	Surface électrochimiquement active at factaur de rugosité	
34 Ca	ractérisations physico-chimiques	<u>48</u>
3.4. Ca	Microsconie	48
347	Diffraction des rayons X	52
2.1.2.		

4. Contrôle de	le la composition	
4.1. Potentie	iels et vitesses de déposition	
4.1.1. Déte	étermination des potentiels de déposition par voltammétrie liné	aire56
4.1.2. Vite	itesse de déposition des métaux évaluée par microl	balance
électrochim	nique	
4.2. Variatio	ion des compositions électrolytiques	61
4.2.1. Con	ompositions électrolytiques versus compositions des films	61
4.2.2. Obt	otention d'un alliage monophasé	
4.3. Effet des	les paramètres de déposition	64
4.3.1. Dép	épôts sans agitation versus avec agitation	
4.3.2. Dép	pôts pulsés versus potentiostatiques	66
5. Structure et	et morphologie	
5.1. Transfor	ormation de phase	69
5.1.1. Para	ramètres du traitement thermique	69
5.1.2. Ana	nalyse des éléments purs	
5.1.3. Les	es dépôts de Cu-Pd	72
5.2. Morpho	ologie des films déposés	
5.2.1. Sur	ır substrat classique de Ti	
5.2.2. Sur	ır substrat poreux de Ti	
5.2.3. Effe	fet des paramètres de déposition sur la morphologie	
5.2.4. Rec	ecouvrement des trous	90
5.3. Applicat	ation de l'étude à d'autres substrats	92
Conclusion		
Liste des référ	érences	
Liste des confé	férences et publication	
	1	

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de répartition de la production de H ₂	3
Figure 2 : Schéma synthétisant les étapes du procédé de reformage du méthane pour la production d'hydrogène	r 4
Figure 3 : Schéma du principe des membranes perméables et sélectives [12]	7
Figure 4 : Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition (extrait de la référence [56]).	e 16
Figure 5 : Schéma du principe de la voltammétrie linéaire.	18
Figure 6 : Schéma illustrant les principes de déposition non pulsée (à gauche) et pulsée (à droite).	t 19
Figure 7 : Courbes de polarisation cathodique lors de la déposition de métaux A et B (inspiré de la référence [56]).	. 23
Figure 8 : Schéma montrant la concentration des espèces ioniques en fonction de la distance à la surface de la cathode selon que la solution est agitée (à gauche) ou non agitée (à droite).	1 1 25
Figure 9 : Diagramme de phases du système binaire Cu-Pd, en vue globale (en haut) et zoomée sur la structure B2 (en bas) [64]) 28
Figure 10 : Schéma d'une structure de type B2 [65].	29
Figure 11 : Schéma d'une structure de type L12 [65].	30
Figure 12 : Représentation schématique des alliages sous forme désordonnée (a) et ordonnée (b) [66]	t 31
Figure 13 : Représentation schématique de la variation de température lors du traitement thermique. La température est tracée en fonction du temps	ı 34
Figure 14 : Photo de la cellule de déposition à trois compartiments.	38
Figure 15 : Photo de l'électrode de travail.	38
Figure 16 : Photo de la mini-cellule (volume de 1 ml) de déposition	39

Figure 17 : Courbe brute d'une mesure de microbalance électrochimique montrant le potentiel de sortie de l'analyseur de fréquence en fonction du temps	44
Figure 18 : Voltammétries cycliques, qui représentent le courant en fonction du balayage en potentiel, pour différentes vitesses de balayage (60, 40, 20, 10, et 5 mV/s correspondant à a, b, c, d et e respectivement)	46
Figure 19 : Droite représentant la variation du courant capacitif mesuré à $0.1 V_{ECS}$ en fonction de la vitesse de balayage.	46
Figure 20 : Photo de l'appareil MEB/EDS	49
Figure 21 : Représentation schématique montrant la méthode d'évaluation de l'épaisseur des dépôts épais par microscope optique.	51
Figure 22 : Diffraction des rayons X par un réseau cristallin (inspiré de la référence [72]).	52
Figure 23 : Appareil de diffraction de rayons X AXS D8 Advance (Brucker) et définition des angles de diffraction en mode θ-2θ [56]	54
Figure 24 : Voltammétries linéaires sur un substrat de Ti en milieu HNO ₃ 0.5 M a) sans sel métallique, b) avec 10 mM de Cu(NO ₃) ₂ , c) avec 10 mM de Pd(NO ₃) ₂	58
Figure 25 : Variation des vitesses de déposition du Cu et du Pd en fonction du potentiel de l'électrode. Des sels de Cu(NO ₃) ₂ et de Pd(NO ₃) ₂ à des concentrations de 1 mM ou 5 mM ont été utilisés.	59
Figure 26 : Variation des vitesses de déposition du Cu (en rouge) et du Pd (en noir) en fonction de la concentration des espèces ioniques. Les données ont été recueillies à -0.50 V. Les vitesses de déposition sont exprimées ng/s (A) et en atomes/s (B)	60
Figure 27 : Composition (EDS) en palladium des films déposés en fonction de la composition ionique Pd ²⁺ du milieu électrolytique	61
Figure 28 : Patrons de diffraction X des films de Pd_xCu_{10-x} , A, B, C, D, E et F correspondant à x = 10, 8, 6, 4, 2 et 0, respectivement. Les positions de référence proviennent des bases de données du logiciel EVA	63
Figure 29 : Variation du paramètre de maille, calculés à partir des résultats DRX, en fonction de la composition en Pd.	63

 Figure 30 : Patrons de diffraction (DRX) des éléments purs utilisés dans l'étude : (A) Ti, (B) Cu et (C) Pd. Le patron de diffraction du Ti a été mesuré expérimentalement sur un disque ayant été préalablement nettoyé, alors que les patrons du Cu et du Pd ont été obtenus par simulation avec le logiciel 'Diamond'
Figure 31 : Patron de diffraction du Cu-Pd électrodéposé sur substrat de titane73
Figure 32 : Patron de diffraction du Cu-Pd électrodéposé sur substrat de titane et chauffé à 400°C pendant 24 h sous Ar + H ₂ . L'échantillon a été refroidi par trempe dans N ₂ liquide
 Figure 33 : Patrons de diffraction de dépôts de Cu-Pd recuits à 400°C pendant 24 h et refroidi lentement, A) sous atmosphère réductrice d'argon + 5% de H₂ et B) sous atmosphère neutre d'argon.
Figure 34 : Patrons de diffraction suite à un recuit à 400°C suivi A) d'un refroidissement lent en atmosphère contrôlée (Ar+5%H ₂), et B) d'une trempe thermique à l'azote liquide
 Figure 35 : Patrons de diffraction pour les temps de recuit de 15 min, 30 min, 1 h, 5 h et 24 h, correspondant respectivement, à A, B, C, D et E. La température est de 400°C, sous Ar + 5% de H₂ avec refroidissement lent
Figure 36 : Images MEB du substrat de titane après polissage et nettoyage. Les grossissements sont de a) x1000 et b) x10000
Figure 37 : Images MEB d'un dépôt de $Cu_{60}Pd_{40}$ de 5 min à E = -0.5 V, sous agitation mécanique de 500 rpm. Les grossissements sont de a) x1000 et b) x10000
 Figure 38 : Images MEB des films électrodéposés à E = -0.5 V pendant 5 min, sous agitation à 500rpm. A, B, C, D, E et F correspondent à Pd_xCu_{10-x}, avec x = 0, 2, 4, 6, 8 et 10, respectivement. Les clichés sont pris à un grossissement x10000.
Figure 39 : Images TEM A) de la fenêtre complète d'observation de l'échantillon, B) pour le Pd (raie $L\alpha_1$) et C) pour le Cu (raie $K\alpha_1$)
Figure 40 : Photos de matériaux poreux synthétisés par la compagnie Chand Eisenmann, dont les substrats de titane poreux sont issus
Figure 41 : Images MEB d'un substrat de Ti poreux avec une taille de pores maximale de 50 μm. Les grossissements sont de A) x1000 et B) x1000083

Figure 42	: Images MEB d'un dépôt de Cu ₆₁ Pd ₃₉ sur un substrat de Ti poreux avec E = -0.5 V, t = 5 min, sous agitation à 500 rpm, et aux grossissements a) x100, b) x1000 et c) x10000	34
Figure 43	: Images MEB d'un dépôt sur substrat de Ti poreux avec $E = -0.5 V$, $t = 30 min$, sous agitation à 500 rpm, et aux grossissements a) x100, b) x1000 et c) x10000	34
Figure 44	: Photos du test de la goutte d'eau sur des films de $Cu_{60}Pd_{40}$ déposé sur substrat de Ti poreux, dans les conditions $E = -0.5$ V en mode potentiostatique, sous agitation à 500 rpm, avec a) t = 5 min et b) t = 30 min	35
Figure 45	: Schéma du principe du test de perméabilité en milieu gazeux	35
Figure 46	: Images MEB pour des films électrodéposés de $Cu_{60}Pd_{40}$ avec des vitesses d'agitation mécanique de A) 0 rpm, B) 500 rpm et C) 1000 rpm. Les clichés de la série 1 (à gauche) sont pris à un grossissement x1000 et ceux de la série 2 (à droite) x 10000	37
Figure 47	: Images MEB de la surface de dépôts de $Cu_{60}Pd_{40}$ présentant des facteurs de rugosité A) $R_f = 8$, B) $R_f = 15$ et C) $R_f = 90$. Les images sont observées à un grossissement x1000 pour la série 1 (à gauche) et x10000 pour la série 2 (à droite)	39
Figure 48	: Images MEB de dépôts successifs de Cu ₅₉ Pd ₄₁ sur substrat de Ti percé, avec Eon = -0.5 V, Eoff = -0.1 V, $t_{on} = 5$ ms et $t_{off} = 5$ ms. La déposition sur a) substrat percé, dure (ton cumulé) : b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h et e) 8 h. Les images sont observées à un grossissement x50) 0
Figure 49	: Epaisseur du dépôt et le temps de déposition (t _{on} cumulé)9)1
Figure 50	: Epaisseur nécessaire pour couvrir les trous en fonction du diamètre des trous, a) pour le procédé d'électroless et b) pour les films électrodéposés9) 1
Figure 51	: Images MEB des dépôts de Cu-Pd sur des substrats de a) aluminium, b) céramique conductive, c) graphite, d) alliage de nickel, e) acier inoxydable et f) titane, au grossissement x10000.	94
Figure 52	: Patrons de diffraction des dépôts de Cu-Pd sur les substrats A) d'acier, B) d'aluminium, C) de céramique, D) de graphite et E) d'alliage de nickel, après déposition (en bas), et après traitement thermique à 400°C (en haut)9	96

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Composition des films en fonction de la vitesse d'agitation en déposition pulsée.	65
Tableau 2 :	Composition des films (EDS) en fonction des paramètres de déposition pulsée.	66
Tableau 3 :	Effet de la vitesse d'agitation sur le R _f	86
Tableau 4 :	Effet des paramètres des pulses et du potentiel sur la rugosité des films	88
Tableau 5 :	Composition des films déposés sur différents substrats.	94
Tableau 6 :	Paramètres de réseau des phases des dépôts de Cu-Pd pour chaque substrat avant et après traitement thermique et composition des films	97

1. Introduction

1.1. Contexte de l'étude et problématique

1.1.1. Les besoins en hydrogène

L'hydrogène joue un rôle grandissant dans des domaines tels que l'industrie chimique, le raffinage du pétrole et les technologies qui reposent sur les principes des énergies propres. Les besoins en énergies nouvelles s'expriment déjà, d'une part au travers des prévisions d'épuisement des ressources actuelles, d'autre part sous les considérations des facteurs environnementaux tels que la pollution. Le concept d'énergie propre est donc largement prisé et fortement encouragé par la recherche afin de trouver la ou les énergie(s) de remplacement à moyen et long terme. L'espoir de la découverte d'une énergie révolutionnaire unique s'amenuise, tandis que les regards se tournent vers le développement de plusieurs énergies d'origines variées : solaire, bio-carburants et biogaz, éolien, hydraulique, etc. Dans ce contexte, l'hydrogène trouve également sa place, candidat comme vecteur d'énergie à faible émission de produits carbonés, dont les applications sont variées.

À l'heure actuelle, environ la moitié de l'hydrogène est utilisé pour la production de l'ammoniac, tandis que l'autre moitié se répartit dans des secteurs suivants :

- la pétrochimie pour désulfurer le pétrole et synthétiser des carburants plus propres ;
- la synthèse de fibres (nylon) et autres plastiques (mousse de polyuréthane) ;
- comme agent réducteur dans la métallurgie de l'acier (lors des traitements thermiques);
- l'agroalimentaire pour l'hydrogénation des huiles ;

- les applications chimiques, notamment la synthèse de méthanol ;
- l'industrie du verre et plus particulièrement dans le procédé 'FLOAT' de fabrication du verre plat (atmosphère réductrice);
- l'électronique, comme gaz réducteur (lors de l'utilisation du cuivre par exemple);
- en aéronautique, sous forme liquide comme ergol pour la propulsion des étages cryogéniques des fusées Ariane ;
- enfin, comme vecteur d'énergie (sans émission d'oxydes de carbone) dans les piles à combustibles [1,2].

Cette dernière application fait l'objet, depuis les dernières décennies, de nombreuses recherches visant à en optimiser la capacité de stockage, l'autonomie, la durée de vie, etc. Elle nécessite également des taux de pureté élevés (généralement supérieurs à 99.9%), ce qui conditionne le mode de production ou la qualité de l'étape de purification. Les marchés visés pour plusieurs de ces applications sont colossaux, et la demande en hydrogène va en grandissant. Faut-il encore que les moyens de production soient adaptés aux exigences quantitatives et qualitatives.

En 2004, la production mondiale d'hydrogène était estimée aux alentours de 50 millions de tonnes, et de 57 millions de tonnes en 2008. Environ 50% de cette quantité sert à la production d'ammoniac, près de 37% au raffinage du pétrole et à la désulfuration, et 12% à la fabrication du méthanol [3,4,5].

1.1.2. Production de l'hydrogène

L'hydrogène peut être produit par diverses méthodes, dont une grande majorité (81%) sont issues des hydrocarbures (charbon, pétrole, gaz naturel), tel que présenté à la Figure 1. Les autres (nucléaire, électrique, bio-gaz, phyto-synthèse, etc) ne représentent que 19% des moyens de production [6].



Figure 1 : Diagramme de répartition de la production de H₂.

L'hydrogène est un vecteur énergétique, ce qui signifie qu'on ne le trouve pas directement dans la nature sous sa forme H_2 . C'est un gaz qui se doit d'être fabriqué, ce qui s'avère être un défi en soi. Il faut donc le synthétiser par des procédés chimiques. Plusieurs filières existent et les deux grands principes sont l'électrolyse de l'eau et le reformage du méthane.

1.1.2.1. L'électrolyse de l'eau

Le procédé d'électrolyse de l'eau repose sur un principe simple : utiliser l'électricité pour dissocier les molécules d'H₂O en gaz H₂ et O₂ selon la réaction :

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 ($\Delta H = 285 \text{ kJ/mol}$) (équation 1.1)

L'avantage de cette technique réside dans la haute pureté de l'hydrogène obtenu. En revanche, le coût énergétique de la réaction est tel que le procédé n'est utilisé que pour la production d'environ 4% de l'hydrogène mondial [7]. Aussi, ce mode de production soulève des questions sur l'origine de l'énergie électrique utilisée. Le terme 'd'énergie propre' dépend en effet de cela. L'origine de l'électricité utilisée dépend du marché et de chaque pays (au Québec par exemple, l'hydroélectricité est favorisée par rapport à la France où le nucléaire semblera plus propice). La notion de rendement ('du puits à la roue') est également importante. La synthèse d'hydrogène, de même que sa purification, son transport et son stockage, nécessitent plusieurs étapes, ce qui se traduit par des coûts énergétiques généralement plus élevés que l'énergie produite par l'hydrogène lors de son application.

1.1.2.2. Le reformage du méthane

Parmi les procédés de production de H_2 à partir de sources d'énergies carbonées, l'oxydation partielle, le reformage auto-thermique du gaz naturel et le vaporéformage sont prédominants. Ce dernier est expliqué plus en détails étant donné son utilisation industrielle importante. La Figure 2 schématise les étapes du procédé de vaporéformage.



Figure 2 : Schéma synthétisant les étapes du procédé de vaporéformage du méthane pour la production d'hydrogène.

On distingue deux étapes dans ce procédé de synthèse. D'abord, le méthane réagit avec la vapeur d'eau à haute température (800-900°C). Par la suite, les produits de la réaction (CO et H₂) sont refroidis (350-450°C) et l'ajout de vapeur d'eau entraîne une réaction qui constitue la deuxième phase du procédé, appelée 'Water Gaz Shift' (WGS). Celle-ci permet de pousser la réaction vers la formation du H₂ [8].

En sortie du réacteur, les gaz sont dans la proportion suivante : H_2 (40 mol%) est mélangé à du CO₂ (55 % mol.), du CO (3 % mol.) et du H₂S (1-3 % mol. provenant du soufre présent dans la source initiale d'hydrocarbures). A ce stade du procédé, une étape de purification est nécessaire. Elle permet de séparer l'hydrogène de tous les autres gaz et impuretés résiduels tels que CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂S, O₂, NO_x, etc. Certaines applications telles que les piles à combustible à électrolyte polymère nécessitent des taux de CO₂ ou H₂S inférieurs à 1ppm [9].

1.1.3. La purification de l'hydrogène

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, H₂ est suffisamment pur pour pouvoir être employé directement. C'est pourquoi cette étape ne concerne que l'hydrogène synthétisé par la filière carbone.

1.1.3.1. Les méthodes usuelles

Le principe utilisé est généralement celui d'un filtre moléculaire ou atomique. L'élément H étant le plus petit, il peut passer au travers du filtre et se séparer ainsi des autres gaz.

L'hydrogène a la capacité de se déplacer sous diverses formes au travers de certains matériaux. Dans tous les cas, il se produit un mouvement de matière qui entraîne l'obtention d'hydrogène purifié et séparé des impuretés initialement présentes. On distingue trois cas de transport de matière au travers du filtre : sous forme moléculaire, atomique ou ionique.

 Moléculaire : des membranes microporeuses sont employées, telles que des zéolithes, SiC, alumine. La taille des pores est suffisamment grande pour laisser passer les molécules du gaz à purifier et bloquer les autres molécules ;

- Atomique : les matériaux métalliques utilisés dans ce type de filtre sont à base de palladium, responsable de leur perméabilité à l'hydrogène. Ils sont soit sous forme de cermet (matériaux composites constitués d'une phase métallique et d'une autre céramique), soit d'alliage métallique. Le principe de la diffusion de l'hydrogène repose sur le déplacement des atomes d'hydrogène sous forme atomique d'un site interstitiel à l'autre de la maille de palladium (ou de ses alliages). Il sera détaillé plus loin ;
- Ionique : les membranes ont dans ce cas des propriétés conductrices et permettent le transport d'hydrogène sous forme ionique par l'utilisation d'un courant. Elles sont constituées d'un mélange de plusieurs céramiques ou des cermets.

Plusieurs méthodes existent en industrie pour séparer des composants d'un mélange gazeux. Notamment, la distillation cryogénique (qui repose sur la différence de température d'ébullition des composés), et la séparation via une membrane polymère (qui utilise la différence de perméabilité des gaz à séparer) sont deux méthodes qui permettent d'obtenir de l'hydrogène pur à 95% et 98%, respectivement. Ce taux est insuffisant pour plusieurs des applications visées, c'est pourquoi on leur préfère d'autres procédés : l'adsorption sur tamis moléculaires ('Pressure Swing Adsorption, PSA') ou la séparation par membrane métallique. Le PSA est le plus utilisé à l'heure actuelle en industrie pour purifier l'hydrogène en sortie de réacteur WGS. Le principe de cette méthode repose sur la séparation d'un mélange de gaz à haute pression en utilisant la différence d'affinité de chacune des espèces pour un certain matériau adsorbant, appelé tamis moléculaire. Chaque lit des tamis passe par des étapes d'adsorption, de dépressurisation, de purge à faible pression et de pressurisation afin d'assurer la continuité du flux de H₂ dans l'unité PSA [10]. Les taux de pureté atteints par la technique PSA sont supérieurs à 99.9%.

La technique PSA présente cependant plusieurs inconvénients qui diminuent le rendement du procédé ainsi que sa facilité d'utilisation et d'entretien. Premièrement, le fait que le fonctionnement des tamis moléculaire, placés en sortie du réacteur WGS, doive se faire à 40°C. Cela entraîne une baisse brutale de température de 400°C à 40°C traduite pas des coûts énergétiques importants. Deuxièmement, le PSA est équipé d'un système complexe de valves dont le rôle est de gérer les étapes de purges, de changement de pression et d'assurer le fonctionnement continu de la filtration. De grandes variations de température alourdissent et fragilisent les montages et réduisent de fait le rendement et l'efficacité du procédé. Des efforts importants portent actuellement sur le fait de parvenir à purifier l'hydrogène à haute température et de remplacer l'unité PSA par un procédé de purification basé sur la filtration par membranes sélectives. Les taux de pureté de H₂ sont dans ce cas supérieurs à 99.5% et ce procédé fonctionne à haute température, ce qui allège les montages [6,11].

1.1.3.2. Principe des membranes sélectives

Le principe est présenté sur le schéma de la Figure 3. L'hydrogène moléculaire est adsorbé à la surface du filtre métallique. Il se dissocie en hydrogène atomique pour ensuite diffuser dans la membrane sous l'effet du gradient de concentration et de la différence de pression appliquée. Il se recombine de l'autre coté pour reformer H_2 . La membrane étant imperméable aux autres espèces, elle permet de séparer et purifier l'hydrogène gazeux.



Figure 3 : Schéma du principe des membranes perméables et sélectives [12].

Théoriquement, une membrane exempte de trous permettrait d'atteindre une sélectivité infinie, ce qui n'est bien sûr pas le cas en pratique. Le procédé est cependant fiable, facile à opérer et les montages restent simples en comparaison à la technologie PSA. De plus, il peut s'intégrer à divers types de réacteurs chimiques. Optimisé, il permettrait une nette amélioration des coûts liés à l'étape de purification de H_2 en sortie des réacteurs.

Le flux de H_2 au travers de la membrane (J) est une des valeurs qui doit être maximalisée. Dans le cas des membranes sélectives métalliques, l'équation qui régit le flux de l'hydrogène dans la membrane s'écrit :

$$J \propto P * (P_{H2, amont}^n - P_{H2, aval}^n) / l$$
 (équation 1.2)

Les paramètres tels que la différence de pressions partielles en amont et en aval de la membrane (P_{H2, amont}ⁿ - P_{H2, aval}ⁿ), la perméabilité (P) du matériau vis-à-vis de H₂ et l'épaisseur de la membrane (*l*) agissent sur le flux ; n est une valeur telle que $0.5 \le n \le 1.0$ et dépend des conditions opératoires et des caractéristiques de la membrane [13]. De surcroît, la perméabilité est reliée à la solubilité (S) et à la diffusivité (D) par la relation :

$$P = D * S$$
 (équation 1.3)

Egalement, la perméabilité peut se traduire par :

$$P = P_0 * \exp(-E_a / \text{RT}) \qquad (\text{équation 1.4})$$

où P_0 est la constante de perméabilité, E_a l'énergie d'activation pour le transport de H et T la température. Ainsi, il est possible d'élever de flux de H₂ au travers de la membrane en augmentant P, (PH₂, amontⁿ - PH₂, avalⁿ) ou T et en diminuant *l*. L'augmentation de certains de ces paramètres ((PH₂, amontⁿ - PH₂, avalⁿ) ou T) est cependant plus coûteuse que la diminution de l'épaisseur de la membrane. Typiquement, une température de 300-600°C (selon les matériaux constituants la membrane) est adéquate pour la purification, et augmenter T rendrait le procédé encore plus complexe pour des questions de dégradation thermique.

Le fait de diminuer l'épaisseur joue également un rôle positif sur le coût des matériaux. La réduction de l'épaisseur d'un facteur 2 engendre théoriquement une augmentation du flux du même facteur. De même, la quantité de matière nécessaire est diminuée par 2, ce qui est non négligeable étant donné que le Pd est un métal noble et coûteux. Dans le cadre de cette étude sur la fabrication des membranes, un des objectifs sera donc d'optimiser les méthodes de déposition pour diminuer l'épaisseur *l* tout en gardant un dépôt dense qui recouvre totalement le substrat, assurant une sélectivité maximale.

1.1.3.3. Le choix des matériaux pour les membranes

L'application de la différence de pression ainsi que la température d'opération engendrent des contraintes thermo-mécaniques importantes sur les matériaux en présence. La littérature est vaste sur le sujet des matériaux possibles [14] et ces considérations portent à choisir la solution suivante : déposer un matériau perméable à l'hydrogène directement sur un substrat poreux métallique. D'abord, cela permet de dissocier les fonctions 'tenue mécanique' et 'perméabilité à l'hydrogène' de la membrane. Ensuite, le fait d'utiliser un substrat poreux métallique plutôt que céramique diminue l'écart des coefficients d'expansion thermique du substrat et de la membrane, ce qui réduit le risque de décollement du film après déposition. Enfin, les matériaux métalliques offrent une tenue mécanique généralement satisfaisante pour supporter la différence de pression appliquée.

Aussi, les matériaux choisis doivent-ils accepter les fortes variations de température. En effet, ce projet visant principalement une amélioration de l'étape de purification et séparation en sortie des vaporéformeurs, il faut des filtres capables de résister à des contraintes de cyclage thermique. Ces variations entre hautes et basses températures sont très contraignantes, et les membranes métalliques peuvent certainement

remplir ces exigences. Plusieurs matériaux métalliques sont candidats quant à la perméabilité de l'hydrogène :

- certains métaux purs tels que le Pd, V, Ta, Ti. L'inconvénient majeur est la fragilisation par l'hydrogène (Pd) et la formation de couches inertes (V, Ta, Ti).
 S'ensuivent des limitations au niveau de la durée de vie (cyclabilité et tenue à long terme);
- des alliages amorphes (typiquement du groupe IV et V). En revanche, la thermodynamique favorise la recristallisation. La tenue mécanique et la perméabilité en sont affectées ;
- des métaux comme le Ta et le V recouverts de Pd. La composition et la structure de la membrane peuvent être modifiées par des problèmes de diffusion (amplifiés aux hautes températures), ce qui perturbe la perméabilité du matériau;
- des alliages binaires de Pd avec Cu, Ag, Y, Ni, Rh, Ru, In, Au, Ce et Fe. Certains de ces alliages ont montré des comportements intéressants, notamment en termes de sélectivité, de cyclabilité, ou encore de résistance à l'empoisonnement en présence de H₂S. Les gammes de compositions sont cependant restreintes, et peu d'information existe sur les mécanismes responsables de ces propriétés. Enfin, certains alliages ternaires ont été étudiés, même si la gamme de composition est encore plus limitée [15].

L'utilisation du palladium sous forme alliée plutôt que pur réduit notablement la masse requise. De surcroît, les systèmes tels que le Cu-Pd possèdent une structure ouverte (cubique à corps centré, BCC) à haute température, plus favorable à la diffusion de l'hydrogène que les structures compactes (cubique à faces centrées, FCC). En effet, la compacité des structures BCC est de 0.68, tandis qu'elle est de 0.74 pour les FCC. Finalement, l'ajout d'un second élément peut permettre de diminuer la température critique au-delà de laquelle la transition $\alpha \rightarrow \beta$ disparaît (la présence de cette transition cause la mauvaise tenue mécanique du Pd en cyclage).

A l'heure actuelle, les performances des membranes à base de Pd restent derrière les standards de l'industrie en termes de flux d'hydrogène. Il y a fort à parier que cela soit dû à un manque d'optimisation des procédés de déposition, notamment par voie chimique. Les dépôts sont en effet relativement épais et leur morphologie (rugosité) peu contrôlée. Le flux d'hydrogène pourrait être augmenté, et le coût diminué en optimisant les méthodes de déposition des membranes métalliques. C'est notamment ce qui est visé dans le cadre de ce projet.

Toujours est-il que le recours à des alliages de type Pd-M multiplie les possibilités et qu'il peut être difficile de justifier le choix de (M) et la proportion (x dans Pd_x-M_{1-x}) des éléments à allier au Pd. Cette complexité s'accroît naturellement dans le cas où l'on s'intéresse à des alliages ternaires de Pd, qui pourraient apporter des pistes intéressantes quant aux problèmes de cyclabilité de ces matériaux. Dans le cas de cette étude, le matériau M choisi est le cuivre. Plusieurs études existent sur le sujet mais restent incomplètes lorsqu'il s'agit du contrôle et de l'optimisation des paramètres du procédé d'électrodéposition [15].

1.1.3.4. Procédé d'électrodéposition

Depuis les dernières années, nombre de groupes de recherche se sont intéressés à la déposition par voie chimique ('electroless deposition') pour la synthèse de membranes perméables à l'hydrogène [16-18]. Cette technique permet de déposer un métal sans avoir recours à une source de courant externe, ce qui lui confère un avantage notable. Un agent de réduction s'oxyde et réduit un cation métallique tel que Pd²⁺ pour former un dépôt métallique (Pd) sur un substrat choisi. Des dépôts de composition mixte peuvent être obtenus en changeant la nature du cation métallique (Cu²⁺, Ag⁺, etc.) [19] et en effectuant des dépositions successives [20-25]. L'avantage majeur de cette méthode provient de sa simplicité et de sa facilité de mise en œuvre. Cependant, le faible nombre de paramètres limite les moyens d'action sur le contrôle de la morphologie des films déposés. Egalement, la formation d'alliages requière un traitement thermique assurant

l'interdiffusion des éléments métalliques [26]. Ceux-ci sont responsables de la piètre qualité du dépôt après recuit. Généralement, un dépôt de plus grande épaisseur permet de contourner ces limitations, ce qui réduit considérablement les performances des membranes en termes de flux et augmente les coûts (en matériaux notamment) [27].

Le procédé proposé dans le cadre de cette étude pour la déposition des films métalliques est l'électrodéposition. Il offre un certain contrôle sur la morphologie et les phénomènes de croissance des métaux [28]. De plus, les cations à déposer peuvent former directement un alliage en une seule étape, dans un unique bain électrolytique contenant toutes les espèces métalliques dissoutes [29-31]. La co-électrodéposition [32-37] est une technique idéale pour la synthèse de films denses. En agissant sur les paramètres de déposition (potentiel ou densité de courant, temps de déposition, temps d'attente entre les pulses de déposition, concentration de la solution en sels, etc.), la croissance d'une couche dense et adhérente au substrat sera favorisée. La composition des films sera modulée principalement par la composition des sels dissous en solution aqueuse [38]. Certaines études présentent la possibilité d'utiliser des additifs tels que des polariseurs, agissant sur le transfert de masse ou le transfert de charges [39-40]. Il sera possible d'y avoir également recours dans le cas où l'action sur les paramètres de déposition se révèle insuffisante quant à la densité des dépôts. Dans certains cas, un film mince (typiquement de l'ordre de 100 nm) peut être préalablement déposé à haute densité de courant et à faible concentration en cations métalliques en vue d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat. Cette couche pourra également prévenir la diffusion atomique entre le substrat et l'alliage, ainsi que les éventuels changements de composition, de tenue mécanique et de structure [41-43].

Le procédé d'électrodéposition est sensible à la densité de courant appliquée. Celle-ci peut influencer le taux de déposition, l'adhésion de la membrane au substrat et sa qualité finale [44]. La densité de courant varie localement en surface du substrat ; les surfaces extérieures ont tendance à avoir une plus grande densité de courant que les surfaces intérieures, puisqu'elles sont exposées aux fortes lignes de champs. De ce fait, la vitesse de déposition perpendiculairement au substrat est plus grande que parallèlement au substrat. Ce phénomène est également rencontré dans la déposition par voie chimique. Aussi, les imperfections (trous, craques, marches, etc.) du substrat reçoivent des lignes de champ d'intensité irrégulière, ce qui favorise l'hétérogénéité du dépôt.

Lors de l'utilisation de substrats poreux, comme c'est le cas pour ce projet, des techniques d'impulsion de courant (ou de potentiel) seront appliquées, pendant lesquelles les cycles de déposition alternent avec les cycles de repos. Le but en est de réduire l'épaisseur de la couche de diffusion, favoriser les phénomènes de nucléation par rapport à la croissance des cristallites, de minimiser l'écart entre les taux de dépôt parallèles et perpendiculaires par rapport au substrat, et enfin d'augmenter la densité et la qualité finale des films [45-48].

1.2. Plan du projet

Ce mémoire de maîtrise s'organise de la manière suivante. A la suite de cette introduction, le chapitre 2 intitulé 'Points théoriques' développera les notions d'électrochimie permettant une bonne compréhension de l'exploitation des résultats. Il abordera également les méthodes de calculs qui ont permis d'extraire les résultats de l'étude ainsi que les raisons des choix des matériaux et des traitements appliqués. Le troisième chapitre précisera quel matériel a été utilisé pour les expériences et détaillera les méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques des films synthétisés afin d'obtenir les informations les plus complètes possibles sur les propriétés de ces matériaux. La diffraction des rayons X (DRX) sera utilisée pour identifier la structure des matériaux, les phases en présence ou encore la taille des cristallites. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) permettra de connaître, respectivement, la morphologie et la composition chimique des membranes. Ces différentes caractérisations seront effectuées à chaque étape de la fabrication des films et si nécessaire, après l'étape de traitement thermique. Toutes ces mesures et caractérisations seront réalisées au laboratoire de l'INRS-EMT. Les deux derniers chapitres exposeront et expliqueront les résultats obtenus tout au long du projet. Le chapitre 4 se concentrera sur le contrôle de la composition des membranes en fonction des paramètres de déposition et des caractéristiques de l'électrolyte, tandis que le chapitre 5 présentera les résultats liés aux changements structuraux de la phase A1 à B2. Cette dernière partie détaillera les effets des paramètres de la déposition (agitation, mode de déposition pulsé, etc.) sur la morphologie. Elle présentera finalement les résultats de déposition de films de Cu-Pd sur des substrats de natures différentes. Ce mémoire se terminera par une conclusion répondant à la problématique initiale.

2. Points théoriques

2.1. Electrodéposition

2.1.1. Généralités

L'électrodéposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et se réduit pour former un dépôt métallique solide à la cathode. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. Au cours de la déposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte. Le phénomène est régi par l'équation suivante :

$$M^{n+} + n *e^{-} \rightarrow M$$
, où M est le métal considéré (équation 2.1)

Pour que la réaction de réduction ait lieu, il est nécessaire que le potentiel soit plus négatif que le potentiel réversible de la réaction considérée. Le procédé d'électrodéposition peut se décomposer en plusieurs étapes, qui sont illustrées à la Figure 4.



Figure 4 : Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition (extrait de la référence [56]).

En premier lieu, un ion métallique se réduit. Il se dépose ensuite sous forme atomique à la surface du substrat, dans une étape de nucléation. L'emplacement de cet atome n'est pas complètement aléatoire. Certains sites du substrat, tels que les défauts (ponctuels, joints de grains, dislocations, pores, macles, etc.), présentent des énergies de nucléation plus faibles, ce qui favorise la déposition. L'atome déposé crée lui-même un site énergétique propice à la déposition d'autres ad-atomes, liés entre eux par des liaisons covalentes. Les amas d'atomes vont alors croître parallèlement et perpendiculairement à la surface. Cette étape représente la germination et la croissance des atomes déjà déposés. La surface du substrat sera ultimement recouverte par des couches superposées d'atomes, formant ainsi le dépôt métallique souhaité. La qualité initiale de la surface du substrat est généralement déterminante pour les caractéristiques morphologiques, mécaniques et structurales du film.

2.1.1.1. Avantages du procédé d'électrodéposition

L'électrodéposition est généralement utilisée pour recouvrir un objet d'une couche métallique mince. Ses avantages majeurs sont sa facilité d'emploi, la possibilité d'ajuster les paramètres de déposition (potentiel, temps de déposition, température agitation, mode de déposition, etc.) et de créer des revêtements sur des pièces de géométries complexes. Cependant, le nombre élevé de paramètres variables peut rendre cette méthode de déposition difficile à optimiser. C'est pourquoi une étude systématique mettant en relief l'influence de chaque paramètre peut être menée, selon la propriété du film qu'il convient d'optimiser (rugosité, composition, etc.).

La technique de déposition auto-catalytique ou chimique ('electroless deposition') est également utilisée pour former un revêtement métallique sur une électrode. Cependant, elle ne requière pas de courant électrique et son principe de déposition se base sur les réactions chimiques induites par la présence d'un agent de réduction en solution aqueuse. Un des grands avantages est le fait de pouvoir l'utiliser sur des substrats non conducteurs électriques. Cependant, en comparaison avec l'électrodéposition, les taux de déposition sont bien inférieurs et le nombre de paramètres ajustables très réduit, ce qui limite les possibilités d'optimisation du procédé et des propriétés des films synthétisés.

2.1.1.2. Paramètres influençant les dépôts

La fonctionnalité et la qualité d'un film électrodéposé dépendent des caractéristiques du dépôt (structure, morphologie et rugosité de surface, composition, etc.). Ces caractéristiques sont contrôlées par les paramètres de déposition.

2.1.1.2.1. Potentiel et courant

L'électrodéposition peut s'effectuer soit en fixant le potentiel (potentiostatique), soit en fixant le courant (galvanostatique), soit en appliquant des impulsions de potentiel ou de courant (pulsé). Cette dernière méthode, généralement employée afin d'améliorer la morphologie des dépôts, méritera une attention particulière et sera détaillée plus loin.

La Figure 5 schématise la réponse électrochimique typique d'une électrode soumise à l'application d'un balayage de potentiel vers les potentiels négatifs. On observe un pic de courant relié au phénomène de diffusion des espèces oxydées vers la surface de l'électrode. Il correspond, en d'autres termes, à la réduction d'un cation métallique M^{n+} et à sa déposition à la surface de l'électrode, tel que suggéré dans l'équation 2.1.



Figure 5 : Schéma du principe de la voltammétrie linéaire.

Dans un premier temps, le courant (négatif par convention pour les courants de réduction) est constant tant que le potentiel n'est pas suffisamment négatif. A partir d'un certain potentiel (qui dépend de la nature des ions M^{n+}), l'intensité du courant augmente, indiquant que l'électrodéposition devient thermodynamiquement et cinétiquement favorable. Le courant détermine la vitesse de la réaction de réduction et a une influence notable sur l'aspect du dépôt. Pour des potentiels faibles, le transfert de charge gouverne la déposition. La vitesse de nucléation est par conséquent lente et le nombre de centres de nucléation faible, ce qui mène à la formation de dépôts poreux et rugueux. Pour des potentiels plus négatifs, les densités de courant sont élevées et l'électrodéposition est gouvernée par la diffusion. Les sites de nucléation sont plus nombreux du fait que l'énergie apportée par le potentiel est suffisamment élevée pour activer la surface. La vitesse de croissance est également élevée, favorisant la formation de structures

dendritiques. Dans les cas où le potentiel se rapproche de celui du dégagement d'hydrogène, les bulles formées à la surface de l'électrode contribueront à la formation d'un dépôt très poreux et de surface spécifique élevée.

La déposition pulsée se définit par l'application d'une impulsion de potentiel (ou de courant) de quelques millisecondes immédiatement suivie d'une relaxation du système. Ce principe est schématisé à la Figure 6.



Figure 6 : Schéma illustrant les principes de déposition non pulsée (A) et pulsée (B).

Le cas non pulsé correspond simplement à l'application d'un potentiel fixe pendant toute la durée de la déposition. Le cas pulsé fait intervenir plusieurs paramètres de réglage, tels que les potentiels de travail (E_{on}) et de repos (E_{off}), chacun étant assigné à un temps de travail (t_{on}) et un temps de repos (t_{off}). La période de travail permet une déposition rapide des particules métalliques sur l'électrode. Celle de relâchement offre la possibilité aux espèces ioniques de l'électrolyte de repeupler la surface de l'échantillon de manière homogène. A cette étape, il n'y a en principe ni oxydation, ni réduction. Dans le cas d'une co-électrodéposition, le potentiel de repos est délicat à établir. Il faut éviter que l'une des espèces ne s'oxyde pendant que l'autre espèce se dépose, ce qui conduirait à des compositions éloignées de celles attendues. Cette technique permet de déposer des films généralement plus adhérents et denses que par les procédés classiques. De plus, elle améliore la vitesse de nucléation et favorise les phénomènes de transport de masse lors de la déposition [49-55].

2.1.1.2.3. Concentration des sels

La concentration ionique du milieu électrolytique est directement liée aux taux de déposition, à la morphologie et au recouvrement du substrat. En effet, la cinétique des étapes de nucléation et de croissance augmente avec la concentration des ions. Pour la nucléation, cela est vrai dans le cas d'une cinétique de nucléation d'ordre 1, c'est-à-dire n'étant pas limitée par l'énergie de surface. Une vitesse de déposition trop élevée pourra néanmoins avoir un effet néfaste sur la qualité finale du dépôt. Dans ce cas, il s'agira de trouver un compromis pour maximiser les taux de déposition tout en conservant des propriétés morphologiques et une tenue mécanique acceptables.

Lors de la synthèse de membranes bimétalliques, le ratio des sels entre bien sûr en ligne de compte. Il permet d'ajuster la composition finale des films (dans notre cas en cuivre et en palladium). Le système sera cependant plus complexe à maîtriser puisque deux métaux de nature différente ne se déposent pas aux mêmes vitesses et ne suivent pas obligatoirement les mêmes évolutions cinétiques face à l'application du potentiel.

Le fait d'augmenter la concentration des sels métalliques (jusqu'à une certaine valeur) permet une amélioration du rendement faradique de la réaction de réduction. Cela présente un intérêt certain lors de dépositions à fortes surtensions où la réduction de l'eau entre en compétition avec la réduction des ions métalliques [56].

2.1.1.2.4. Importance du substrat

Le choix du substrat de déposition est important et directement lié à l'application visée. Dans certains cas, le support est imposé ; par exemple, lorsqu'il s'agit de protéger une surface ou d'en améliorer les propriétés (anodisation, chromation, etc.). D'autres matériaux sont utilisés pour des applications bien spécifiques, où le substrat peut difficilement être remplacé. C'est le cas notamment du silicium dopé, employé pour ses propriétés électroniques et électromagnétiques reconnues. Par contre, pour des utilisations électrocatalytiques, le choix du substrat est prédominant en ce qui concerne les propriétés

des films déposés dessus. Plusieurs critères peuvent aider à la prise de décision selon l'application visée. Dans le cas de la synthèse de membranes auto-supportées par exemple, soit le substrat doit être le plus lisse possible [57], soit on peut utiliser un revêtement sacrificiel copolymère entre autres [16]. D'autres utilisations exigent une forte adhérence du dépôt au substrat. C'est le cas notamment du procédé de galvanisation à chaud avec électrodéposition pulsée visant à protéger l'acier de la corrosion [58]. Dans le cas de la synthèse d'un bimétallique, le substrat lui-même peut représenter un des métaux, tandis que le second sera électrodéposé. Un alliage pourra être obtenu au travers d'une étape de recuit assurant l'interdiffusion. Le substrat peut finalement être choisi en fonction de la structure du métal à déposer. Dans certains cas, des comparaisons cristallographiques, portant notamment sur les paramètres de maille des deux métaux, peuvent mener à des dépositions dites épitaxiales comportant des hétérojonctions, où les cristaux des deux métaux ont un certain nombre de symétries en commun. Il en résulte une adhérence élevée du film sur le substrat [59].

2.1.1.2.5. Temps de déposition et épaisseur

Le procédé d'électrodéposition d'un métal sur le substrat peut se décomposer en deux étapes successives. Dans un premier temps, les ions métalliques en solution se déposent sur le substrat. Par la suite, une fois que le substrat est complètement recouvert par le métal de déposition, le métal en solution se dépose sur lui-même (auto-déposition) à une cinétique qui lui est propre. La vitesse de déposition deviendra alors constante et l'épaisseur du dépôt sera proportionnelle au temps de déposition. De cette manière, l'épaisseur des films est ajustable en fonction des besoins et des substrats poreux, par exemple, nécessiteront des dépôts plus épais pour recouvrir totalement les pores.

2.1.1.3. Electrodéposition de bimétalliques

La synthèse de bimétalliques peut reposer sur deux principes de déposition distincts : l'électrodéposition successive ou la co-électrodéposition. Dans le premier cas, les métaux qui constituent le film sont déposés en plusieurs étapes et différents électrolytes pourront être utilisés. Dans ce cas, un traitement thermique assure l'interdiffusion des métaux pour généralement former un alliage. Ce procédé n'est pas employé dans cette étude, et la seconde méthode est donc celle qui sera développée. Elle est principalement appliquée pour la déposition d'alliages ou de films polyphasés, et ne nécessite qu'une unique étape de déposition dans un seul électrolyte contenant tous les ions métalliques d'intérêt.

Le principe de base de la co-électrodéposition est simple si l'on ne porte pas attention à la morphologie ou la tenue mécanique du film. Il suffit en effet de réaliser une électrolyse à forte densité de courant pour déposer les deux métaux à la cathode. Dans ce cas, la porosité, la composition et l'adhérence risquent d'être de piètre qualité, et le procédé n'offre aucune garantie d'obtenir un alliage. En revanche, plusieurs paramètres tels que le potentiel, l'agitation, la composition du bain, etc. sont accessibles pour moduler la déposition et influencer directement la composition, la porosité, la tenue mécanique et la qualité générale du film. Déterminer les conditions optimales de déposition s'avère bien entendu plus compliqué pour un alliage métallique que pour un seul métal. Des approches systématiques sont donc le plus souvent de rigueur.

2.1.1.3.1. Influence du potentiel

Le principe de co-électrodéposition repose sur la déposition simultanée de deux cations métalliques contenus dans l'électrolyte (A^{n+} et B^{n+}) par l'application d'un potentiel (ou courant). Pour ce faire, le potentiel du substrat doit être inférieur aux potentiels de réduction des deux métaux A et B (Figure 7).



Figure 7 : Courbes de polarisation cathodique lors de la déposition de métaux A et B (inspiré de la référence [56], p.60).

Pour que la co-électrodéposition soit le plus facile à réaliser et à contrôler, il est important que les potentiels standards de réduction des deux métaux soient les plus proches possibles. Dans le cas contraire, les vitesses de déposition risqueraient d'être très éloignées, ce qui favoriserait la déposition préférentielle de l'un des métaux. Cependant, des solutions existent pour réduire cet effet, notamment en modifiant le ratio des sels métalliques et leur concentration. Ce paramètre influence également la stœchiométrie des dépôts, et apparemment de manière plus importante lorsque la déposition est de type potentiostatique (ou galvanostatique) plutôt que pulsée.

2.1.1.3.2. Température et agitation

L'agitation et la température sont des paramètres tous deux liés au renouvellement de la double couche en ions métalliques. L'arrivée des espèces ioniques à la surface de l'électrode repose sur trois types de transfert de matière :

- la migration : c'est le déplacement de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique ;
- la diffusion : c'est la mise en mouvement d'espèces sous l'influence d'un gradient de concentration ;

• la convection : c'est le transport d'espèces sous l'agitation (hydrodynamique) de la solution électrolytique.

L'effet que la température et l'agitation du bain ont sur la déposition et la composition des dépôts résulte de plusieurs phénomènes :

- l'augmentation de la température augmente le potentiel standard de déposition des cations (anoblissement). À potentiel donné, les taux de déposition des deux métaux seront donc plus élevés ;
- L'accroissement de la température augmente également la concentration des ions métalliques dans la couche de diffusion du fait des taux de diffusion et de convection supérieurs (notamment dus à l'élévation de l'agitation moléculaire);
- L'action de l'agitation de l'électrolyte a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche de diffusion. De plus, l'influence de l'agitation est prédominante par rapport à la température ou la densité de courant. L'agitation repose sur le renouvellement des espèces ioniques en surface de la cathode, c'est-à-dire dans la double couche. De fait, les vitesses de déposition des métaux augmentent et la composition finale du dépôt se rapproche du ratio de concentration ionique du bain [60].

Le fait d'agiter l'électrolyte assure un renouvellement des espèces ioniques à l'interface de la cathode. La Figure 8 illustre ce principe en montrant la concentration ionique à l'interface en fonction de la distance de la surface de la cathode. Au cours de la déposition et en l'absence d'agitation mécanique, le profil de concentration ionique à l'interface possède l'allure du schéma de droite (8B). L'appauvrissement en Cu²⁺ et Pd²⁺ provient du fait qu'ils se sont déposés sur l'électrode. En présence d'agitation (8A), le profil de concentration proche de la surface de l'électrode se rapprochera de celui présent dans le cœur de l'électrolyte.



Figure 8 : Schéma montrant la concentration des espèces ioniques en fonction de la distance à la surface de la cathode selon que la solution est agitée (A) ou non agitée (B).

L'agitation peut également avoir une influence sur la morphologie des films. Le coefficient de rugosité (R_f), calculé de la façon décrite dans le chapitre 2, permettra de quantifier l'importance de l'agitation sur la surface des dépôts.

2.1.1.3.3. Composition du bain, ions complexes et pH

Parmi tous les paramètres qui entrent en compte dans la composition des dépôts, le ratio de concentration des sels $(A^{n+}) / (B^{n+})$ dans l'électrolyte est le plus influent. C'est donc sur ce ratio que l'on se base généralement pour s'approcher de la composition recherchée des films. Cependant, celle-ci diffère bien souvent du ratio exact des sels incorporés, du fait que l'un des deux métaux se dépose préférentiellement par rapport à l'autre. La méthode généralement employée consiste à faire varier le ratio tout en gardant une concentration totale en cations métalliques ((A^{n+}) + (B^{n+})) constante. De cette manière, un balayage des compositions est possible et rend l'ajustement des concentrations plus facile.

Le pH est une variable qui a montré avoir une influence sur les films électrodéposés. Il est en revanche difficile de connaître l'importance de son action sur les propriétés finales des dépôts. Certaines études ont montré que le pH pouvait influencer la structure cristalline du dépôt d'alliages de Pd-Co [61]. Egalement, il a une action directe
sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène, elle même reliée à la tenue mécanique et à la porosité des dépôts. D'autres travaux ont mis en relief, d'une part, le lien entre la variation du pH et son influence directe sur le potentiel de réduction du Cu [62], et, d'autre part, son rôle dans la stabilité des complexes en solution [60].

2.2. Propriétés des matériaux déposés

2.2.1. Le Pd et l'hydrogène

Plusieurs métaux sont reconnus pour posséder de bonnes propriétés d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène. C'est notamment le cas du palladium. Avant d'être absorbées dans le volume du matériau, les molécules d'hydrogène doivent d'abord passer par la surface du métal. Aussi, parmi les phénomènes de surface et de volume, l'un est toujours cinétiquement limitant par rapport à l'autre (généralement ceux de surface). Cela dépend de la qualité électrocatalytique de la surface (liée à la rugosité) et des propriétés de diffusion de l'hydrogène dans le volume.

2.2.2. La fragilisation des métaux à l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans la structure d'un matériau métallique peut entraîner des détériorations importantes du métal et de ses propriétés mécaniques. Ce phénomène est particulièrement présent pour certains métaux, et notamment les aciers (lors de ruptures dites différées) et dans le cas de cette étude, le palladium. Une fois l'hydrogène localisé dans le réseau métallique, il peut provoquer plusieurs types de dégâts tels que :

 une précipitation sous forme d'hydrures, ce qui est valable pour le Ti et d'autres métaux réactifs à l'hydrogène (Zr, V, Ta, etc.);

- une recombinaison où l'hydrogène se retrouve sous forme moléculaire du fait de la présence de défauts macro- ou microscopiques. Cela induit des pressions internes colossales, responsables de déformations visibles du métal et qui prennent la forme d'éclatements ou de boursouflures ;
- une fragilisation mécanique du métal à cause des atomes d'hydrogène qui interagissent avec les dislocations de la maille cristalline. Il peut s'ensuivre une diminution de la capacité de déformation plastique du métal.

La prévention de ce phénomène est délicate et il n'existe pas de solution unique. Il s'agit généralement d'adapter les conditions d'opération afin de minimiser l'exposition du métal à l'hydrogène. Sinon, certaines études ont montré la possibilité de réduire ces effets en utilisant des alliages plutôt que des métaux purs. C'est le cas en particulier de l'ajout du cuivre au palladium [63].

2.2.3. Les alliages de Cu-Pd

2.2.3.1. Diagramme de phases

Les alliages de palladium-cuivre peuvent revêtir différentes structures selon leur composition et la température. La connaissance de ces deux données est contenue dans le diagramme de phases de l'alliage. Il est représenté à la Figure 9, en pourcentage massique et en pourcentage atomique.



Figure 9 : Diagramme de phases du système binaire Cu-Pd, en vue globale (en haut) et zoomée sur la structure B2 (en bas) [64].

Dans un souci d'uniformité et pour alléger les notations, toutes les données de composition seront exprimées en pourcentage atomique (% at.). Plusieurs phases sont visibles et la première remarque porte sur le fait que la phase cubique à faces centrées, FCC (notée également α ou A1), est prédominante. Dans cette structure, les atomes de Pd et de Cu peuvent occuper indifféremment les sites fcc de la structure cristalline et former une solution solide. Cela signifie que la structure reste la même lorsque la composition varie, et que des phénomènes de substitution atomique interviennent pour adapter la teneur des éléments dans l'alliage.

La courbe de transition solide-liquide varie en composition entre 1065°C pour le Cu pur et 1555°C pour le Pd pur. Ensuite, quatre autres phases existent pour des compositions allant de 8 à 60 % at. de Pd :

 une phase β pour des compositions comprises entre 36 et 47 % at. de Pd. C'est la seule structure de type B2 (voir Figure 10), comparable à celle de la molécule de CsCl. Selon le degré d'ordonnancement des atomes de l'alliage, certains pics caractéristiques de la structure CsCl peuvent s'éteindre du fait de l'apparition de certaines symétries dans la maille ;



Figure 10 : Schéma d'une structure de type B2 [65].

- deux autres phases à faces centrées, nommées respectivement 1D-LPS (a) et 2D-LPS (b) dans la littérature. Elles sont les acronymes de 'one (or two) dimensional long period superlattice'. Leur domaine d'existence s'étend de [18,5 à 25] et de [25,5 à 30] % at. de Pd, respectivement. Elles possèdent les caractéristiques des structures à faces centrées, mais n'appartiennent pas au réseau de bravais cubique. Les mailles élémentaires sont soit étirées dans une direction (tetragonal), soit déformées de telle sorte qu'un des angles de la maille n'est pas droit (monoclinique). Dans tous les cas, l'alliage formé dans cette gamme de composition est de type Cu₃Pd ;
- Finalement, une phase dite 'L1₂' a été identifiée. Son domaine d'existence est compris entre 8 et 23 % at. de Pd et cette structure s'apparente à celle du AuCu₃ (Figure 11). Les atomes aux sommets du cube sont de nature différente (Au) de ceux au centre des faces (Cu).



Figure 11 : Schéma d'une structure de type L1₂ [65].

Dans le cadre de cette étude, l'intérêt se portera sur les phases A1 et B2 uniquement, reconnues pour leurs propriétés de diffusion de l'hydrogène [18, 63].

2.2.3.2. Cristallographie

2.2.3.2.1. Solutions solides

Une solution solide peut se définir comme étant une phase cristalline de composition variable. Il existe deux types de solutions solides simples : d'insertion et de substitution. La première concerne le cas où un atome introduit dans la maille occupe un site généralement vide. Un exemple serait la carburation de l'acier, qui sert à augmenter la teneur du métal en carbone pour le durcir. La seconde, d'intérêt dans les alliages Cu-Pd, consiste à remplacer un atome par un autre de charge similaire dans la structure. Il existe des variantes plus complexes, mais qui ne nécessitent pas d'être développées dans le cadre de ce travail. Une solution solide peut se présenter sous diverses formes, soit ordonnée, désordonnée ou partiellement ordonnée. Si un alliage est ordonné, la séquence des atomes est parfaitement régulière (voir Figure 12b). A l'inverse, un agencement désordonné (Figure 12a) implique une répartition aléatoire et imprévisible des atomes dans le cristal. Dans le cas du Cu-Pd, la phase A1 est de type désordonné et la phase B2 de type ordonné. Le point situé à l'intersection de T = 596°C et [Pd] = 40 % at. (Figure 9) représente la transition d'ordre-désordre de l'alliage.



Figure 12 : Représentation schématique des alliages sous forme désordonnée (a) et ordonnée (b) [66].

2.2.3.2.2. Mécanismes de diffusion de H dans les alliages

Si l'on se basait uniquement sur l'observation de la taille des sites interstitiels octaédriques (les plus probables pour la diffusion de H dans des structures FCC et BCC), alors les atomes d'hydrogène diffuseraient plus facilement dans un cristal de type FCC. En effet, la taille des sites octaédriques d'une maille Cu-Pd FCC est estimée à 0,5Å, tandis que celle d'une maille Cu-Pd B2 est proche de 0,2Å. Le rayon atomique de l'atome d'hydrogène étant proche de 0,3Å, il serait logique de penser que la diffusion est supérieure dans la maille FCC. Or la littérature prévoit l'inverse [67] et certaines études ont donc exploré le sujet afin de trouver des explications [68]. Les résultats obtenus montrent que les énergies de liaison entre l'hydrogène et les atomes de Cu et Pd, ainsi que l'énergie d'activation de la diffusion, sont bien inférieures dans le cas d'une structure ordonnée (B2) par rapport à une structure désordonnée (A1). Les mécanismes expliquant en détail les raisons de ces interactions sont complexes et dépendent de la structure et de la composition de l'alliage.

2.2.4. Importance de la morphologie des dépôts

La morphologie est une caractéristique qui peut se définir comme l'état de surface d'un matériau. Elle peut dépendre de bien des paramètres, surtout dans le cas d'un film électrodéposé.

L'objectif, en ce qui concerne la morphologie, est de parvenir à diminuer la rugosité autant que possible afin d'obtenir des dépôts les plus lisses et denses possibles. De ce fait, l'épaisseur des films pourra être minimisée tout en assurant des flux de traitement élevés pour la purification de H₂, sans doute aussi que la tenue mécanique en sera améliorée. Cela pourrait être utile dans le cas de la synthèse de filtres auto supportés. Ensuite, le fait d'être capable de modifier la rugosité des films au cours du processus de déposition offre des possibilités variées. Par exemple, synthétiser des dépôts faiblement poreux dans leur volume, mais avec une surface rugueuse aurait comme conséquence une importante surface électrochimiquement active. Le gaz dihydrogène se dissociant en

hydrogène atomique en surface du film, cette étape de la purification serait améliorée d'un point de vue cinétique.

La morphologie est évaluée de deux manières différentes dans le cadre de ce travail. Dans un premier temps, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) permettent d'observer l'état de surface et l'agencement des particules électrodéposées (lisse, rugueux, en forme de chou-fleur, etc.). Par la suite, des analyses électrochimiques, telles que décrites dans le chapitre 3, évaluent de manière assez efficace le coefficient de rugosité des films (en donnant une valeur moyenne). La porosité (information sur le volume) n'est pas calculée ni évaluée dans cette étude puisqu'elle requière des analyses plus complexes. On considérera donc un lien étroit entre la rugosité et la porosité en se basant sur des calculs de propriétés de surfaces.

2.3. Traitements thermiques

A l'observation du diagramme de phases du système Cu-Pd, il apparaît clairement que la synthèse de la structure B2 implique une étape de traitement thermique. Celle-ci comprend une phase de montée en température, une phase de maintien qui laisse le temps à la température établie d'atteindre le cœur de l'échantillon, et une phase de descente en température pour retourner au système ambiant.

2.3.1. Les paramètres

2.3.1.1. La température

Dans un premier temps, la température se doit d'être choisie en fonction de la phase à synthétiser et de la composition de l'alliage déposé. La vitesse de diffusion thermique augmente avec la température. Ainsi, à température plus élevée, le temps de traitement pourra être réduit. La limite supérieure de la température à appliquer se situe

autour de 600°C pour la synthèse de la phase B2. Cependant, le domaine d'existence de cette structure réduit progressivement lorsque la température augmente au-dessus de 400°C. Il faudra donc veiller à garder une marge suffisante, prenant en considération les marges d'erreurs sur la composition. Le recuit est choisi à 400°C, température pour laquelle le domaine B2 est le plus large en composition.

2.3.1.2. Le temps

La durée pendant laquelle est maintenue la température est également reliée à la diffusion thermique. Pour que la structure du film de Cu-Pd soit entièrement B2 (jusque dans le volume), il faut que la totalité du film soit à température la plus homogène possible. Pour cela, le temps de maintien doit être suffisamment long (voir Figure 13). Dans un premier temps, l'objectif sera de synthétiser la phase B2, donc d'assurer un temps de maintien plus long que nécessaire pour que le changement de phase ait lieu partout dans le film. Le temps choisi est donc long (24 h). Ensuite seulement, un travail d'optimisation permettra de diminuer ce temps de traitement pour des raisons de facilité d'opération, de coût, etc. en vue des applications industrielles.



Figure 13 : Représentation schématique de la variation de température lors du traitement thermique. La température est tracée en fonction du temps.

2.3.1.3. L'atmosphère

L'environnement gazeux dans lequel a lieu le traitement thermique tient également une place importante. En effet, dans l'air ambiant, le cuivre s'oxyde avec l'oxygène. La cinétique de cette réaction augmente avec la température, et probablement qu'une grande partie du Cu des films s'oxyderait à 400°C. C'est pourquoi il est primordial de se placer dans une atmosphère neutre, voire légèrement réductrice. Généralement, l'azote (N₂) ou l'argon (Ar) sont de bons candidats. L'azote peut réagir avec le substrat de Ti, le choix s'oriente donc vers l'Ar. De surcroît, l'ajout d'un faible pourcentage de dihydrogène (H₂) permet d'établir un milieu réducteur, ce qui empêche le Cu de réagir avec l'éventuel oxygène résiduel.

Avant chaque traitement thermique, une étape de purge d'une durée de 30 minutes (avant la montée en température) est effectuée pour s'assurer que la totalité de l'air (O₂, N₂) est évacuée.

2.3.1.4. La méthode de refroidissement

La dernière étape du traitement thermique est la descente en température vers l'ambiante. Il existe plusieurs méthodes pour cela dont celle qui consiste à refroidir lentement le matériau traité tout en maintenant l'atmosphère contrôlée. Dans ce cas, théoriquement, il retrouvera sa structure stable à température ambiante. Souvent, ce type de refroidissement s'intègre dans une technique de traitement qui a pour but de relaxer les contraintes internes d'un matériau métallique. Une seconde méthode fait appel à un refroidissement plus rapide (trempe thermique). Il est possible de tremper l'alliage dans divers milieux : trempe à l'air, l'azote liquide, l'huile, etc. La chaleur accumulée sera évacuée à différentes vitesses selon le coefficient de transfert thermique du fluide utilisé. L'air peut être un fluide de refroidissement. En revanche, il est primordial d'éviter tout contact du film avec l'oxygène à haute température, tel qu'expliqué précédemment. Ainsi, lorsqu'une trempe sera requise, l'azote liquide sera utilisé.

Ce type de refroidissement rapide est généralement appliqué dans le but de figer un état (morphologie ou structure), stable à la température de recuit, et donc métastable à température ambiante. Dans le cas de ce travail, la priorité porte en premier lieu sur le changement de phase. Le diagramme de phases binaire du Cu-Pd n'est pas bien défini pour les températures inférieures à 250°C. Les deux types de refroidissements seront donc testés.

La dernière remarque porte sur le fait que l'étape de trempe induit des chocs thermiques importants. D'un point de vue de la tenue mécanique, ceux-ci sont très défavorables et pourraient endommager le dépôt (décollement du substrat, craquelure, etc.). Dans la mesure du possible, un refroidissement lent et contrôlé est souhaitable.

3. Matériel et méthodes

3.1. Synthèse des films par électrodéposition

3.1.1. Montage

Pour les dépositions, deux types de cellules ont été utilisés. Dans un premier temps, une cellule à trois compartiments d'un volume de 15 ml a servi à faire de nombreux alliages Cu_xPd_{1-x} sur toute la gamme de composition. Par la suite, la nécessité d'obtenir une très grande reproductibilité sur la synthèse d'un film de composition précise a mené à la mise en place d'une cellule de faible volume (1 ml).

3.1.1.1. Cellule à trois compartiments

Dans une cellule à trois compartiments, l'un des compartiments contient la contreélectrode de platine, tandis que l'électrode de travail est introduite dans un autre compartiment. L'électrode de référence (électrode au calomel saturé, ECS, de potentiel standard +0.280 V_{ENH}) est placée dans le troisième compartiment, qui est connecté au second par un capillaire de Luggin (Figure 14). La distance entre le luggin de l'électrode de référence et l'électrode de travail est d'environ 5 mm. Un agitateur magnétique placé dans le compartiment de l'électrode de travail assure le renouvellement de la concentration des espèces ioniques à l'interface électrode / électrolyte.



Figure 14 : Photo de la cellule de déposition à trois compartiments.

Des disques de titane ont été utilisés comme substrats. Les substrats de titane sont des disques de 8 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Ils sont positionnés de sorte que seule l'une des faces du disque soit exposée à l'électrolyte. La pince crocodile qui assure le contact électrique avec le substrat et l'autre face du disque sont isolées de l'électrolyte par du ruban de Téflon[®] (voir Figure 15).



Figure 15 : Photo de l'électrode de travail.

Une grille de platine (Alpha Aesar, pureté 99.9, dimension de mesh 100 et d'aire géométrique égale à 2 cm²) est employée comme contre-électrode. Avant chaque utilisation, la contre-électrode est nettoyée dans un bain d'eau régale, suivit d'un rinçage à l'eau distillée, ce qui permet d'éliminer toute contamination.

3.1.1.2. Mini-cellule

Dans cette cellule, l'électrode de travail est localisée à la base d'un tube en verre de 8 mm de diamètre. L'étanchéité est assurée par un joint torique en caoutchouc. Un capillaire de Luggin et un fil de platine (Alpha Aesar, de pureté 99.9, de diamètre 1 mm et de longueur 5 cm, utilisé comme contre-électrode et suivant les mêmes étapes de préparation que la grille de platine) sont également introduits dans cette cellule. Ils sont placés au dessus du substrat de titane. L'agitation est assurée par un bullage d'argon (Figure 16).



Figure 16 : Photo de la mini-cellule (volume de 1 ml) de déposition.

Une attention particulière sera portée sur la disposition des composantes de la cellule. Elle devra rester identique d'un essai à l'autre afin d'assurer la reproductibilité des dépôts. Le capillaire de Luggin est donc disposé à 5 mm au dessus de l'électrode de travail.

3.1.1.3. Potentiostat

Le courant qui circule est appliqué par un potentiostat de type : 'Princeton Applied Research, EG&G modèle 273A potentiostat/galvanostat'. Il permet d'imposer un courant (potentiométrie) ou un potentiel (ampérométrie) sous forme continue ou pulsée.

3.1.1.4. Elimination de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous dans l'électrolyte est éliminé par le bullage d'un gaz inerte (argon ou azote) 15 minutes avant et pendant chaque mesure électrochimique. Cela permet de supprimer le pic de réduction de l'oxygène venant interagir avec la réduction des ions métalliques. Le dégazage est également nécessaire parce que l'oxygène dissous dans l'électrolyte peut oxyder, voire dissoudre le cuivre électrodéposé en milieu acide.

3.1.2. Bain électrolytique

La déposition de métaux par voie électrochimique est effectuée en milieu acide aqueux HNO₃, concentré à 0.5 M. La solution électrolytique est préparée à partir d'acide nitrique concentré (94%-98%, Fisherbrand, qualité ACS). Des sels métalliques Cu(NO₃)₂ (Alfa Aesar, 99.999%) et Pd(NO₃)₂ (Alfa Aesar, 99.99%) ont été utilisés. La proportion de Cu et de Pd dans la solution est ajustée de telle sorte que la concentration totale en Cu²⁺ et Pd²⁺ reste constante et égale à 10 mM. Seul le rapport molaire des deux sels a été changé pour varier la composition de l'électrolyte.

3.1.3. Substrat pour la cathode

Le matériau choisi doit être chimiquement résistant aux acides et d'assez bonne conductivité. Il est également préférable que ses pics de diffraction n'interfèrent pas avec ceux du cuivre ou du palladium, afin de faciliter la lecture des patrons de diffraction. Il doit enfin pouvoir résister aux hautes températures lors du traitement thermique.

3.1.3.1. Titane lisse

Des disques de titane pur (Alfa Aesar, 99.5%) d'un diamètre de 8 mm et d'une épaisseur de 3 mm sont utilisés. Les disques sont d'abord polis progressivement au papier sablé (carbure de silicium) jusqu'à une finesse de 400. Cette étape est suivie d'un trempage dans un bain d'acide oxalique de concentration 100 g/L à 90°C pendant une heure. Ce traitement attaque la surface et dissout la couche de TiO₂ très résistive, augmente la rugosité des substrats, ce qui améliore ainsi l'adhérence du film électrodéposé sur le substrat. Les disques sont ensuite plongés dans un bain à ultrasons (dans de l'éthanol) pendant 15 minutes, ce qui permet de nettoyer la surface et de la libérer des particules de carbure de silicium qui pourraient être encore accrochées. Ils sont finalement stockés dans l'eau distillée en attendant d'être utilisés.

3.1.3.2. Titane poreux

Les disques de titane poreux sont disponibles commercialement (Chand Eisenmann, grade 1). Ils sont préparés selon un procédé de frittage de poudres métalliques. Ils ont un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 2 mm. La taille maximale des pores est de l'ordre de 50 μ m. Ces disques poreux ont été traités tel que décrit précédemment, mais en omettant l'étape de polissage.

3.2. Traitement thermique

3.2.1. Le four

Les recuits sont effectués à l'aide d'un four tubulaire de la marque 'thermcraft inc.', équipé de matériaux réfractaires. Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz inséré dans le four tubulaire. La température de recuit est commandée par un boîtier annexe, et le temps de montée en température est d'environ 0,5°C par seconde. Des enceintes métalliques sont disposées à chaque extrémité du tube pour des raisons de sécurité.

3.2.2. L'atmosphère

Etant donné le type de four, il est possible de contrôler l'atmosphère à l'intérieur du tube en quartz. Généralement, un gaz neutre tel que l'argon est utilisé pour purger le tube et éliminer l'oxygène de l'air. Un système de bullage permet de s'assurer de l'étanchéité du système et un manomètre indique le débit du gaz. Dans certains cas, de l'argon additionné de 5% d'hydrogène a été introduit dans le four. Les précautions adéquates ont été prises pour respecter les règles de sécurité lors de l'utilisation de mélanges gazeux.

3.2.3. La trempe

L'étape de refroidissement peut se faire soit lentement, soit sous forme de trempe. Dans le premier cas, le four est éteint à la fin de la période de recuit et le tube de quartz est glissé hors de l'enceinte du four. Un ventilateur pourra éventuellement aider à diminuer la température de manière contrôlée. Dans le second cas, le tube est ouvert à une extrémité pour récupérer l'échantillon et le plonger directement dans le liquide de trempe (eau ou azote liquide). Cette étape se doit d'être effectuée rapidement afin de limiter, autant que faire se peut, l'oxydation du cuivre par l'oxygène de l'air.

3.3. Caractérisations électrochimiques

3.3.1. Voltammétrie cyclique

Les mesures électrochimiques de voltammétrie permettent d'extraire des informations sur les phénomènes électrochimiques d'un système et de caractériser le comportement d'oxydo-réduction d'un matériau d'électrode. Elles serviront à déterminer les potentiels de réduction des cations en solution sur l'électrode de travail. Dans ce type de mesure, un balayage en potentiel est imposé et la réponse en courant est enregistrée.

Pour cette étude, l'intérêt se porte sur les potentiels de déposition des métaux présents sous forme ionique. La littérature indique des potentiels standards de $E^0 = +0.34$ V_{ENH} et $E^0 = +0.915$ V_{ENH}, respectivement, pour les couples Cu²⁺/Cu et Pd²⁺/Pd. L'électrode au calomel saturé (ECS) est choisie comme électrode de référence et son potentiel standard en pratique est de +0.242 V_{ENH}. Les potentiels des couples Cu²⁺/Cu et Pd²⁺/Pd sont donc, respectivement, de $E^0 = +0.098$ V et $E^0 = +0.673$ V par rapport à cette électrode. Ces valeurs thermodynamiques ne tiennent pas compte de la cinétique. Dès lors, des voltammétries linéaires ou cycliques sont nécessaires pour déterminer les potentiels de déposition des métaux sur l'électrode de travail.

Le milieu choisi pour ces mesures est celui utilisé pour la déposition, HNO₃ à 0.5 M, dans la cellule à trois compartiments. Avant chaque voltammétrie, un bullage à l'azote de 15 minutes permet de dégazer la solution. Le flux est maintenu au dessus de l'électrode de travail pour éviter l'oxygénation de la solution. Un potentiostat / galvanostat 'Voltalab 40, modèle PGZ301' (Radiometer Analytical) a servi pour ces mesures.

3.3.2. Détermination des vitesses de déposition par microbalance électrochimique

Les vitesses de déposition du Cu et du Pd dépendent du potentiel appliqué et de la concentration des espèces ioniques. Ces mesures sont importantes pour le contrôle de la

composition des films déposés. La microbalance électrochimique est une technique qui mesure l'évolution de la masse de métal déposé sur une électrode. Dans le cas de l'électrodéposition d'un seul métal, le choix du potentiel optimal est régi par la vitesse de déposition maximale. Généralement, la vitesse de déposition augmente avec la concentration des cations métalliques, jusqu'à une certaine limite imposée par la diffusion des espèces en solution.

Les vitesses de déposition du Cu et du Pd ont été déterminées expérimentalement au moyen d'un instrument 'Princeton Applied Research QCM922', qui utilise un film d'or déposé sur un cristal de quartz (9 MHz AT-cut, de surface géométrique 0.2 cm²). Ce cristal de quartz est relié à un oscillateur, dont la fréquence diminue lorsque la masse de métal déposé augmente. L'instrument est utilisé sur une gamme de fréquence de 20 000 Hz correspondant à la tension de sortie maximale de 10 V. Cela permet de convertir la tension de sortie en fréquence (basé sur l'effet piezoélectrique). Ensuite, La constante de calibration de la microbalance (déterminée par déposée. Un exemple typique d'une courbe de données brutes qui montrent la tension de sortie de l'analyseur de fréquence en fonction du temps est montré à la Figure 17.



Figure 17 : Courbe brute d'une mesure de microbalance électrochimique montrant la tension de sortie de l'analyseur de fréquence en fonction du temps.

La courbe de la Figure 17 montre deux zones. La première correspond au temps nécessaire à la stabilisation du système ; elle est reliée au phénomène de nucléation des atomes métalliques à la surface de l'électrode. La seconde, linéaire, correspond au phénomène de croissance du film. Le fait que le métal soit déposé sur lui-même plutôt que sur le matériau de l'électrode explique le caractère linéaire de la courbe (cinétique de déposition constante). La vitesse de déposition est donnée par la pente de cette seconde zone. Elle sera exprimée, après les conversions, en ng.s⁻¹ ou en at.s⁻¹.

Pour connaître la vitesse de déposition en fonction de la concentration en sel métallique, des mesures de vitesse de déposition ont été effectuées en faisant varier la concentration des espèces ioniques. Il en va de même avec le potentiel de déposition. Le recoupement de ces trois informations (vitesse de déposition, concentration, potentiel) va nous permettre de choisir les paramètres optimaux pour la réalisation des dépôts.

3.3.3. Surface électrochimiquement active et facteur de rugosité

Le facteur de rugosité est calculé par voie électrochimique. Des voltammétries cycliques en milieu HClO₄ à 0.1 M ont été réalisées entre 0 V et 0.2 V. Le milieu HClO₄ est particulièrement adapté à ces mesures puisque les ions ClO_4^- s'adsorbent très peu à la surface des métaux. Dans cette gamme de potentiel, les voltammétries cycliques enregistrées pour différentes vitesses de balayage (Figure 18) présentent une zone purement capacitive quelle que soit la composition du film. Le courant capacitif étant proportionnel à la surface électrochimiquement active, il devient possible de déterminer le coefficient de rugosité des films.



Figure 18 : Voltammétries cycliques typiques, qui représentent le courant en fonction du balayage en potentiel, pour différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 40, et 60 mV/s correspondant à a, b, c, d et e, respectivement).

Le courant a été mesuré à un potentiel de 0.1 V_{ECS} . La variation du courant (capacitif) à ce potentiel en fonction de la vitesse de balayage est montrée à la Figure 19.



Figure 19 : Droite représentant la variation de la densité de courant capacitif mesuré à $0.1 V_{ECS}$ en fonction de la vitesse de balayage.

Le courant capacitif varie linéairement avec la vitesse de balayage selon la relation suivante :

$$J = C_{dl} dV/dt \qquad (équation 2.1)$$

où J est la densité de courant capacitif (A), dV/dt la vitesse de balayage (V/s) et C_{dl} (F/cm²) la capacité de double couche.

Pour les métaux, la capacité de double couche en milieu acide Cd10 est égale à :

30 µF/cm² [69-71].

Le facteur de rugosité est calculé par la relation :

$$R_{\rm f} = C_{\rm dl} / C_{\rm dl0} \qquad (\text{équation 2.2})$$

La valeur résultant de ce calcul indique si la surface du film déposé est plutôt rugueuse ou lisse. Plus le facteur de rugosité est faible, plus la surface est lisse. Un facteur de rugosité de 1 correspondrait à une surface parfaitement lisse, égale à la surface géométrique de l'échantillon. Par extrapolation, lorsque le film est lisse, le dépôt est supposé faiblement poreux, et donc relativement dense.

3.4. Caractérisations physico-chimiques

Une fois un matériau synthétisé, le dépôt est analysé par diverses méthodes afin d'extraire des informations quantitatives ou qualitatives. La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie et l'aspect de surface du film après les étapes de déposition et de recuit. L'analyse EDS ('Energy Dispersive Spectroscopy') permet d'évaluer la proportion des divers éléments (Cu et Pd). Les propriétés structurales (identification des phases, taille des cristallites) sont étudiées par diffraction des rayons X (DRX). Au besoin, l'épaisseur des dépôts sera estimée à l'aide d'un microscope optique.

3.4.1. Microscopie

3.4.1.1. MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse largement utilisée dans des domaines allant de la science des matériaux à l'électronique, en passant par l'étude des cellules. Dans le cadre de cette étude, elle permettra d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface (rugosité) et de déduire les mécanismes de déposition prédominants (nucléation, croissance dendritique, etc.).

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur les interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser, qui réémet des électrons et photons. Ces espèces sont ensuite captées par des détecteurs, ce qui permet de recréer une image contrastée de la surface analysée.

Cette méthode d'analyse implique l'utilisation d'une source d'électrons (canon à électrons) qui joue le rôle d'une sonde. Les électrons primaires sont accélérés et passent au travers d'un système de lentilles électroniques. Lorsque ce faisceau frappe la surface de l'échantillon, celle-ci réagit en réémettant principalement des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, mais également des électrons Auger et des rayons X. Les

électrons secondaires et rétrodiffusés éjectés de l'échantillon sont attirés vers les détecteurs et mesurés. L'intensité du signal final est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident, à la nature de l'élément qui compose la surface de l'échantillon et à la configuration géométrique (topographie) de la surface au point d'impact. En balayant une certaine zone d'un échantillon, il sera donc possible d'en obtenir la cartographie.

Les électrons secondaires sont de faible énergie car ils proviennent de l'ionisation du matériau suite au bombardement du faisceau. Ainsi, seuls ceux qui sont émis à la surface de l'échantillon sont détectés car leur énergie est suffisante pour leur permettre de quitter la surface. Dans ces conditions, le contraste observé représente généralement la topographie de la surface. Lorsque les électrons rétrodiffusés sont captés, l'information recueillie renseigne plutôt sur la nature chimique de l'échantillon dans la mesure où la section efficace de rétrodiffusion varie beaucoup avec le numéro atomique de l'échantillon. De plus, comme l'énergie des électrons rétrodiffusés est supérieure à celle des électrons secondaires, ils proviennent généralement d'une couche dont l'épaisseur est plus importante que celle qui caractérise les électrons secondaires, ce qui signifie que la résolution est moindre. Le choix du détecteur permettra d'orienter le contraste de l'image soit sur la topographie, soit sur la composition.

L'instrument utilisé pour les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) est de la marque 'Jeol' (Figure 20), modèle JSM-6300F. Pour la prise des micrographies, la tension d'accélération est de 5 kV et le courant a été fixé à 8 mA.



Figure 20 : Photo de l'appareil MEB/EDS.

3.4.1.2. Analyse dispersive en énergie

Cette technique semi-quantitative est utilisée pour connaître la proportion respective des éléments qui composent un échantillon. Le détecteur EDS permet de capter les photons X émis lorsque les atomes du substrat reviennent à leur état fondamental suite à leur interaction avec les électrons du faisceau incident du MEB. Le détecteur de la marque 'Oxford Instrument', modèle 6579 et de résolution 133 eV, est couplé à l'instrument MEB. Le logiciel 'Linkisis' sert d'interface et permet de piloter l'appareil. La tension d'accélération est fixée à 20 kV. Pour le Cu et le Pd, l'erreur relative sur les résultats est de l'ordre de \pm 2%. L'analyse EDS ne renseigne pas sur l'homogénéité de la répartition des éléments en surface.

3.4.1.3. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) offre la possibilité d'observer des échantillons en coupe, ce qui représente plusieurs avantages. Plus particulièrement dans le cas de l'analyse MET en mode champ sombre, l'image obtenue est en fait formée à partir des électrons diffractés à un angle spécifique. Les zones de l'échantillon qui diffractent à un angle différent se traduisent sur l'image par des zones sombres. Ce mode est particulièrement efficace lorsqu'il s'agit de mettre en valeur des différences de structure dans un échantillon (joints de grain, dislocation, structures multiples d'une couche mince, etc.). De cette manière, il est facile d'évaluer l'épaisseur des dépôts puisque la démarcation entre le substrat de titane et le film de CuPd est très clairement définie.

Un instrument de type 'FEI Titan 80-300' est utilisé, opérant à 300 kV. Il est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de la lentille d'imagerie. Cet équipement est également équipé d'un détecteur EDS. L'acquisition des spectres et l'analyse des résultats ont été menées à l'aide du logiciel 'Inca EDXS' fourni par Oxford Instruments.

3.4.1.4. Microscopie optique

Connaître l'épaisseur des dépôts est une information essentielle. La méthode la plus simple et bien adaptée pour cette étude se base sur l'utilisation d'un microscope optique de type 'Nikkon Eclipse', modèle LV100. Lors de la formation du dépôt, on prend soin qu'il se forme sur la quasi-totalité du substrat, excepté une petite zone couverte de ruban de PTFE (Téflon) (Figure 21). À cause de sa profondeur de champ réduite (et de l'épaisseur des dépôts), la mise au point sur chacune des régions du dépôt ne peut se faire qu'en déplaçant verticalement l'échantillon. En marquant les positions respectives des lentilles, il est possible de déterminer la différence de hauteur entre les deux zones, et donc l'épaisseur du dépôt.



Figure 21 : Représentation schématique montrant la méthode d'évaluation de l'épaisseur des dépôts épais par microscope optique.

Une seconde méthode consiste à évaluer la masse de dépôt. Une dissolution du CuPd dans l'eau régale permet d'extraire cette information (en pesant le substrat avant et après dissolution). En connaissant la surface géométrique du substrat, la masse volumique du Cu et du Pd, ainsi que leur proportion relative dans le film, l'épaisseur de dépôt peut être déduite. Dans cette façon de faire, on doit cependant supposer que la porosité du film est faible et que la densité du dépôt est près de la densité théorique, ce qui ne s'applique pas à tous les films déposés. De plus, on suppose que l'épaisseur du film est uniforme sur toute la surface.

3.4.2. Diffraction des rayons X

3.4.2.1. Principe de fonctionnement et instrumentation

La diffraction des rayons X est une méthode usuelle de caractérisation des matériaux. Elle renseigne sur la structure cristalline et la nature des composés analysés. Elle apporte également des informations sur chacune des phases qui composent un matériau polyphasé, ainsi que leurs proportions respectives.

Le principe de cette méthode d'analyse est basé sur la capacité des atomes d'un matériau cristallin à diffuser un faisceau incident de rayons X. Celui-ci est produit par une source qui émet un rayonnement X de longueur d'onde connue, et de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (Å). Les interférences sont alors alternativement constructives ou destructives, donnant naissance à un diffractogramme. Celui-ci représente l'intensité du faisceau diffracté en fonction de deux fois l'angle d'incidence. Selon les directions de l'espace, le flux de photons est plus ou moins important, et ces variations sont à l'origine des différences d'intensité des pics.



Figure 22 : Diffraction des rayons X par un réseau cristallin (inspiré de la référence [72]).

Les matériaux cristallins sont composés d'atomes arrangés périodiquement dans toutes les directions de l'espace. Ils forment ainsi un réseau caractérisé par des familles de plans cristallographiques, identifiés par les indices de Miller (h,k,l). Les distances interplanaires (d) sont équivalentes pour chaque plan de la même famille. La Figure 22 schématise le principe physique à la base de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin. Le rayon incident monochromatique de longueur d'onde λ frappe l'échantillon selon un angle θ . Les rayons diffractés formeront une interférence constructive si la différence de chemin optique entre deux plans est un multiple de λ . Pour un certain λ , cette condition est liée à d et à θ selon la loi de Bragg [73]:

 $n * \lambda = 2d * \sin\theta$ (équation 2.3)

n représente l'ordre de la diffraction,

Le phénomène de diffraction a lieu uniquement lorsque la loi de Bragg est satisfaite, et l'angle de diffraction est alors égal à θ .

Dans le cas des films minces, deux types d'analyses sont généralement appliqués. Dans un premier temps, on peut opérer à incidence rasante, où θ est fixe pendant toute la durée de l'analyse, et généralement de l'ordre de 2°. Cela permet de limiter la profondeur de pénétration du faisceau incident et de minimiser la contribution du substrat dans le patron de diffraction. Dans un second temps, on peut également opérer en configuration θ -2 θ , où l'angle d'incidence varie proportionnellement avec l'angle du détecteur. Cela permet de sonder la totalité des familles de plans qui composent l'échantillon.

L'instrument utilisé est de type 'XRD Bruker AXSD8 Advance Siemens' (Figure 23) avec une source de cuivre émettant des radiations K α (de longueur d'onde 1.5418 Å). Les mesures sont effectuées par pas de 0.05°, avec 2s par pas. Le diffractomètre fonctionne à 40 kV et 40 mA. Le pilotage de l'appareil est assuré par le logiciel 'diffract plus'. Le logiciel 'EVA V4.0' permet l'analyse des données expérimentales.



3.4.2.2. Détermination de la taille des cristallites

Dans l'analyse d'un patron de diffraction, la largeur des pics apporte des informations sur la structure du matériau étudié. On peut ainsi déterminer la taille des cristallites et les microdistorsions présentes dans le matériau, ou encore les éventuels défauts et dislocations du réseau. Pour ce faire, on doit déterminer la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui est reliée à la taille des cristallites et aux microdistorsions à l'aide de la relation 2.4 dérivée par Williamson et Hall [74]:

 $B_c * \cos\theta = 0.9\lambda/\tau + 4*\epsilon * \sin\theta$ (équation 2.4)

où τ = taille des cristallites (Å),

 $\lambda =$ longueur d'onde K α du Cu (1,548Å),

 ε = coefficient de distorsion (%),

 $B_c = largeur à mi-hauteur.$

Cette méthode est cependant difficile à appliquer dans le cas où les raies de diffraction sont larges ou que certains pics se chevauchent, ce qui est fréquent notamment dans le cas des échantillons de Cu-Pd FCC déposés sur un substrat de Ti. De manière générale, on préfèrera la formule de Scherrer [75], qui peut être appliquée sur quelques pics de diffraction seulement. Cette formule relie directement la taille des cristallites τ à la largeur à mi-hauteur B_c(2 θ) :

$$B_c(2\theta) = 0.9\lambda/\tau.\cos\theta$$
 (équation 2.5)

La largeur à mi-hauteur a été déterminée pour les raies les plus intenses de chacune des phases A1 et B2.

4. Contrôle de la composition

La composition d'un dépôt bi-métallique est un des paramètres les plus importants à connaître afin d'être en mesure de préparer des alliages ayant une structure bien définie. Des outils électrochimiques tels que la voltammétrie et la microbalance offrent la possibilité de sélectionner les potentiels et les concentrations ioniques pour parvenir au contrôle désiré de la composition. Les analyses EDS, DRX ou TEM permettront de déterminer les proportions en Cu et en Pd, ainsi que leur répartition dans les membranes. L'influence des paramètres d'électrodéposition (agitation, pulses) sur la composition des films sera testée.

4.1. Potentiels et vitesses de déposition

4.1.1. Détermination des potentiels de déposition par voltammétrie linéaire

Afin de connaître les potentiels de déposition du Cu et du Pd sur le substrat de titane en milieu HNO₃, des mesures de voltammétrie linéaire ont été réalisées. En solution d'acide nitrique, les sels métalliques se dissocient sous forme ionique. Ainsi, la concentration des ions métalliques dans l'électrolyte est équivalente à celle des sels métalliques incorporés dans HNO₃. On considère également que la quantité de NO₃⁻ issue des sels métalliques est négligeable par rapport à celle de l'électrolyte.

La variation de la densité de courant en fonction du potentiel est présentée à la Figure 24. Elle montre la réponse du système en densité de courant lors d'un balayage vers les potentiels négatifs, à une vitesse de 50 mV.s⁻¹, sur un substrat de titane pur dans HNO₃ 0.5 M seul (a), puis en présence de Cu(NO₃)₂ 10 mM (b) ou de Pd(NO₃)₂ 10 mM (c).

Dans HNO₃ seul, l'activité électrocatalytique du substrat pour la réduction des nitrates et le dégagement de l'hydrogène est faible. En effet, cela est mis en évidence sur la courbe (a) car le courant est très proche de zéro jusqu'à ce que le potentiel soit inférieur à -0,30 V, domaine à partir duquel la réduction de l'eau devient importante. L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel d'équilibre des couples Cu^{2+}/Cu et Pd^{2+}/Pd :

$$E = E^{0} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{\rm OX}^{x}}{a_{\rm red}^{y}}$$

A partir des données de la page 43, la valeur obtenue pour le potentiel d'équilibre du couple Cu^{2+}/Cu est de +0.033 V_{ECS} et de +0.608 VECS pour le couple Pd²⁺/Pd.

En présence de sel de cuivre (b), le voltammogramme montre un large pic de réduction à partir de -0.10 V et dont le centre est situé à environ -0.23 V. Cette valeur est très proche du potentiel d'équilibre calculé au dessus.

Il s'ensuit une augmentation importante du courant de réduction pour des potentiels inférieurs à -0.30 V. Le premier pic correspond à la réduction du Cu²⁺ en métal sur l'électrode de Ti, suivie de la réaction de dégagement d'hydrogène à laquelle vient se superposer la réduction des nitrates [32,76]. La réduction des nitrates est donc activée sur le film mince de Cu déposé sur l'électrode de titane.

Avec le palladium, la conversion du cation en métal s'effectue dès le début du balayage en potentiel étant donné que le potentiel d'équilibre du couple Pd^{2+}/Pd est E = +0.635 V_{ECS}, ce qui est bien supérieur au potentiel appliqué au tout début de la voltammétrie. Dès lors, le premier pic de la courbe (c) centré à -0.05 V peut être attribué à l'adsorption de l'hydrogène à la surface du Pd. Ce phénomène a lieu à des potentiels positifs par rapport au potentiel thermodynamique pour la réduction de l'hydrogène. Ce phénomène est bien connu dans la littérature qui traite du système Pd-H, sous le nom de 'underpotential deposition' (UPD) [77-78]. Le second pic à -0.37 V et la vague de réduction qui le suit correspondent très probablement à l'absorption de l'hydrogène dans le Pd et à la réaction de dégagement de l'hydrogène ('Hydrogen Evolution Reaction', HER) à la surface du palladium et à la réduction des nitrates.



Figure 24 : Voltammétries linéaires sur un substrat de Ti en milieu HNO₃ 0.5 M a) sans sel métallique, b) avec 10 mM de $Cu(NO_3)_2$, c) avec 10 mM de $Pd(NO_3)_2$.

Les résultats des voltammétries linéaires suggèrent donc la possibilité de coélectrodéposer du cuivre et du palladium à des potentiels plus négatifs que -0.30 V. Ces mesures n'indiquent cependant pas à quelles vitesses les métaux se déposent. Cette information, essentielle pour parvenir au bon contrôle de la composition des films, est recueillie par les expériences de microbalance électrochimique.

4.1.2. Vitesse de déposition des métaux évaluée par microbalance électrochimique

Cette technique, outil précieux en électrodéposition, permet de calculer la vitesse de déposition des métaux dissous en solution, selon la concentration en sels métalliques et du potentiel appliqué.

Pour cette étude, deux concentrations ont été choisies pour chaque sel métallique. La vitesse de déposition a été calculée dans une gamme de potentiels allant de -0.30 V à --0.70 V, par pas de 0.10 V, dans un milieu HNO₃ à 0.5 M. Les concentrations sont de 1 mM et 5 mM pour chacun des sels de Cu(NO₃)₂ et Pd(NO₃)₂. Les résultats des vitesses de déposition en fonction du potentiel pour différentes concentrations de Pd²⁺ et Cu²⁺ sont présentés à la Figure 25.



Figure 25 : Variation des vitesses de déposition du Cu et du Pd en fonction du potentiel de l'électrode. Des sels de $Cu(NO_3)_2$ et de $Pd(NO_3)_2$ à des concentrations de 1 mM ou 5 mM ont été utilisés.

La vitesse de déposition du cuivre augmente linéairement avec le potentiel de réduction. De même, la vitesse de déposition augmente avec la concentration en sels, ce qui correspond au cas classique d'une réaction limitée par le transfert de masse. Contrairement au Pd (voir plus bas), la vitesse de déposition du Cu ne décroît pas aux potentiels plus négatifs car la réaction de dégagement d'hydrogène contribue peu au courant cathodique dans cette gamme de potentiel.

Dans le cas du palladium, les vitesses de déposition restent invariables entre - 0.30V et -0.40V. Cela indique que, dans cette fenêtre de potentiel, la déposition du Pd est limitée par la diffusion des espèces Pd^{2+} au niveau de la surface de l'électrode. A des potentiels inférieurs à -0.40V, la vitesse de déposition du Pd croît jusqu'à atteindre un maximum qui dépend de la concentration en Pd^{2+} . Dans cette gamme de potentiel, plusieurs réactions impliquant l'hydrogène peuvent avoir lieu, notamment le dégagement d'hydrogène. Dans ce dernier cas, la formation de bulles de H₂ permet d'agiter la solution et favorise le transport de masse vers le substrat, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de déposition du Pd. A des potentiels plus négatifs, le dégagement d'hydrogène devient très important, ce qui a pour effet de diminuer artificiellement l'aire de l'électrode qui, à un instant donné, est en contact avec la solution.

Le potentiel de déposition a été choisi afin que la vitesse totale de déposition, qui est la somme des vitesses de déposition du Pd et du Cu, soit la plus élevée possible et que les vitesses individuelles de déposition du Cu et du Pd soient semblables. Dans ces conditions, la Figure 25 montre qu'il faut éviter les potentiels plus négatifs que -0.60 V puisque la vitesse totale de déposition est faible. De même, il faut éviter les potentiels plus positifs que -0.40 V puisque les vitesses individuelles de déposition du Cu et du Pd soient semblables. De même, il faut éviter les potentiels plus positifs que -0.40 V puisque les vitesses individuelles de déposition du Cu et du Pd sont très différentes l'une de l'autre. Un choix judicieux semble donc être une déposition à -0.50 V.

Les courbes de la Figure 26 tracent les vitesses de déposition métalliques en fonction de la concentration ionique en Cu^{2+} (en rouge) et Pd^{2+} (en noir), pour un potentiel de -0.5 V. Les résultats sont exprimés en ng/s (26.A) ou en at/s (26.B).



Figure 26 : Variation des vitesses de déposition du Cu (en rouge) et du Pd (en noir) en fonction de la concentration des espèces ioniques. Les données ont été recueillies à -0.50 V. Les vitesses de déposition sont exprimées ng/s (A) et en atomes/s (B).

Les vitesses de déposition maximales du Cu et du Pd, égales à 35 ng/s, sont obtenues pour des concentrations de 5 mM en Pd^{2+} et 6,5 mM en Cu^{2+} . Or, les concentrations les plus appropriées en vue d'atteindre des vitesses équivalentes maximales, et *a fortiori* une composition de films proche de $Cu_{60}Pd_{40}$ (at. %), sont de 4 mM pour le Pd^{2+} et 6 mM pour le Cu^{2+} . Les vitesses de déposition sont alors proches de 32 ng/s.

4.2. Variation des compositions électrolytiques

4.2.1. Compositions électrolytiques versus compositions des films

Le potentiel de déposition étant désormais choisi, l'étape qui suit porte sur l'établissement d'une relation entre la composition du milieu électrolytique et celle des films synthétisés par co-électrodéposition. Pour cela, les dépositions électrochimiques sont effectuées à -0.5 V pendant 30 min, en faisant varier la concentration de l'électrolyte selon la formule suivante : (10 - x) mM Cu(NO₃)₂ + x mM Pd(NO₃)₂ dans HNO₃ à 0.5 M (avec x = 0, 2, 4, 5, 6, 8, ou 10). De cette manière, un balayage complet est assuré sur toute la gamme des compositions. Des mesures EDS ont servi à déterminer la composition des films déposés.

La Figure 27 présente la variation de la composition du film en fonction de la composition de l'électrolyte. Pour une question de cohérence et pour s'assurer d'une certaine reproductibilité, chaque point tracé sur la courbe est une moyenne de trois points expérimentaux. Pour un bain de même composition, l'écart observé entre les mesures EDS est au maximum de 5 %.



Figure 27 : Composition (EDS) en palladium des films déposés en fonction de la composition ionique Pd^{2+} du milieu électrolytique.
A l'observation de la Figure 27, il apparaît clairement une relation de linéarité entre la composition du film déposé et celle de l'électrolyte. Cela met en valeur la possibilité de co-électrodéposer en une seule étape le Cu et le Pd contenus dans un unique bain. La composition résultante du film est intégralement contrôlée et balayée. Cependant, à ce niveau de l'étude, rien ne garantit que le cuivre et le palladium forment un alliage métallique. D'autres observations sont donc nécessaires pour s'assurer de la formation d'un alliage.

4.2.2. Obtention d'un alliage monophasé

Afin de s'assurer que les dépôts synthétisés sont bien des alliages, des analyses DRX ont été réalisées. Chaque film a été observé par cette méthode et les résultats sont exposés à la Figure 28. Les positions des pics de cuivre, palladium et titane purs sont également présentées à titre de repère. Certains les échantillons comportent les pics de diffraction caractéristiques du substrat de Ti pur, de structure hexagonale compacte (HCP). Les mesures DRX ayant été effectuées sous incidence rasante, et les pics du titane étant de faible intensité, l'épaisseur du dépôt est estimée être de l'ordre du micron. Les autres pics observés, plus intenses, sont associés au Cu, au Pd ou à la phase FCC du Cu-Pd. Cependant, il est à noter que ni le Cu pur, ni le Pd pur n'affichent de pics de diffraction dans les diffractogrammes des films. Cela indique bien la formation d'alliages monophasés de Cu-Pd. D'ailleurs, on peut noter que les pics de diffraction de la phase FCC du Cu-Pd se déplacent progressivement. En effet, plus la composition en cuivre augmente dans l'alliage et plus les pics de diffraction de Bragg se décalent vers les grands angles. Cette observation indique une diminution progressive du paramètre de maille, ce qui confirme l'obtention d'un alliage métallique de Cu-Pd.



Figure 28 : Patrons de diffraction X des films de Pd_xCu_{10-x} , A, B, C, D, E et F correspondant respectivement à x = 10, 8, 6, 4, 2 et 0.

En vue de confirmer ces résultats, le paramètre de maille (évalué à l'aide du logiciel 'EVA') pour tous les alliages de la gamme de compositions. Il est représenté à la Figure 29 en fonction de la concentration en Pd dans les dépôts.



Figure 29 : Variation du paramètre de maille, calculés à partir des résultats DRX, en fonction de la composition en Pd.

La ligne discontinue montre la variation du paramètre de maille attendue selon la loi de Vegard. Le paramètre de maille, tel que calculé à partir des résultats expérimentaux, montre une déviation positive par rapport à la loi de Vegard. L'écart est maximal lorsque les sels métalliques sont en concentration équimolaire. Un comportement équivalent a été observé par Subramanian et Laughlin [64], ainsi que Barrett et Massalski [79]. D'après la loi de Vegard, le paramètre de la maille élémentaire d'un alliage devrait varier linéairement avec la composition de l'alliage dans le cas idéal d'une solution solide de substitution continue [80]. La déviation observée à la Figure 29 provient certainement du caractère non idéal de l'enthalpie de mélange de la solution solide, et donc des interactions plus faibles entre les atomes de Cu et de Pd par rapport aux interactions Cu-Cu ou Pd-Pd [81].

La taille des cristallites de plusieurs alliages Cu-Pd de phase FCC a été évaluée à partir des patrons de diffraction, et plus particulièrement de la largeur à mi-hauteur (FWHM en anglais) du pic le plus intense (111). La taille des cristallites diminue de façon régulière de 21 nm pour le Pd pur jusqu'à 8 nm pour le Cu₆₀Pd₄₀, puis augmente jusqu'à 75 nm pour le Cu pur. Le fait d'allier le Cu au Pd a pour effet de réduire la taille des cristallites jusqu'à former des structures à l'échelle nanoscopique. Cette dernière conséquence peut se révéler d'une grande utilité pour des applications d'électrocatalyse ou relatives aux propriétés de surface des matériaux.

4.3. Effet des paramètres de déposition

L'attention se porte désormais sur l'effet des paramètres de déposition sur la composition finale des dépôts. Plusieurs variables ont été explorées, faisant référence à des mécanismes régissant l'arrivée des espèces à l'électrode de travail. Ainsi, le paramètre d'agitation et le mode de déposition (pulsé ou potentiostatique) ont permis de tester les phénomènes de convection et de migration, respectivement.

4.3.1. Dépôts sans agitation versus avec agitation

Le Tableau 1 donne l'évolution des compositions (EDS) des films déposés selon plusieurs vitesses d'agitation mécanique. L'agitateur magnétique est placé dans les trois positions suivantes : 0 rpm (sans agitation), 500 rpm ou 1000 rpm. Le mode de déposition est de type pulsé. En passant de 0 rpm à 500 rpm, la composition des films passe de $Cu_{55}Pd_{45}$ à $Cu_{61}Pd_{39}$, soit une augmentation de 6 at. % de la teneur en cuivre.

Tableau 1 : Composition des films en fonction de la vitesse d'agitation en déposition pulsée.

Effet de la vitesse d'agitation sur la composition ^a			
	Composition du film / % at.		
Vitesse de l'agitation mécanique / rpm	Cu	Pd	
0	55	45	
500	61	39	
1000	61	39	
^a $E_{on} = -0.5 V$; $E_{off} = -0.1 V$; $t_{on} = 5 ms$; $t_{off} = 50 ms$			

En augmentant la vitesse d'agitation à 1000 rpm, aucun changement de composition n'est détecté. La limite supérieure de renouvellement de l'interface est atteinte et la vitesse d'agitation n'a plus d'effet. Une agitation de 500 rpm est donc suffisante pour assurer un renouvellement efficace de l'électrolyte au sein de la surface lors de la déposition.

4.3.2. Dépôts pulsés versus potentiostatiques

Dans cette série de mesures, le paramètre E_{on} reste égal à -0.5 V et E_{off} (le potentiel de l'électrode lors de la période de relaxation du système) est de -0.1 V. A ce potentiel, la Figure 24 montre que le Pd se dépose alors que le Cu ne se dépose pas. Cependant, il serait risqué de choisir une valeur de E_{off} plus élevée car le Cu fraîchement déposé pourrait s'oxyder, ce qui serait problématique. De plus, la vitesse de déposition du Pd à ce potentiel est relativement faible.

Le Tableau 2 montre la composition des films suite à la variation du temps de travail (t_{on}) et du temps de repos (t_{off}) .

Effet de t _{off} sur la composition du film ^a		Effet de t _{on} sur la composition du film ^b			
t _{off} / ms	ns Composition / % at.		t _{on} / ms	Composition / % at.	
	Cu	Pd		Cu	Pd
0	56	44	1	61	39
5	50	50	5	61	39
50	55	45	10	57	43
^a $E_{on} = -($	$0.5 \text{ V}; t_{\text{on}} = 5$	5 ms ; agitation =	$^{b}E_{on} = -0.5 V$; $t_{off} = 50 \text{ ms}$; a	agitation =
0	rpm ; $E_{off} =$	-0.10 V	500 rpr	$h ; E_{off} = -0.10$	V

Tableau 2 : Composition des films (EDS) en fonction des paramètres de déposition pulsée.

Lorsque le t_{on} passe de 1 ms à 5 ms, aucun changement n'est observé. Cependant, entre 5 ms et 10 ms, la composition des films devient plus riche en Pd de 4 at.%. Une augmentation de t_{on} entraîne un appauvrissement de l'interface en espèces ioniques. L'enrichissement en Pd pourrait suggérer que l'épaisseur de la couche de diffusion du Cu^{+2} est plus importante que celle du Pd⁺². Cependant, il faut garder à l'esprit que l'écart de composition est seulement de 4 at.% et que l'erreur sur les mesures est d'environ ± 2 at.%. Ainsi, les conclusions tirées quant aux mécanismes qui régissent le système doivent être relativisées. Dans le cas de la variation du paramètre t_{off} , le fait de passer de 5 ms à 50 ms permet d'augmenter le temps de relaxation du système, et donc de renouveler l'interface en espèces ioniques. De ce fait, les compositions se déplacent vers l'équilibre attendu de Cu₆₀Pd₄₀. Il est à noter que dans cette série de tests, le système est non agité, ce qui signifie que la seule contribution du renouvellement de l'interface est réellement le t_{off} . Si le système avait été agité, les compositions pour un t_{off} de 5 ms auraient très probablement été proches de celles à $t_{off} = 50$ ms (à savoir Cu₅₅Pd₄₅). Le fait que la proportion de Cu passe de 56 at.% à 50 at.% reste inexpliqué. En se basant sur la logique suivie précédemment, le fait de laisser plus de temps au système pour se relaxer et renouveler l'interface électrolyte/cathode en ions Cu²⁺ et Pd²⁺ devrait avoir pour effet de favoriser une composition proche de Cu₆₀Pd₄₀. Cependant, passer d'un régime non pulsé à pulsé engendre certainement d'autres phénomènes plus complexes (réactions d'échange, compétition entre nucléation et croissance [82], etc.). L'écart entre les mesures étant relativement faible, compte tenu de l'erreur sur les mesures de \pm 2-3%, il est difficile d'exprimer la tendance de l'influence du t_{off} sur la composition.

Les paramètres qui semblent donner les compositions les plus proches de $Cu_{60}Pd_{40}$ pour permettre la synthèse des alliages de structure B2 sont donc :

- $E_{on} = -0.5 V$
- $E_{off} = -0.1 V$
- $t_{on} = 1 \text{ ou } 5 \text{ ms}$
- $t_{off} = 50 \text{ ms}$
- agitation = 500 rpm

La composition des films est une résultante de nombreuses variables. Elle est principalement reliée à la cinétique de déposition et à l'efficacité du renouvellement des cations à l'interface électrolyte / électrode. Egalement, le potentiel de déposition et la concentration des sels $Cu(NO_3)_2$ et $Pd(NO_3)_2$ jouent un rôle important. Il semble que l'agitation soit nécessaire pour obtenir la composition visée ($Cu_{60}Pd_{40}$ en at.%) et que l'effet de ce paramètre sur la composition soit prédominant. Maintenant que la composition peut être contrôlée, l'étape suivante est de s'assurer qu'il est possible d'obtenir la phase B2 de l'alliage CuPd.

5. Structure et morphologie

Les résultats du chapitre 4 ont montré qu'il est possible de contrôler la composition des films électrodéposés. La gamme de composition correspondant au domaine de la phase B2 est donc atteignable. Cependant, au regard du diagramme de phases de la Figure 9, la structure B2 semble exister pour des températures supérieures à 250°C. De plus, lors de leur fonctionnement en situation réelle, les membranes sélectives sont utilisées à des températures oscillant entre 350°C et 600°C. Les objectifs principaux des traitements thermiques seront de s'assurer que le changement de phase a bien lieu pour la totalité du film (dans son épaisseur) et qu'il résiste mécaniquement aux gradients de température imposés. Par la suite, un travail d'optimisation du traitement sera visé, en vue des applications industrielles. Les paramètres de déposition seront également ajustés de façon à minimiser la rugosité des dépôts. Dans l'idéal, les films seraient testés quant à leur efficacité en termes de traitement d'hydrogène. Cette partie ne fera pas l'objet de cette étude étant donné que le système n'est pas encore disponible pour réaliser des tests sous hydrogène gazeux.

5.1. Transformation de phase

5.1.1. Paramètres du traitement thermique

Le traitement thermique est régi par différents paramètres qu'il est important de déterminer afin de remplir les objectifs du recuit. Parmi ceux-ci, la température appliquée et son temps de maintien, l'atmosphère en présence, ainsi que la méthode de refroidissement doivent être choisis.

5.1.1.1. Température de recuit

Le recuit est effectué à 400°C, puisque c'est la température pour laquelle la phase B2 existe sur une large gamme de compositions. Les marges sont donc maximisées et favorisent l'obtention de la structure voulue.

5.1.1.2. Temps du traitement

Le temps choisi est tout d'abord de 24 h. Ensuite, un travail d'optimisation permettra de diminuer le temps de traitement pour des raisons de facilité d'opération, de coût, etc. en vue de se rapprocher des conditions industrielles.

5.1.1.3. Atmosphère

Une atmosphère d'argon est sélectionnée pour les étapes de traitement thermique. Elle sera additionnée d'une faible proportion de H_2 afin d'assurer un environnement légèrement réducteur et éviter ainsi l'oxydation du cuivre par l'oxygène résiduel.

5.1.1.4. Méthode de refroidissement

L'atmosphère lors de la descente en température était de l'argon + 5% de H₂ ou de l'azote liquide, pour un refroidissement lent et contrôlé ou pour une trempe thermique, respectivement.

5.1.2. Analyse des éléments purs

Avant de se concentrer sur le changement de phase de l'alliage Cu-Pd, il est essentiel de discuter des patrons de diffraction des diverses phases qui pourraient être observées. Ainsi, il sera plus aisé par la suite d'attribuer les pics de diffraction à chacun des composants et de faire une analyse précise. Les diagrammes de diffraction des éléments cuivre, palladium et substrat de titane sont donc présentés à la Figure 30. Les résultats présentés pour le Cu et le Pd sont issus d'une modélisation effectuée à partir du logiciel 'Diamond'. Quant au titane, une analyse DRX a été réalisée sur un disque de Ti ayant été nettoyé tel que décrit précédemment.



Figure 30 : Patrons de diffraction (DRX) des éléments purs utilisés dans l'étude : (A) Cu, (B) Pd et (C) Ti. Le patron de diffraction du Ti a été mesuré expérimentalement sur un disque ayant été préalablement nettoyé, alors que les patrons du Cu et du Pd ont été obtenus par simulation avec le logiciel 'Diamond'.

Les pics caractéristiques du cuivre sont aux valeurs 20 suivantes : 43.3°, 50.4°, 74.1°, 89.9° et 95.2°. Ceux du palladium sont caractéristiques de la même structure cristalline, mais aux angles plus faibles (paramètre de maille plus élevé que celui du Cu). Les pics principaux ont pour valeurs : 40.1°, 46.7°, 68.2°, 82.2° et 86.7°. Ces pics caractérisent respectivement les familles de plans (111), (200), (220), (311) et (222). Les paramètres de maille du Cu et du Pd purs sont respectivement de 3,615 Å et de 3,890 Å. Les valeurs expérimentales sont équivalentes aux données de la littérature [68].

Les pics de diffraction du disque de Ti sont situés aux angles 2 θ suivants : 35.1°, 38.4°, 40.1°, 52.9°, 62.9°, 70.6° et 76.2°. On note également la présence de deux pics à 2 θ = 41.1° et 59.5°, qui ne peuvent être attribués au Ti pur : après analyse à l'aide du logiciel 'EVA', la phase d'hydrure de titane de formule Ti₂H₃ est identifiée. Un pic de cette phase est également positionné vers 2 θ = 35.2°. Ce pic est cependant superposé à un des pics du Ti pur. Ces hydrures de Ti se forment lors du nettoyage des substrats dans l'acide oxalique. Ces hydrures ne sont *a priori* pas gênants pour les analyses et ne devraient pas modifier les propriétés des membranes déposées.

5.1.3. Les dépôts de Cu-Pd

5.1.3.1. Après électrodéposition

Les alliages de Cu-Pd ont été analysés par DRX directement après électrodéposition. Le patron de diffraction est présenté à la Figure 31. La phase principale observée, identifiée à l'aide des fiches du logiciel 'EVA', est de type FCC. Pour un alliage de composition Cu₆₀Pd₄₀, les pics principaux apparaissent à $2\theta = 42.0^{\circ}$, 48.7° , 71.5° et 86°.



Figure 31 : Patron de diffraction du Cu-Pd électrodéposé sur substrat de titane.

Les pics notés A1 correspondent à la phase FCC du Cu-Pd électrodéposé et ceux notés Ti sont associés au substrat de titane. Le paramètre de maille de la phase A1 est situé autour de 3.750 Å, en accord avec nos résultats du chapitre 4.

5.1.3.2. Après recuit

Dans le cas de l'alliage ayant subi un traitement thermique suivi d'une trempe dans l'azote liquide (Figure 32), les pics caractéristiques de la phase A1 ne sont plus visibles et ont fait place à une nouvelle phase. Une analyse à l'aide de 'EVA' permet d'identifier cette structure comme étant de type B2. Les pics apparaissant dans l'ordre croissant des angles 20 correspondent respectivement à 30.1° , 43.1° , 53.6° , 62.8° , 71.1° , 79.1° et 94.6° . Le paramètre de réseau de cette structure de Cu₆₀Pd₄₀ est de 2.963 Å, valeur proche de la littérature, qui donne 2.970 Å pour des alliages bcc à 47 % at. de Pd [68]. Ils s'identifient aux familles de plans d'une phase cubique simple, à savoir : (100), (110), (111), (200), (210), (211) et (220).



Figure 32 : Patron de diffraction du Cu-Pd électrodéposé sur substrat de titane et chauffé à 400°C pendant 24 h sous Ar + H_2 . L'échantillon a été refroidi par trempe dans N_2 liquide.

Les pics caractéristiques du substrat de Ti et des hydrures Ti_2H_3 sont toujours présents, soit du fait que l'épaisseur du dépôt est faible et que les rayons X peuvent le traverser, soit parce que les rayons incidents frappent une zone non recouverte du substrat.

5.1.3.2.1. Effet de l'atmosphère réductrice

L'atmosphère du recuit est composée d'un gaz neutre (l'argon), et l'addition d'un faible pourcentage d'hydrogène comme gaz réducteur a été testée. Les diagrammes de diffraction des films ayant subi un traitement thermique suivi d'un refroidissement lent dans ces deux conditions sont présentés à la Figure 33.



Figure 33 : Patrons de diffraction de dépôts de Cu-Pd recuits à 400°C pendant 24 h et refroidis lentement, A) sous atmosphère réductrice d'argon + 5% de H_2 et B) sous atmosphère neutre d'argon.

Dans les deux cas, la phase B2 a été synthétisée avec succès, et très peu de différences sont observées entre les deux conditions de recuit testées. La seule remarque porte sur l'intensité des pics de la phase Ti_2H_3 , naturellement plus présents lors de l'ajout d'hydrogène. Cela ne devrait pas affecter la qualité des membranes. Par mesure de précautions, l'atmosphère contenant du H₂ est maintenue afin de s'assurer que le Cu ne s'oxyde pas.

5.1.3.2.2. Effet de la trempe thermique sur la structure

Comme expliqué précédemment, la trempe thermique fige l'état du matériau à la température du recuit appliquée. La Figure 34 montre les résultats des analyses DRX après recuit et refroidissement lent en atmosphère contrôlée à l'argon / 5% H_2 (A), et après un recuit suivi d'une trempe à l'azote liquide (B).



Figure 34 : Patrons de diffraction suite à un recuit à 400°C suivit A) d'un refroidissement lent en atmosphère contrôlée (Ar+5%H₂), et B) d'une trempe thermique à l'azote liquide.

Dans les deux cas, les pics caractéristiques de la phase B2 sont présents et témoignent du bon fonctionnement du traitement thermique. Dans le cas de la trempe à l'azote liquide, les pics de la phase A1 sont encore présents mais d'intensité négligeable par rapport à ceux de la phase B2.

En résumé, le changement de phase se produit bien lors de l'application d'un recuit à 400°C maintenu pendant une durée de 24 h. Quelque soit la façon de refroidir l'échantillon, la structure du film à température ambiante reste B2. D'un point de vue structural, l'étape de trempe thermique n'apporte rien de plus qu'un refroidissement lent en atmosphère contrôlée. Etant donné que cette étape alourdit la phase de traitement thermique, elle ne sera pas conservée par la suite (sauf si elle s'avère améliorer la morphologie des films électrodéposés).

5.1.3.3. Optimisation des paramètres du traitement

La section optimisation a pour but d'aider à sélectionner des paramètres plus adaptés au traitement thermique. Elle vise essentiellement à diminuer le temps de recuit, en vue de faciliter et d'alléger les étapes de synthèse des membranes.

L'objectif ici est simplement de diminuer le temps du recuit jusqu'à atteindre la limite à partir de laquelle le temps est insuffisant pour compléter la transformation de phase. Plusieurs temps sont donc sélectionnés : 24 h, 5 h, 1 h, 30 min et 15 min. Les résultats DRX sont présentés à la Figure 35.



Figure 35 : Patrons de diffraction pour les temps de recuit de 15 min, 30 min, 1 h, 5 h et 24 h, correspondant respectivement à A, B, C, D, et E. La température est de 400°C, sous Ar + 5% de H₂ avec refroidissement lent.

Le logiciel EVA permet d'extraire la valeur du paramètre de réseau associé à la phase B2. Il est d'environ 2.963 Å pour des compositions de l'ordre de $Cu_{60}Pd_{40} \pm 3$ % at. La littérature prévoit une valeur de 2.970 Å pour des alliages bcc à 47 % at. de Pd, ce qui est proche de nos résultats [68].

Dans les cas D et E, la transformation de phase paraît complète, puisqu'il n'y a plus de pics correspondant à la structure A1. Cependant, lorsque le recuit dure moins d'une heure (A, B et C), la phase A1 est encore présente, ce qui signifie que la combinaison température et temps de recuit est insuffisante pour que les atomes du dépôt atteignent leur état d'équilibre. Des recuits maintenus à 400°C pendant 5 h seront donc suffisants pour assurer le changement de phase de A1 à B2.

5.2. Morphologie des films déposés

5.2.1. Sur substrat classique de Ti

L'observation de la morphologie du substrat apporte des renseignements sur la rugosité des échantillons de Ti après qu'ils aient subi un nettoyage (polissage puis bain à l'acide oxalique). En effet, l'état de surface du Ti peut avoir une influence sur la morphologie du film déposé. Un substrat très rugueux risque d'engendrer un dépôt rugueux à son tour lors de l'étape de nucléation. Cependant, les mécanismes qui régissent la morphologie de films électrodéposés sont complexes et dépendent d'un bon nombre de facteurs. Les plus probables seront expliqués dans les paragraphes qui suivent.

5.2.1.1. Morphologie du substrat

A la Figure 36, l'image MEB d'un substrat de Ti suite aux étapes de préparation (polissage, bain à l'acide oxalique et ultrasons) est présentée. La surface du Ti apparaît relativement lisse. Les quelques lignes du polissage encore visibles pourront être la source de défauts lorsque les films de CuPd y seront déposés. Dans un cas idéal, pour minimiser la rugosité du dépôt, la surface des échantillons devrait être la plus lisse possible. Cependant, il faut garder en tête que pour les applications industrielles visées (purification de l'hydrogène), des substrats poreux seront utilisés comme support de déposition. Ceux-ci sont évidemment parsemés de défauts, trous, etc. Dès lors, il devient intéressant d'utiliser des substrats qui ne sont pas parfaitement lisses pour déposer les films de CuPd. De plus, pour assurer une certaine adhérence des films au substrat, il est préférable que la surface soit légèrement rugueuse.



Figure 36 : Images MEB du substrat de titane après polissage et nettoyage. Les grossissements sont de a) x1000 et b) x10000.

5.2.1.2. Morphologie des dépôts de Cu-Pd

Suite à la préparation des cathodes de Ti, les dépôts de Cu-Pd sont réalisés. L'image MEB de la Figure 37 présente un dépôt de Cu-Pd synthétisé selon les conditions suivantes :

- E = -0.5 V
- $t_{off} = 0 \text{ ms}$
- agitation mécanique = 500 rpm
- $t_{dep} = 5 \text{ min.}$



Figure 37 : Images MEB d'un dépôt de $Cu_{60}Pd_{40}$ de 5 min à E = -0.5 V, sous agitation mécanique de 500 rpm. Les grossissements sont de a) x1000 et b) x10000.

La morphologie du dépôt ressemble fortement à celle du substrat de titane observé précédemment. Cela confirme que l'aspect de surface des films est directement relié à celui du Ti, et que les étapes de préparation du substrat ont une certaine importance. La micrographie de la Figure 37B montre cependant une surface assez rugueuse et irrégulière, parsemée de bosses et de trous. Le coefficient de rugosité de cette surface (calculé par une méthode électrochimique expliquée dans le chapitre 3) est de 22. Ce type de morphologie mène à l'obtention de membranes poreuses. L'enjeu est donc de diminuer la rugosité de ces films.

5.2.1.2.1. Morphologie des dépôts en fonction de la composition

Les films déposés sur une large gamme de composition ont été observés par analyses MEB. Les images sont exposées à la Figure 38. Les dépôts de cuivre (A) et de palladium (F) ont une morphologie très différente des alliages Cu-Pd. Le Cu pur se présente sous la forme de gros cristaux, tandis que le Pd pur révèle une croissance de type dendritique. Les micrographies B, C, D et E, correspondant respectivement aux compositions électrolytiques Pd_xCu_{1-x} , avec x = 2, 4, 6 et 8, possèdent une morphologie assez similaire, à savoir rugueuse et en forme de chou-fleur. Cela est caractéristique de surfaces électroactives élevées, ce qui peut être utile dans le cas d'applications électrocatalytiques. De même, les traitements de purification de l'hydrogène (phase de

dissociation) peuvent être accrus de cette manière. Cependant, le facteur limitant étant généralement la diffusion, l'étude se concentrera prioritairement sur l'obtention de dépôts lisses et denses. De plus, la tenue mécanique des membranes en sera améliorée.



Figure 38 : Images MEB des films électrodéposés à E = -0.5 V pendant 5 min, sous agitation à 500 rpm. A, B, C, D, E et F correspondent respectivement à Pd_xCu_{10-x}, avec x = 0, 2, 4, 6, 8 et 10. Les clichés sont pris à un grossissement x10000.

Les analyses au microscope électronique à transmission (MET) confirment également les informations sur la rugosité de surface des dépôts. Les clichés TEM d'un alliage $Cu_{60}Pd_{40}$ de la Figure 39 exposent des dendrites particulièrement visibles sur le cliché (A). Les photos (B) et (C) montrent d'autre part la présence de Pd (B) et de Cu (C) aux mêmes endroits, ce qui confirme la présence des films monophasés. Ils recouvrent totalement le substrat de Ti, mais sont relativement rugueux et irréguliers.



Figure 39 : Images TEM A) de la fenêtre complète d'observation de l'échantillon, B) pour le Pd (raie $L_{\alpha 1}$) et C) pour le Cu (raie $K_{\alpha 1}$).

Bien que la surface soit totalement recouverte et que les films soient alliés, la morphologie reste à améliorer pour que les membranes puissent recouvrir des substrats poreux tout en gardant une tenue mécanique satisfaisante.

5.2.2. Sur substrat poreux de Ti

L'étude en laboratoire cherche à se rapprocher autant que possible des conditions de fonctionnement industrielles des membranes développées. C'est pourquoi l'utilisation de substrats poreux est essentielle pour ce travail. En effet, ceux-ci ont pour avantage de supporter la membrane de Cu-Pd directement déposée dessus en une seule étape. Ils permettent ainsi de laisser passer H_2 de manière continue dans le procédé de purification. Plusieurs types de matériaux sont candidats, et particulièrement les céramiques et certains métaux tels que l'inconel, les aciers inoxydables ou le titane, dont la synthèse repose sur la technologie du frittage. Dans ce procédé, les poudres sont compactées et chauffées à haute température. La taille des pores du produit final est contrôlée dans une gamme qui s'étend du centième de micron à la centaine de micron. Quelques photos de ces échantillons sont présentées à la Figure 40.



Figure 40 : Photos de matériaux poreux synthétisés par la compagnie Chand Eisenmann, dont les substrats de titane poreux sont issus.

La Figure 41 montre la surface de l'un de ces échantillons poreux fait de titane (Chand Eisenmann Metallurgical), cette fois-ci observé par imagerie électronique (MEB). La taille maximale des pores est d'environ 50 µm. Cet échantillon est nettement différent des substrats de titane observés précédemment et la surface apparaît évidemment bien plus irrégulière.



Figure 41 : Images MEB d'un substrat de Ti poreux avec une taille de pores maximale de 50 μ m. Les grossissements sont de A) x1000 et B) x10000.

L'alliage de Cu-Pd déposé sur un substrat de Ti poreux a l'allure telle que présentée à la Figure 42. En comparaison avec les dépôts sur les disques de Ti, ils paraissent plus hétérogènes à cause des irrégularités du support poreux. Aussi, le dépôt semble à première vue recouvrir difficilement les pores du substrat. Cette condition doit cependant impérativement être remplie sinon la sélectivité de la membrane sera négligeable.



Figure 42 : Images MEB d'un dépôt de $Cu_{61}Pd_{39}$ sur un substrat de Ti poreux avec E = - 0.5 V, t = 5 min, sous agitation à 500 rpm, et aux grossissements a) x100, b) x1000 et c) x10 000.

Afin que les films soient capables de recouvrir totalement les substrats poreux, le temps de déposition a été augmenté de 5 min à 30 min. Les images de la Figure 43 montrent les résultats MEB correspondant. Le substrat n'est plus visible et les pores sont quasiment recouverts de l'alliage de Cu-Pd. Cependant, l'aspect de surface reste très rugueux, et il est difficile de conclure à partir d'une simple observation visuelle quant à la sélectivité des membranes ainsi réalisées.



Figure 43 : Images MEB d'un dépôt sur substrat de Ti poreux avec E = -0.5 V, t = 30 min, sous agitation à 500 rpm, et aux grossissements A) x100, B) x1000 et C) x10000.

Deux tests sont mis en place afin de tester la sélectivité des membranes et déterminer si une porosité ouverte existe ; le premier fait usage d'un liquide, tandis que le second fait usage d'un gaz. Pour le premier test, une goutte d'eau est placée sur le film déposé sur support poreux (Figure 44). Il s'agit d'observer si le film est perméable aux molécules d'H₂O en vérifiant si la goutte est capable de traverser le film et le substrat. Les résultats ont montré que la goutte d'eau traverse le film de CuPd déposé au potentiel de -0.5 V pendant 5 min, mais pas celui déposé pendant 30 min. Le test est donc un indicateur de l'efficacité de recouvrement des alliages.



Figure 44 : Photos du test de la goutte d'eau sur des films déposés en mode potentiostatique, sous agitation à 500 rpm, avec a) t = 5 min et b) t = 30 min.

Dans le cas du second test, l'échantillon est fixé hermétiquement à une arrivée d'air comprimé, puis plongé dans un bécher d'eau (Figure 45). Si aucune bulle ne passe au travers de l'échantillon pendant l'application du flux d'air (à faible pression pour ne pas endommager ou décoller le film), alors le dépôt recouvre les pores de la taille de N_2 et O_2 gazeux. C'était une nouvelle fois le cas pour le dépôt de 30 min. Tel qu'attendu pour celui de 5 min, des bulles s'échappaient de l'autre coté du substrat.



Figure 45 : Schéma du principe du test de perméabilité en milieu gazeux.

A la suite de ce projet, d'autres tests d'ordre quantitatif seront menés à partir d'un montage plus complexe impliquant l'utilisation d'hydrogène gazeux et autres gaz à séparer (CO, CO₂, H₂O, etc.). La manipulation de l'hydrogène gazeux requière en effet de nombreuses précautions, et l'équipement nécessaire (chromatographie en phase gazeuse) est coûteux. En ce qui concerne cette étude, ces deux tests sont suffisants pour conclure que les pores du substrat peuvent être totalement recouverts pour des temps de déposition suffisamment longs.

5.2.3. Effet des paramètres de déposition sur la morphologie

5.2.3.1. Effet de l'agitation

L'agitation a montré avoir une influence sur la composition dans le chapitre précédent. En suivant le même raisonnement basé sur le renouvellement d'espèces à l'interface cathode / électrolyte, il est pensable qu'elle ait également une influence sur la rugosité des films électrodéposés. Le Tableau 3 présente l'influence de la vitesse de l'agitation mécanique sur le coefficient de rugosité (R_f), pour des films déposés sur substrats lisses (moyenne établie sur 5 échantillons)

Vitesse de l'agitation mécanique / rpm	${ m R_f}^{ m a}$	
0	16 ± 2.4	
500	10 ± 2.1	
1000	15 ± 1.8	
^a $E_{on} = -0.5V$; $E_{off} = -0.1 V$; $t_{on} = 5 ms$; $t_{off} = 50 ms$		

Tableau 3 : Effet de la vitesse d'agitation sur le $R_{\rm f}$

Les surfaces électroactives des films déposés en l'absence d'agitation ou fortement agités (1000 rpm) sont très proches. En présence d'une agitation modérée (500 rpm), le R_f diminue jusqu'à la valeur de 10. Cependant, au regard des erreurs sur les R_f, ces valeurs restent proches, même s'il reste inférieur pour 500 rpm. Les micrographies de la Figure 46, prises par analyses MEB, confirment les observations précédentes.



Figure 46 : Images MEB pour des films électrodéposés de $Cu_{60}Pd_{40}$ avec des vitesses d'agitation mécanique deA) 0 rpm, B) 500 rpm et C) 1000 rpm. Les clichés de la série 1 (à gauche) sont pris à un grossissement x1000 et ceux de la série 2 (à droite) x 10000.

La considération de ces résultats mène à la conclusion qu'une agitation modérée de 500 rpm paraît plus favorable à la synthèse de films lisses et denses.

5.2.3.2. Effet de la méthode de déposition

Les méthodes de déposition par pulses ont prouvé leur efficacité depuis plusieurs années quant à l'amélioration de la morphologie des membranes électrodéposées [45-46]. Le Tableau 4 présente les facteurs de rugosité par rapport aux paramètres de déposition (potentiel et durée de la phase de déposition, durée de la phase de relaxation).

Effet de t _{off} s	urR _f ^a	Effet de t _{on} sur R _f ^b		Effet de t_{on} sur R_f^{c}	
t _{off} / ms	R _f	t _{off} / ms	R _f	t _{off} / ms	R _f
0	122 ± 14	1	15 ± 11	-0,3	9 ± 4
5	$12,3 \pm 1,5$	5	$1,8 \pm 1,9$	-0,4	$7,7 \pm 1,5$
50	$11,8 \pm 1,9$	10	$10,4 \pm 0,3$	-0,5	$11,8 \pm 1,9$
				-0,6	45 ± 35
^a $E_{on} = -0.$	$5 \text{ V}; t_{\text{on}} = 5 \text{ ms};$	${}^{\rm b}$ E _{on} = -0.5 V	$/; t_{on} = 5 \text{ ms}; E_{off}$	^c $t_{on} = $	5 ms; $t_{off} =$
E _{off} =	= -0.10 V	= -(0.10 V	5	0 ms

Tableau 4 : Effet des paramètres des pulses et du potentiel sur la rugosité des films.

D'après ces résultats, la rugosité est nettement influencée par la manière dont le potentiel est appliqué. La première remarque porte sur le cas de déposition potentiostatique ($t_{off} = 0 \text{ ms}$) : le coefficient de rugosité est très élevé puisqu'il atteint la valeur de 122. Cela peut s'expliquer par le fait que l'interface n'est pas suffisamment renouvelée en espèces ioniques et que ces dernières n'ont pas le temps de se positionner de manière régulière à la surface de l'électrode. De ce fait, elles se déposent au niveau des sites préférentiels (défauts de surface, pics, craques, etc.) où les lignes de champs électriques sont concentrées, et où l'accès des ions métalliques est facile. Par ailleurs, les dépositions de type pulsé mènent à des R_f compris entre 10 et 15 ± 2. Seul le cas où t_{on} = 1 ms fait exception et montre une grande disparité dans la reproductibilité des valeurs. Enfin, pour des potentiels E_{on} allant de -0.3 V à -0.5 V, les R_f oscillent entre 8 et 12 ± 2. C'est seulement pour E_{on} = -0.6 V que R_f atteint des valeurs élevées et dispersées (45 ± 35), que l'on attribue *a priori* à la présence de bulles de H₂ en surface de la cathode dues à la RDH.

La Figure 47 présente les micrographies MEB de trois échantillons déposés dans différentes conditions suivantes : A) à -0.3 V, B) à $E_{on} = -0.5V$ avec $t_{on} = 1$ ms et C) à -0.6 V. Les clichés 47A exposent une surface très lisse, tandis que les images 47B et 47C apparaissent plus rugueuses. En effet, les photos 47C témoignent d'un dépôt très irrégulier et parsemé de trous et de bosses. Les facteurs de rugosité associés aux clichés sont A) $R_f = 8$, B) $R_f = 15$ et C) $R_f = 90$. Il y a donc une bonne concordance entre les observations MEB et les facteurs de rugosité évalués de manière électrochimique.



Figure 47 : Images MEB de la surface de dépôts de $Cu_{60}Pd_{40}$ présentant des facteurs de rugosité A) $R_f = 8$, B) $R_f = 15$ et C) $R_f = 90$. Les images sont observées à un grossissement x1000 pour la série 1 (à gauche) et x10000 pour la série 2 (à droite).

Les meilleures conditions sont donc obtenues pour des potentiels plus positifs ou égaux à -0.5 V, lorsque celui-ci est appliqué de manière pulsée. Toutes les conditions de pulse mènent à des résultats du même ordre. Par la suite, les conditions de déposition qui seront privilégiées seront : $E_{on} = -0.5$ V, $E_{off} = -0.1$ V, $t_{on} = 5$ ms, $t_{off} = 5$ ms, avec une agitation de 500 rpm.

5.2.4. Recouvrement des trous

Connaissant désormais les conditions optimales pour la synthèse de films denses et lisses, une expérience a été mise en place afin de tester l'efficacité de l'électrodéposition pour recouvrir des aspérités. Des trous de différents diamètres (50 μ m, 75 μ m, 100 μ m et 150 μ m) ont été percés mécaniquement dans un substrat de titane. Plusieurs étapes de déposition successives ont permis d'observer (par imagerie électronique) le recouvrement successif des trous. Aussi, des observations au microscope optique ont servi à évaluer l'épaisseur du dépôt. L'expérience a été effectuée sur deux échantillons différents pour s'assurer de la pertinence des résultats. Cependant, la Figure 48 montre uniquement les images MEB de l'un des échantillons, le second ayant montré un comportement similaire.



Figure 48 : Images MEB de dépôts successifs de $Cu_{59}Pd_{41}$ sur substrat de Ti percé, avec $E_{on} = -0.5 \text{ V}$, $E_{off} = -0.1 \text{ V}$, $t_{on} = 5 \text{ ms}$ et $t_{off} = 5 \text{ ms}$. La déposition sur a) substrat percé, dure (t_{on} cumulé) : b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h et e) 8 h. Les images sont observées à un grossissement x50.

Environ 4 h de déposition sont nécessaires pour couvrir le trou de 50 μ m, 6 h suffisent à couvrir ceux de 75 μ m et 100 μ m et 8 h pour celui de 150 μ m. Pour convertir ces valeurs de temps de déposition en épaisseur, le graphique de la Figure 49 est tracé. Il représente les épaisseurs des dépôts en fonction des temps d'électrodéposition. Pour chaque point expérimental, l'erreur sur la mesure au microscope optique est indiquée.



Figure 49 : Lien entre l'épaisseur du dépôt et le temps de déposition (t_{on} cumulé).

L'épaisseur des films est globalement proportionnelle au temps de déposition, tant que la solution est renouvelée régulièrement (car la concentration ionique diminue avec l'avancement de la déposition).

Les résultats de la Figure 49 permettent de convertir en épaisseur de film les temps de déposition catactéristiques déterminés à la Figure 48. Ils permettent donc de tracer la courbe de la Figure 50, qui résume cette partie de l'étude. L'épaisseur nécessaire pour couvrir les trous est représentée en fonction du diamètre des trous.



Figure 50 : Epaisseur nécessaire pour couvrir les trous en fonction du diamètre des trous, a) pour le procédé d'électroless et b) pour les films électrodéposés.

L'évolution observée pour le cas (b) est quasiment linéaire. La pente de cette droite est d'environ 1, ce qui permet de calculer l'épaisseur du film nécessaire pour recouvrir un trou de diamètre donné. Dans le cas de la déposition par voie chimique ('electroless deposition'), la littérature [83-84] a montré que l'épaisseur du film doit être de '3d' pour un trou de diamètre 'd'. L'électrodéposition présente donc un avantage certain en termes d'efficacité de déposition et paraît être une excellente méthode de synthèse de membranes fines et denses.

5.3. Application de l'étude à d'autres substrats

Les résultats de cette étude ont montré qu'il était possible d'avoir un bon contrôle des propriétés des films électrodéposés. Aussi, les applications industrielles peuvent-elles exiger des membranes qu'elles soient placées dans des environnements hostiles. Par exemple, les températures de purification de l'hydrogène se voudront particulièrement élevées (jusqu'à 600°C) ou dans un milieu gazeux corrosif. De ce fait, afin d'assurer une bonne durabilité des installations, le substrat supportant les membranes se doit de résister à toutes ces conditions.

Ces questions ont mené à étendre l'étude sur la possibilité de transposer le procédé de déposition à d'autres matériaux de supports. Plusieurs candidats ont ainsi été sélectionnés sur la base de critères tels que la résistance aux hautes températures et la stabilité thermique, l'inertie chimique, la conductivité électrique, etc. La plupart des matériaux choisis sont également compatibles avec la technologie des poudres et du frittage pour pouvoir être synthétisés sous forme poreuse.

Les matériaux retenus sont les suivants :

- Acier inoxydable
- Aluminium
- Céramique conductrice
- Graphite
- Alliage de nickel

Ils ont été préparés de la manière suivante d'après plusieurs travaux de déposition sur des matériaux similaires [85-88] :

- polissage au papier de SiC, de grain 400 ;
- nettoyage à l'eau distillée ;
- dégraissage dans deux bains successifs, le premier d'acétone, le second dans une solution alcaline de NaOH concentrée à 25 % massique ;
- attaque chimique dans une solution de H₂SO₄ concentrée à 3 M.

Des dépôts de Cu-Pd ont été réalisés sur chacun de ces 5 substrats, directement après leur préparation. Les conditions de déposition appliquées sont celles choisies après l'optimisation des morphologies, c'est-à-dire $E_{on} = -0.5$ V, $E_{off} = -0.1$ V, $t_{on} = 5$ ms et $t_{off} = 5$ ms. Les analyses en composition (EDS), morphologie (MEB) et structure (DRX) ont été menées comme support de comparaison avec les résultats sur titane. Le Tableau 5 présente les compositions des films sur chacun de ces substrats dans des conditions de déposition similaires. L'erreur sur les analyses EDS est d'environ ± 2 % at.

Les résultats EDS montrent que les dépôts ont des compositions très proches (de 49 à 53 % at. de Cu), et l'écart entre chaque mesure n'est pas significatif compte tenu de l'erreur sur la détermination de la composition. Le type de substrat ne semble donc pas influencer notablement la composition des dépôts.

Substrat	Cu (at.%)	Pd (at.%)
Ti	53	47
Aluminium	52	48
Céramique conductive	53	47
Graphite	51	49
Alliage Nickel	53	47
Acier inox	49	51

Tableau 5 : Composition des films déposés sur différents substrats.

Des analyses MEB des dépôts Cu-Pd sur chaque substrat ont été réalisées. Les clichés sont regroupés à la Figure 51. Les surfaces ont quasiment toutes une morphologie similaire, excepté pour le depôt sur nickel qui ressemble de très près à celui sur titane et est un peu plus lisse que les autres. Ces dépôts s'apparentent beaucoup à ceux réalisés au cours de l'étude et aucune différence majeure n'est vraiment observée.



Figure 51 : Images MEB des dépôts de Cu-Pd sur des substrats de a) aluminium, b) céramique conductive, c) graphite, d) alliage de nickel, e) acier inoxydable et f) titane, au grossissement x10000.

Le dernier critère de comparaison est basé sur les observations DRX. Chaque substrat sur lequel un film de CuPd a été électrodéposé a été analysé avant et après recuit, et les résultats sont présentés à la Figure 52. Les patrons de diffraction des dépôts de Cu-Pd correspondent aux substrats A) d'acier, B) aluminium, C) céramique, D) graphite et E) alliage de nickel, après déposition en bas, et après traitement thermique en haut de chaque diagramme de diffraction.





Figure 52 : Patrons de diffraction des dépôts de Cu-Pd sur les substrats A) d'acier, B) d'aluminium, C) de céramique, D) de graphite et E) d'alliage de nickel, après déposition (en bas) et après traitement thermique à 400°C (en haut).

Tous les patrons de diffraction présentent des pics différents puisque la nature de chaque substrat est différente. Chaque diagramme des échantillons avant recuit comporte un ou plusieurs pics caractéristiques de la phase A1, même si cette phase est parfois difficile à repérer lorsque les pics des substrats sont prédominants. Aussi, tous les diffractogrammes des échantillons après recuit exposent un ou plusieurs pics de la phase B2. Les pics de cette phase les plus facilement repérables (qui n'entrent pas en conflit avec ceux des substrats) sont situés à 30.1°, 62.8° ou 79.1°. Dans le cas de l'aluminium (B), la phase A1 est encore repérable après recuit. Jusqu'à présent, aucune explication de ce phénomène n'a été trouvée. Pour pouvoir déposer des films de Cu-Pd sur des substrats d'aluminium, il serait nécessaire d'effectuer un travail d'optimisation plus poussé.

En vue de vérifier la pertinence des résultats précédents, les paramètres de réseau de chaque phase de Cu-Pd ont été extraits à partir des résultats DRX et sont regroupés dans le Tableau 6. Pour chaque dépôt, la composition obtenue par analyse EDS est également notée. Les valeurs des compositions s'étendent de 47 à 51 % at. de Pd \pm 2%. Les paramètres de maille des phases A1 avant recuit oscillent entre 3.734 Å et 3.772 Å, ce qui est proche des valeurs de la littérature [68] et en accord avec les résultats déterminés dans le chapitre 4. Ces données pour la phase B2 sont comprises entre 2.963 Å et 2.975 Å, également cohérentes avec la littérature.

	Paramètres de réseau (Å)		Composition (% at. Pd)
Substrat	Avant recuit	Après recuit	Avant recuit
	fcc	bcc	
Acier	3.772	2.975	51
Aluminium	3.772	2.973	48
Céramique	3.747	2.974	47
Graphite	3.750	2.975	49
Alliage nickel	3.734	2.963	47
Titane	3.740	2.974	46

Tableau 6 : Paramètres de réseau des phases des dépôts de Cu-Pd pour chaque substrat avant et après traitement thermique, et composition des films.
Ces résultats permettent de conclure sur le fait que des substrats de nature différente peuvent être employés pour l'électrodéposition et que l'étude mené jusqu'alors est transposable à la plupart des matériaux envisagés comme supports de déposition. En revanche, il est nécessaire de tester le fonctionnement du processus de déposition et de transformation de phase pour chaque substrat envisagé.

Conclusion

L'objectif principal de cette maîtrise était de synthétiser des films métalliques de cuivre-palladium par un procédé d'électrodéposition en vue de purifier l'hydrogène. Ce projet s'intègre dans le procédé industriel de reformage du méthane, où l'hydrogène produit nécessite une étape de purification afin de le séparer des autres gaz contaminants tels que CO₂, CO, H₂O, NO_x, etc. Des membranes ont été conçues pour pouvoir résister à diverses conditions exigeantes telles que des hautes températures (350 à 600°C) pendant des périodes prolongées, du cyclage thermique et des contraintes mécaniques liées aux pressions assurant des débits élevés de H₂. En accord avec la littérature, les matériaux qui composent les membranes (Cu et Pd) ont été choisis pour leurs propriétés sélectives vis-àvis de l'hydrogène. De même, les substrats (Ti) poreux supportant les films de Cu-Pd répondent aux exigences des conditions appliquées.

La stratégie adoptée repose dans un premier temps sur le contrôle de la composition des bimétalliques Cu-Pd. Sur la base des observations du diagramme de phases binaire du système cuivre-palladium, les compositions comprises entre 36 et 47 % at. de Pd permettent de se placer dans les conditions de synthèse de la phase B2, reconnue pour ses propriétés de diffusion de H₂. La déposition a été effectuée dans une solution de HNO₃ à 0.5 M en présence de sels de Cu(NO₃)₂ à 6 mM et de Pd(NO₃)₂ à 4 mM à un potentiel de -0.5 V_{ECS}. Une seule étape de déposition est nécessaire, ce qui confère un avantage important à ce procédé de synthèse. Le potentiel de -0.5 V a été déterminé de telle sorte que les vitesses de déposition du Cu et du Pd (évaluées par microbalance électrochimique) soient les plus proches et élevées possibles. Cette valeur est de l'ordre de 32 ng/s. La composition visée pour les dépôts est alors Cu₆₀Pd₄₀ (% at.), ce qui maximise les marges de manœuvre lors de la transformation de phase A1 \rightarrow B2. Par la suite, les analyses DRX ont permis de s'assurer que les dépôts synthétisés se présentaient sous la forme d'alliages monophasés. En effet, les patrons de diffraction des bimétalliques étaient exempts de Cu et de Pd purs, et ne présentaient qu'une unique phase FCC.

L'influence des paramètres de déposition (agitation et mode de déposition) sur la composition a été testée. Il en résulte d'une part qu'une agitation modérée à 500 rpm permet de renouveler efficacement la surface de la cathode en espèces ioniques et de se rapprocher de la composition visée. D'autre part, la déposition de type pulsée n'a pas montré clairement de tendance sur la composition des films, et l'agitation semble être un paramètre bien plus influent que la manière d'appliquer les pulses de potentiel.

La transformation de phase a été assurée par un traitement thermique à 400°C (choix basé sur les observations du diagramme binaire) pendant 24 h. L'optimisation de ce procédé a permis d'abaisser le temps de recuit à 5 h et de préférer un mode de refroidissement de type lent plutôt qu'une trempe thermique, dans une atmosphère contrôlée d'argon additionné de 5 % de H₂. Les analyses DRX ont guidé ces choix au cours des différentes étapes du procédé. Elles ont confirmé le succès de la transformation de phase pour chaque échantillon analysé, montrant la disparition des pics caractéristiques de la phase A1 au profit de ceux de la phase B2. Le calcul des paramètres de maille en fonction de la composition des films a montré que les alliages se comportaient comme des solutions solides, tel que prédit par la littérature. Le paramètre de réseau d'un alliage $Cu_{60}Pd_{40}$ de structure A1 est proche de 3.750 Å, et celui d'une structure B2 d'environ 2.963 Å.

Pour parvenir à maximiser les flux de traitement de l'hydrogène, la synthèse de membranes fines et denses est essentielle. Le travail effectué sur l'optimisation de la morphologie a mené à optimiser une seconde fois les paramètres de déposition sur la base des résultats précédents. Le moyen d'agir le plus efficacement sur la morphologie est d'avoir recours à la déposition pulsée. Les coefficients de rugosité ont alors des valeurs de l'ordre de 10, tandis que dans le cas des dépositions non pulsées, elles peuvent atteindre les 120. Les rugosités minimales ont été obtenues dans des conditions de déposition pulsée, avec $E_{on} = -0.5 \text{ V}$, $E_{off} = -0.1 \text{ V}$, $t_{on} = 5 \text{ ms}$ et $t_{off} = 5 \text{ ms}$, sous agitation modérée à 500 rpm.

La méthode d'électrodéposition s'est montrée plus efficace que d'autres voies de synthèse chimique. En effet, les tests mis en place sur le recouvrement d'aspérités ont révélé qu'une épaisseur de l'ordre de grandeur du diamètre du trou à couvrir était suffisante, tandis que cette valeur est trois fois plus élevée pour la déposition chimique. Cela se traduit à l'échelle industrielle par des gains non négligeables étant donné le prix du palladium. Les tests réalisés directement sur des substrats de titane poreux ont mené à des résultats encourageants quant à l'éfficacité du recouvrement du substrat. Ni la molécule d'H₂O liquide, ni les molécules de O₂ et de N₂ gazeuses ne sont passées à travers le substrat.

Nous avons également montré que l'ensemble de l'étude pouvait s'appliquer à des substrats de nature différente que le Ti, sans effet notable sur la qualité des dépôts. Cependant, il est nécessaire d'effectuer des dépôts préliminaires pour analyser le comportement des films sur le substrat d'intérêt afin de s'assurer que les résultats sont bien conformes aux attentes. Dans le cas de cette étude, les dépôts sur aluminium ont montré un comportement légèrement différent par rapport aux autres substrats.

Tous les résultats obtenus sont donc encourageants pour la suite de l'étude, où les propriétés d'absorption / désorption et les flux d'hydrogène pourront par la suite être testés. Des expériences dans un premier temps en milieu aqueux, et par la suite en milieu gazeux, seront réalisées dès que le montage expérimental sera mis au point et disponible. D'autre part, un volet de l'étude concernant la synthèse d'alliages ternaires poursuivra ce travail. L'ajout d'un troisième élément aurait pour effet de stabiliser certaines structures des alliages lors de leur utilisation à haute température. Enfin, un travail en parallèle, mené sur une méthode de déposition par voie physique (la déposition par ablation laser pulsé (PLD)) permettra ultimement de comparer les résultats obtenus avec ceux issus de l'électrodéposition.

Liste des références

1. <u>Les énergies renouvelables, hydrogène et piles à combustible en Bretagne, http://erh2-bretagne.over-blog.com/articles-blog.html, 28 juillet 2011.</u>

2. C.-J. Winter, <u>Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change</u>, International journal of hydrogen energy, 34 (2009) S1–S52.

3. G. Marbán et T. Valdés-Solís, <u>Toward the hydrogen economy?</u>, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1625-1637.

4. Association Francaise de l'hydrogène, Mémento de l'hydrogène, fiche 1.3. (2008).

5. Bellona Report 6, <u>Hydrogen - Status and possibilities</u> http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html, (2002).

6. J.-A. Ritter et A.-D. Ebner, <u>State of the Art Adsorption and Membrane Separation</u> <u>Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries</u>, Separation Science and Technology, 42 (2007) 1123-1193.

7. S. Dunn, <u>Hydrogen futures: toward a sustainable energy system</u>, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 235–264.

8. K.-S. Go, S.-R. Son, S.-D. Kim, K.-S. Kang et C.-S. Park., <u>Hydrogen production from</u> two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 1301-1309.

9. B.-M. Besancon, H. Vladimir, I.-L. Raphaëlle, B. Maria et M.-M. Jacobsen, <u>Hydrogen</u> <u>quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells</u>, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 2350-2360.

10. R.-B. Gupta, Hydrogen Fuel, Production, Transport, and Storage, CRC Press (2009).

11. A.-F. Sammells et M.-V. Mundschau, <u>Nonporous inorganic membrane for Chemical processing</u>, Wiley-VCH (2006).

12. B.-D. Morreale, <u>Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy</u> <u>membranes</u>, Journal of Membrane Science, 212 (2003) 87.

13. F. Roa, J.-D. Way, R.-L. McCormick et S.-N. Paglieri, <u>Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation</u>», Chemical Engineering Journal, 93 (2003) 11-22.

14. J.-R. Brenner, G. Bhagat et P. Vasa, <u>Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes</u>, International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 1 (2008) 109-125.

15. Y.-H. Ma, <u>Palladium membranes for hydrogen separation</u>, Membrane for Energy Conversion, 2 (2008) 245-261.

16. M. Mukaida N. Takahashi, K. Hisamatsu, M. Ishitsuka, S. Hara, H. Suda et K. Haraya, <u>Preparation for defect-free self-supported Pd membranes by an electroless plating</u> <u>method</u>, Journal of Membrane Science, 365 (2010) 378–381.

17. S.-K. Gade, P.-M. Thoen et J.-D. Way, <u>Unsupported palladium alloy foil membranes</u> fabricated by electroless plating, Journal of Membrane Science, 316 (2008) 112–118.

18. H. Gao, Y.-S. Lin, Y. Li et B. Zhang, <u>Electroless plating synthesis, characterization</u> and permeation properties of Pd-Cu membranes supported on ZrO₂ modified porous stainless steel, Journal of Membrane Science, 265 (2005) 142-152.

19. L.-C. Witjens J.-H. Bitter, A.-J. van Dillen, W.-M. Arnoldbik, F.-H.-P.-M. Habraken et K.-P. de Jong, <u>Improving the control of the electroless plating synthesis of Pd/Ag</u> membranes for hydrogen separation using Rutherford backscattering, Journal of Membrane Science, 254 (2005) 241–248.

20. A. Qiao, K. Zhang, Y. Tian, L. Xiea, H. Luo, Y.-S. Lin et Y. Li, <u>Hydrogen separation</u> through palladium–copper membranes on porous stainless steel with sol–gel derived ceria as diffusion barrier, Fuel, 89 (2010) 1274-1279.

21. F. Roa, M.-J. Block et J.-D. Way, <u>The Influence of Alloy Composition on the H₂ Flux</u> <u>of. Pd-Cu Composite Membranes</u>, Desalination, 147 (2002) 411-416.

22. P.-M. Thoen, F. Roa et J.-D. Way, <u>High flux Pd-Cu composite membranes for</u> <u>Hydrogen separation</u>, Desalination, 193 (2006) 224-229.

23. S.-N. Paglieri, K.-Y. Foo et J.-D. Way., <u>A new preparation technique for Pd alumina</u> <u>membranes with enhanced high-temperature stability</u>, Industrial and Engineering Chemistry Research, 38 (1999) 1925-1936.

24. R. Javaid, H. Kawanami, M. Chatterjee, T. Ishizaka, A. Suzuki et T.-M. Suzuki, <u>Fabrication of microtubular reactors coated with thin catalytic layer (M=Pd, Pd-Cu, Pt, Rh, Au)</u>, Catalysis Communication, 11 (2010) 1160-1164.

25. A. Kulprathipanja, G.-O. Alptekin, J.-L. Falconer et J.-D. Way, <u>Pd and PdCu</u> <u>Membranes: Inhibition of H₂ Permeation by H₂S</u>, Journal of Membrane Science, 254 (2005) 49-62.

26. A.-F.-Kanta, V. Vitry et F. Delaunois, <u>Effect of thermochemical and heat treatments</u> on electroless nickel-boron, Materials Letters, 63 (2009) 2662–2665

27. S. Uemiya, <u>State of the art of supported metal membranes for gas separation</u>, Separation Purification Methods, 28 (1999) 51-85.

28. A. Brenner, <u>Electrodeposition of Alloys Principles and Practice</u>, Vol. 1, Academic Press (1963).

29. X. Wang, N. Kariuki, J.-T. Vaughey, J. Goodpaster, R. Kumar et D.-J. Myers, <u>Bimetallic Pd-Cu oxygen reduction electrocatalysts</u>, Journal of Electrochemical Society, 155 (2008) B602-B609.

30. N.-N. Kariuki, X. Wang, J.-R. Mawdsley, M.-S. Ferrandon, S.-G. Niyogi, J.-T. Vaughey et D.-J. Myers., <u>Colloidal Synthesis and Characterization of Carbon-Supported</u> <u>Pd-Cu Nanoparticle Oxygen Reduction Electrocatalysts</u>, Chemistry of Materials, 22 (2010) 4144-4152.

31. M. Shao, K. Shoemaker, A. Peles, K. Kaneko et L. Protsailo, <u>Pt monolayer on porous</u> <u>Pd-Cu alloys as oxygen reduction electrocatalysts</u>, Journal of American Chemical Society, 132 (2010) 9253-9255.

32. D. Reyter, D. Bélanger et L. Roué, <u>Elaboration of Cu-Pd films by co-</u> <u>electrodeposition</u>. Application to nitrate electroreduction, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 290-297.

33. C. Milhano et D. Pletcher, <u>The electrodeposition and electrocatalytic properties of copper-palladium alloys</u>, Journal of Electroanalytical Chemistry, 614 (2008) 24-30.

34. F. Gobal et R. Arab, <u>A preliminary study of the electrocatalytic reduction of oxygen</u> on Cu-Pd alloys in alkaline solution, Journal of Electroanalytical Chemistry, 647 (2010) 66-73.

35. S.-N. Vinogradov, G.-N. Mal'tseva et N.-A. Gulyaeva, <u>Electrodeposition of a</u> <u>Palladium–Copper Alloy in Non-Steady-State Electrolysis</u>, Russian Journal of Electrochemistry, 37 (2001) 715-717.

36. X. Gao, J. Tang, Y. Zuo, Y. Tang et J. Xlong, <u>The electroplated palladium–copper</u> alloy film on 316L stainless steel and its corrosion resistance in mixture of acetic and formic acids, Corrosion Science, 51 (2009) 1822-1827.

37. M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Żurowski, T. Kędra et A. Czerwiński, <u>Kinetics and</u> <u>mechanism of hydrogen electrosorption in palladium-based alloys</u>, Solid State Ionics, 190 (2011) 18-24.

38. V.-D. Jović, B.-M. Jović et M.-G. Pavlović, <u>Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co</u> alloy powders, Electrochimica Acta, 51 (2006) 5468-5477.

39. S. Varvara, L. Muresana, A. Nicoara, G. Maurin et I.-C. Popescu, <u>Kinetic and</u> morphological investigation of copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of an additive based on ethoxyacetic alcohol and triethyl-benzyl-ammonium chloride, Materials Chemistry and Physics, 72 (2001) 332-336.

40. P.-M. Vereecken, R.-A. Binstead, H. Deligianni et P.-C. Andricacos, <u>The chemistry</u> <u>of additives in damascene copper plating</u>, IBM Journal of Research and Development, 49 (2005) 3-18.

41. S.-E. Nam et K.-H. Lee, <u>Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes</u>: introduction of diffusion barrier, Journal of Membrane Science, 192 (2001) 177–185.

42. J. Shu, A. Adnot, B.-P.-A. Grandjean et S. Kaliaguine, <u>Structurally stable composite</u> <u>Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier</u>, Thin Solid Film, 286 (1996) 72.

43. D.-J. Edlund et W.-A. Pledger, <u>Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal-membrane</u> reactor, Journal of Membrane Science, 77 (1993) 255-264.

44. N.-D. Nikolić, G. Branković, V.-M. Maksimovićc, M.-G. Pavlovića et K.-I. Popov, Influence of potential pulse conditions on the formation honeycomb-like copper electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 635 (2009) 111-119.

45. B.-Z. Cui, K. Han, Y. Xin, D.-R. Waryoba et A.-L. Mbaruku, <u>Highly textured and twinned Cu films fabricated by pulsed electrodeposition</u>, Acta Materialia, 55 (2007) 4429–4438.

46. I. Baskaran, T.-S.-N. Sankara Narayanan et A. Stephen, <u>Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties</u>, Materials Letters, 60 (2006) 1990–1995.

47. T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes et M.-I. da Silva Pereira <u>Pulsed-reverse current</u> <u>electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films</u>, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 3592–3598.

48. H.-L. Seet, X.-P. Lia, W.-C. Nga, H.-Y. Chiaa, H.-M. Zhenga et K.-S. Lee <u>Development of Ni₈₀Fe₂₀/Cu nanocrystalline composite wires by pulse-reverse</u> <u>electrodeposition</u>, Journal of Alloys and Compounds, 449 (2008) 279–283.

49. A. Rodchanarowan, R. Bhide et M.-L. Free, <u>Hydrometallurgy 2008: Proceedings</u> in the 6th International Symposium, (2008) 632-636.

50. H.-O. Beckmann, H. Gerischer, D.-M. Kolb et G. Lehmpfuhl, <u>RHEED investigations</u> of copper deposition on gold in the underpotential region, Faraday Symposia of the Chemical Society, 12 (1977) 51-58.

51. C.-H. Chen et A.-A. Gewirth, <u>Correlation of Electrode Surface Structure with Activity</u> toward H_2O_2 Electroreduction for Bi Monolayers on Au(111), Journal of American Chemical Society, 114 (1992) 5439-5440.

52. J.-P. Ganon et J. Clavilier, <u>Electrochemical adsorption of lead and bismuth at gold single crystal surfaces with vicinal (111) orientations</u>, Surface Science, 145 (1984) 487-518.

53. B.-W. Gregory, D.-W. Suggs et J.-L. Stickney, <u>Conditions for the Deposition of CdTe</u> by <u>Electrochemical Atomic Layer Epitaxy</u>, Journal of Electrochemical Society, 138 (1991) 1279-1284.

54. Y. Nakai, M.-S. Zei, D.-M. Kolb et G. Lehmpfuhl, <u>A LEED and RHEED</u> investigation of Cu on Au(111) in the underpotential region, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984) 340-345.

55. M.-S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl et D.-M. Kolb, <u>The influence of anions on the structure of underpotentially deposited Cu on Au(111) : A LEED, RHEED and AES study</u>, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1986) 349-353.

56. David Reyter. 2008. <u>Développement d'électrocatalyseurs à base de cuivre et de cuivre-palladium appliqués à la réduction des nitratres</u>. Thèse, INRS, Université du Quebec.

57. W.-M. Tucho, H. Venvik, S.-M.-S. Sæverud, W.-J. Charles, R. Holmestad et B. Rune, Effects of thermal activation on hydrogen permeation properties of thin, self-supported Pd/Ag membranes, Separation and Purification Technology 68 (2009) 403–410.

58. R. Sa-nguanmoo, E. Nisaratanaporn et Y. Boonyongmaneerat, <u>Hot-dip galvanization</u> with pulse-electrodeposited nickel pre-coatings, Corrosion Science 53 (2011) 122–126.

59. O. Lupan, T. Pauporté, I.-M. Tiginyanu, V.-V. Ursaki, V. Şontea, L.-K. Ono, B.-R. Cuenya et L. Chow, <u>Comparative study of hydrothermal treatment and thermal annealing effects on the properties of electrodeposited micro-columnar ZnO thin films</u>, Thin Solid Films (2011).

60. A. Brenner, <u>Electrodeposition of Alloys Principles and Practice</u>, Vol. 2, Academic Press Inc. (1963).

61. R.-D. Noce, N. Barellia, P.-T.-A. Sumodjo, D.-R. Cornejo et A.-V. Benedetti, <u>Effect</u> of the bath pH on the electrodeposition of nanocrystalline Pd–Co alloys and their magnetic properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 306 (2006) 199–203.

62. C. Nila et I. Gonzfilez, <u>The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH_4Cl solutions</u>, Journal of Electroanalytical Chemistry, 401(1996)171-182.

63. N. Pomerantz et Y.-H. Ma., <u>Novel method for producing high H_2 permeability Pd membranes with a thin layer of the sulfur tolerant Pd/Cu fcc phase</u>, Journal of Membrane Science, 370 (2011) 97–108.

64. P.-R. Subramanian et D.-E. Laughlin, <u>Cu-Pd (Copper-Palladium) System</u>, Journal of phase equilibria, 12 (1991), 231-243.

65. <u>Structures in a Cubic Space Group</u>, http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html, 28 octobre 2008.

66. <u>Alliages</u>, http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage, 3 septembre 2011.

67. P. Kamakoti, B.-D. Morreale, M.-V. Ciocco, B.-H. Howard, R.-P. Killmeyer, A.-V. Cugini et D.-S. Sholl, <u>Prediction of Hydrogen Flux Through Sulfur-Tolerant Binary Alloy</u> <u>Membranes</u>, Science Journals, 307 (2005) 569-573.

68. P. Kamakoti et D.-S. Sholl, <u>Density Functional Theory Studies of Hydrogen Diffusion</u> <u>in CuPd Alloys</u>, Fuel Chemistry Division Preprints, 47 (2002) 818-819.

69. H. Duncan et A. Lasia, <u>Mechanism of Hydrogen Adsorption/Absorption at Thin Pd</u> Layers on Au(111), Electrochimica Acta, 52 (2007) 6195-6205.

70. M.-L. Tremblay, M.-H. Martin, C. Lebouin, A. Lasia et D. Guay, <u>Determination of the real surface area of powdered materials in cavity microelectrode by electrochemical impedance spectroscopy</u>, Electrochimica Acta, 55 (2010) 6283-6291.

71. P. Waszczuk, P. Zelenay et J. Sobkowski, <u>Surface interaction of benzoic acid with a copper electrode</u>, Electrochimimica Acta, 40 (1995) 1717-1721.

72. G. Roland, <u>Observation des structures cristallines</u>, cours de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausane,

http://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Teaching&B&EPFL&B& 6_Observation&&id=wrylllqqmw, (2006).

73. D.-A. Skoof, F.-J. Holler et T.-A. Nieman, <u>Principles of Instrumental Analyses</u>, 5 ed, T.L. Inc. (1998) 272-296.

74. G.-K. Williamson et W.-H. Hall, <u>X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram</u>, Acta Metallurgica, 1 (1953) 22-31.

75. B.-D. Cullity, <u>Elements of X-Ray Diffraction</u>, <u>Addison-Wesley series in metallurgy</u> and materials, Morris Cohen Editor (1987) 514 pages.

76. A. Ramos, M. Miranda-Hernandez et I. Gonzalez, <u>Influence of chloride and nitrate</u> anions on copper electrodeposition in ammonia media, Journal of Electrochemical Society, 148 (2001) C315-C321.

77. L. Birry et A. Lasia, <u>Effect of crystal violet on the kinetics of H sorption into Pd</u>, Electrochimica Acta, 51 (2006) 3356-3364.

78. H. Duncan et A. Lasia, <u>Separation of hydrogen adsorption and absorption on Pd thin</u> <u>films</u>, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6845-6850.

79. C.-S. Barrett et T.-B. Massalski, <u>Structure of Metals: Crystallographic Methods</u>, <u>Principles and Data</u>, Pergamon (1993).

80. K.-T. Jacob, S. Raj et L. Rannesh, <u>Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?</u>, International Journal of Materials Research, 98 (2007) 776-779.

81. P.-J. Gellings et H.-J.-M. Bouwmeester <u>The CRC Handbook of Solid State</u> <u>Electrochemistry</u>, CRC Press (1997).

82. E.-B. Budevski, G.-T. Staikov et W.-J. Lorenz, <u>Electrochemical Phase Formation and</u> <u>Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition</u>, VCH (1996) 414 pages.

83. Y.-H. Ma, Proceeding in the 9th International Conference On Inorganic Membranes, Lillehammer (Norway), June 25-29, 2006.

84. Y.-H. Ma, Palladium Membranes for hydrogen separation, in <u>Membrane for Energy</u> <u>Conversion</u>, Vol. 2 (2008) 245-261.

85. A.-N. Panagopoulos, E.-P. Georgiou, A. Tsopani et L. Piperi, <u>Composite Ni–Co–fly</u> ash coatings on 5083 aluminium alloy, Applied Surface Science, 257 (2011) 4769-4773.

86. F. Delaunois et P. Lienard, <u>Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys</u>, Surface and Coatings Technology, 160 (2002) 239-248.

87. M. Jayalakshmi, I. Puspitasari, K.-D. Jung et O.-S. Joo, <u>Effect of Different Substrates</u> on the Electrochemical Behavior of Ni-Mo-Fe-Co-S Composite Film in Alkali Solutions, International Journal of Electrochemical Science, 3 (2008) 787-796.

88. O. Ghodbane, L. Roué et D. Bélanger, <u>Copper electrodeposition on pyrolytic graphite</u> <u>electrodes: effect of the copper salt on the electrodeposition process</u>, Electrochimica Acta, 52 (2007) 5843-5855.

Liste des conférences et publication

Article publié dans une revue avec comité de lecture

M. Allemand, M. H. Martin, D. Reyter, L. Roue, D. Guay, C. Andrei, G. A. Botton, « Synthesis of Cu-Pd alloy thin films by co-electrodeposition », *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7397-7403.

Compte-rendu de conference

1. M. Allemand, D. Reyter, L. Roué, D. Guay, « Preparation of Cu-Pd hydrogen separation membranes by electrodeposition », *H2CAN HQP Workshop 2010*, Montreal, 19-20 Août 2010 (Présentation de poster).

2. Morgan Allemand, INRS, « Study of Cu-Pd Thin Films prepared by Electrodeposition for Hydrogen Purification Membranes », Hydrogen Purification Technologies, in *Hydrogen and Fuel Cells 2011 International Conference and Exhibition*, Vancouver, 15–18 May, 2011 (Présentation de poster).