



HAL
open science

Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine

Charline Meudre

► To cite this version:

Charline Meudre. Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2011 . tel-01461473

HAL Id: tel-01461473

<https://theses.hal.science/tel-01461473>

Submitted on 8 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Spécialité Chimie-Physique

Présentée à

L'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Par Charline MEUDRE

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Franche-Comté Spécialité Chimie-Physique

**Obtention de revêtements électrochimiques de
bronze en milieu acide avec ajout d'additifs
organiques à base de gélatine**

Sous la direction de Mme Laurence Ricq, HDR

Equipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces de l'institut UTINAM – UMR CNRS 6213

Soutenue publiquement le 28 Août 2015

Membres du jury :

<u>Rapporteurs :</u>	Florence ANSART	<i>Professeur, Institut Carnot CIRIMAT, Toulouse</i>
	Catherine SAVALL	<i>Maître de Conférences, HDR, LASIE, La Rochelle</i>
<u>Examineurs :</u>	Ghislain MONTAVON	<i>Professeur, IRTES-LERMPS, Belfort</i>
	Christian MANASTERSKI	<i>Ingénieur R&D, Swatch-Group R&D Ltd Div. Asulab, Marin-Epagnier</i>
	Jean-Yves HIHN	<i>Professeur, UTINAM -SRS, Besançon</i>
	Laurence RICQ	<i>Maître de Conférences, HDR, UTINAM - SRS, Besançon</i>

*« L'unique moyen de savoir jusqu'où l'on peut aller,
c'est de se mettre en route et de marcher »*

Henri Bergson

Remerciements

Ce travail s'est effectué au sein de l'équipe Sonochimie et Réactivités des Surfaces (SRS) du laboratoire UTINAM de l'Université des Sciences et Technique de Besançon, dirigé actuellement par Sylvain Picaud. Je tiens ainsi à le remercier pour son accueil dans son laboratoire. Je tiens également à remercier la région Franche-Comté sans qui cette thèse n'aurait pu être financée.

J'exprime aussi toute ma gratitude à Jean-Yves Hihn, Directeur Adjoint de l'Institut UTINAM et responsable de l'équipe SRS pour son accueil, son soutien, ses conseils et savoirs et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Mes remerciements à Madame Ansart, Professeur à l'Institut Carnot CIRIMAT, et à Madame Savall, Maître de conférences, HDR au laboratoire LASIE, pour avoir analysé ce travail et pour avoir accepté d'être mes rapporteurs.

Je remercie également les autres membres du jury, Monsieur Manasterski, Ingénieur R&D en chimie minérale et métallurgie du Swatch Group R&D Ltd, Division ASULAB, et à Monsieur Montavon, Professeur à l'IRTES-LERMPS, pour y avoir participé et d'y accorder une attention particulière.

Tout au long de ce travail, j'ai été dirigé par Mme Ricq Laurence, Maître de conférences, HDR à l'Université de Franche-Comté. Je souhaite lui exprimer chaleureusement toute ma reconnaissance pour l'attention et l'intérêt constant qu'elle a apporté à mon sujet de recherche. Je voudrais aussi la remercier pour le temps qu'elle m'a consacré tout au long de ces années et la patience qu'elle a eu lors de la réalisation de ce manuscrit. Elle a su me soutenir et m'encourager et je lui en remercie.

Un remerciement également à Nicolas Rouge, Ingénieur au laboratoire UTINAM, pour les analyses MEB, et Olivier Heintz, Ingénieur CNRS au laboratoire Carnot de Bourgogne, pour les analyses XPS.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup à l'aide de Madame Virignie Moutarlier, Ingénieure CNRS à l'Institut UTINAM, qui m'a permis d'acquérir de précieuses connaissances sur de nombreux appareils de caractérisations. Des moments de partage scientifiques enrichissants mais son enthousiasme et sa bonne humeur ont aussi une part importante dans la réussite de ce projet. Une petite attention apportée à Stéphanie Boullanger, mon autre collègue de bureau.

Je ne voudrais pas oublier les collègues du bâtiment C ainsi que les collègues de l'IUT (Enseignants-chercheurs, Doctorants, ATER, service technique,...) pour leur bonne humeur journalière et pour tous les conseils et qualités humaines qui m'ont apporté pendant ces années. Je remercie donc tous mes collègues de l'équipe SRS mais aussi de l'équipe MSS et amis avec qui il est agréable de travailler et de partager des moments de convivialité, La thèse est avant tout une aventure humaine, et ils ont su y participer grâce aux pauses café, à leurs discussions, leurs fous rires...

Un précieux merci aux membres de ma famille et mes amis qui m'entourent et une attention particulière à mon conjoint. Cette thèse restera un souvenir indescriptible avec des moments de joie et de satisfaction mais aussi des moments plus difficiles, mais que j'ai pu partager avec ces personnes proches de mon cœur et sans leur soutien, l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été réalisable.

Merci,

SOMMAIRE

Remerciements.....5

Introduction générale.....13

PARTIE I.....19

Chapitre 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE21

I. Le nickel..... 21

 I.1. Le nickel et ses propriétés..... 21

 I.2. Domaines d'application..... 24

 I.3. Réglementations environnementales 25

II. Alternatives 30

 II.1. Solution de remplacement au nickel..... 31

 II.2. Choix d'une solution de substitution : les revêtements Cu-Sn 32

III. Conclusion..... 33

Chapitre 2 : L'ELECTRODEPOSITION DES ALLIAGES CUIVRE-ETAIN .37

I. Rappels sur l'électrodéposition 37

 I.1. La nucléation..... 39

 I.2. La croissance cristalline 40

 I.3.. Modes de croissance 41

II. Electrodeposition d'un alliage 43

 II.1. Principe..... 43

 II.2. Notion de codéposition..... 45

III. Caractéristiques des métaux : Cuivre et Etain..... 47

 III.1. Cuivre..... 47

 III.2. Etain..... 48

IV. Alliages Cuivre-Etain [36] 51

 IV.1. Propriétés..... 51

 IV.2. Electrodeposition des alliages de bronze 54

 IV.3. Stabilité de l'électrolyte..... 55

Chapitre 3 : LA GELATINE, UN ADDITIF PARTICULIER 65

I. Rôle des additifs organiques.....	65
IV.1. Généralités [1, 4]	66
IV.1.1. Principe d'action d'un additif [5-10].....	66
IV.2. Effets des additifs organiques.....	68
IV.2.1. Agents mouillants.....	68
IV.2.2. Affineurs-Brillanteurs	69
IV.2.3. Agents complexants	69
IV.2.3. Nivelants.....	72
IV.2.4. Tensioactifs.....	73
II. Les protéines.....	74
II.1. Caractéristiques générales des protéines.....	74
II.2. Interactions protéines / surfaces solides	78
II.3. Phénomène d'adsorption	79
III. La gélatine	83
IV.3.1. Son histoire	83
IV.3.2. Structure.....	86
IV.3.3. Propriétés	88
IV.3.4. Utilisation en traitements de surface	90
IV. Conclusion.....	90

Chapitre 4 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES 97

I. Matériaux, électrolytes et additifs étudiés	97
I.1. Matériaux utilisés.....	97
I.2. Formulation d'un électrolyte en milieu aqueux	98
I.3. Additifs étudiés	99
II. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	100
II.1. Principe de fonctionnement	100
II.2. Electrode de travail	101
II.3. Electrodes de référence et auxiliaire	102
III. Techniques électrochimiques	102
III.1. Potentiel libre.....	102
III.2. Voltampérométrie cyclique.....	103
III.3. Microbalance à quartz couplée à l'électrochimie.....	104

IV. Elaboration des revêtements	106
V. Techniques de caractérisation de surface	107
V.1. Méthodes microscopiques	108
V.2. Analyses de surface	109
V.3. Mouillabilité	114
VI. Conclusion.....	115
PARTIE II	121

Chapitre 1: Mécanismes d'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain en présence d'additif..... 125

I. Formulation de l'électrolyte.....	125
I.1. La stabilité de l'électrolyte.....	125
I.2. La présence d'un sel support	127
I.3. Les propriétés de la gélatine	129
II. Etude électrochimique des systèmes partiels élémentaires.....	130
II.1. Electrolyte support : Détermination des paramètres expérimentaux	131
II.2. Etude du comportement Cu(II)	133
II.3. Etude du comportement Sn(II)	142
III. Etude électrochimique du système binaire Cu-Sn	145
III.1. Etude du potentiel libre	146
III.2. Alliages Cuivre-Etain sans additifs.....	146
III.3. Influence de la gélatine.....	147
III.4. Influence de la glycine	151
III.5. Influence des autres acides aminés	154
IV. Etude chronologique à différents potentiels de déposition	155
IV.1. Influence du potentiel sur la composition chimique par Fluorescence X	155
IV.2. Etude structurale par analyses DRX	155
V. Conclusion.....	158

Chapitre 2 : Etude du phénomène d'adsorption de la gélatine sur un substrat polycristallin de platine 163

I. Interactions électrolyte/substrat.....	163
I.1. Rappels	163
I.2. Techniques mettant en évidence le phénomène d'adsorption	164

I.3. La complexation : un phénomène minoritaire	165
II. Etude électrochimique.....	167
II.1. Protocole opératoire.....	167
II.2. Etude du potentiel libre	171
II.3. Courbes de polarisation.....	174
III. Caractérisation de l'adsorption de la gélatine sur le substrat de platine	182
III.1. Effet sur le comportement de l'interface liquide/solide	182
III.2. Modification de l'interface par analyses des spectres XPS.....	187
IV. Mode d'action de la gélatine	194
V. Conclusion.....	195

Chapitre 3 : Influence des additifs sur les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CuSn..... 205

I. Electrodeposition de CuSn sur substrat de platine	205
I.1. Protocole opératoire.....	205
I.2. Caractérisations structurales et morphologiques.....	206
I.3. Propriétés anti-corrosion des alliages CuSn	214
I.4. Conclusion.....	215
II. Vers une application industrielle : Substrats de laiton et d'acier.....	215
II.1. Protocole opératoire.....	216
II.2. Etude électrochimique.....	216
II.3. Caractérisation morphologique des alliages CuSn	217
II.4. Structure des alliages CuSn	219
II.5. Rugosité des alliages	221
II.6. Conclusion	222
III. Conclusion	223

Conclusion générale et Perspectives217

ANNEXES 233

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, l'électrodéposition de nickel joue un rôle clé dans le développement de l'industrie électronique en raison de son coût peu élevé, de son efficacité, et de sa facilité de mise en œuvre. Cependant, l'évolution constante des normes et règlements de protection de l'environnement et des personnes limite et restreint l'utilisation de certains métaux et de réduire leur présence dans les objets usuels, mais aussi sur les sites de production. Cette tendance de fond devient une préoccupation industrielle majeure, et plus particulièrement dans le domaine des traitements de surface où ces métaux sont prépondérants. Suite à la Directive 94/27/EC de 2010, les sels de nickel ont été classés comme substance CMR¹ et deviennent des produits chimiques à éviter. En conséquence, des alternatives au revêtement de nickel représentent un enjeu important pour les industriels afin de respecter l'environnement à performances équivalentes (bonne résistance à la corrosion, limite les phénomènes de diffusion...).

L'objectif principal des recherches de l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Institut UTINAM (Unité Mixte de Recherche 6213 Université de Franche-Comté/CNRS) est d'étudier les mécanismes fondamentaux d'élaboration et de fonctionnalisation de couches minces, dans l'acquisition de propriétés réactives ou fonctionnelles, en mettant particulièrement l'accent sur des procédés spécialisés et novateurs comme les ultrasons de puissance. L'un des moteurs les plus forts des besoins en recherche et développement des traitements de surface est la pression réglementaire et environnementale dans divers secteurs comme l'automobile et l'aéronautique qui vise à supprimer des substances toxiques ou susceptibles de l'être, et les travaux concernent les couches de protection et de finition dont les modifications sont évaluées du point de vue de leur teneur à la corrosion comme de leurs propriétés tribologiques, mécaniques et physico-chimiques.

De ce fait, dans la lignée des travaux déjà effectués au sein de l'Institut UTINAM [1], l'étude d'une alternative aux revêtements de nickel est un axe de recherche qui permet d'appréhender les normes environnementales futures. Cette thèse a pour objectif de débiter de manière prospective l'étude des mécanismes fondamentaux impliqués. Parmi les solutions possibles, les alliages cuivre-étain semblent être des « bons candidats » d'un point de vue scientifique et industriel car malgré leur coût raisonnable [2,3] ils présentent des propriétés anticorrosion et de résistance à l'usure intéressantes [3-5]. De plus, l'équipe possède déjà une expérience sur l'électrodéposition du cuivre en milieu acide et notamment sur l'influence des additifs organiques lors de l'élaboration de ces revêtements [1].

¹ CMR = Cancérogène, Mutagène, et Reprotoxique

Bien que les revêtements CuSn soient déjà utilisés dans l'industrie, et notamment par le biais d'électrolytes alcalins à base de cyanures, les investigations portent sur ces revêtements élaborés en milieu acide. L'électrolyte en milieu acide ne permet pas encore un développement industriel proposant des dépôts de qualité, et que plusieurs questions restent en suspens :

- ✓ Quelle formulation de l'électrolyte utiliser?
- ✓ Quels sont les mécanismes d'électrodéposition de ces alliages ?
- ✓ Quelles sont les performances de ces revêtements ?

Le présent travail a pour principal objectif de répondre à ces interrogations par l'élaboration de revêtements électrochimiques CuSn en milieu acide avec ajout d'additifs organiques.

Afin de réaliser les premières investigations sur ce sujet, une formulation simple de l'électrolyte est proposée : espèces électroactives métalliques, électrolyte support et additif. Les additifs testés sont la gélatine, à faible toxicité [6-9], et ses acides aminés.

Les objectifs visés sont :

- La faisabilité du revêtement Cuivre-étain en milieu acide et sulfate
- L'étude des mécanismes d'électrodéposition du cuivre, de l'étain et du système binaire CuSn, en présence d'additifs sélectionnés sur un substrat inerte (Pt)
- L'influence de la formulation de l'électrolyte (nature de l'additif, concentration...) sur les caractérisations des revêtements

La première partie du manuscrit (4 chapitres) introduit le contexte de l'étude, notamment par rapport aux aspects réglementaires de l'utilisation des sels de nickel, puis les principes électrochimiques relatifs aux dépôts électrolytiques CuSn et leur possible usage, issus d'une approche bibliographique. Un troisième chapitre est consacré au choix et à la description des caractéristiques des additifs, et plus particulièrement, la gélatine. Le dernier chapitre, quant à lui, décrit l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ces travaux pour atteindre les objectifs de l'étude.

La seconde partie est découpée en trois chapitres :

- L'étude de l'électrodéposition des revêtements CuSn en milieu acide est abordée au cours du premier chapitre. Cette approche débute par l'étude de chacune des espèces électroactives (Cuivre seul, étain seul), et elle se poursuit par celle de l'alliage binaire CuSn. L'influence des additifs organiques a été analysée sur les systèmes partiels élémentaires et sur le système binaire. Les résultats des études électrochimiques associées aux caractérisations des

revêtements permettent d'émettre différentes hypothèses sur les mécanismes mis en jeu au cours du processus d'élaboration sur substrat de platine.

- Suite à ces premiers résultats, le second chapitre développe l'hypothèse de l'éventuelle adsorption de la gélatine sur substrat de platine.

- Le dernier chapitre présente les caractérisations des revêtements CuSn sur substrat inerte (Pt) et pour une application industrielle sur substrats d'acier et de laiton. L'influence de la gélatine est particulièrement soulignée.

L'objectif visé est d'accroître les connaissances de ces systèmes : l'électrodéposition des revêtements CuSn en milieu acide et sulfate en présence d'additifs organiques à base de gélatine.

Références

- [1] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta* (2009) 1529-1536.
- [2] G. Oskam, P.M. Vereecken, P.C. Searson, *Journal of Electrochemical Society* 146 (1999) 1436.
- [3] E.W. Brooman, *Metal finishing*, METSS Corp., Columbus, Ohio.
- [4] C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3419
- [5] G. Rozovskis, Z. Mockus, V. Pautienienė, A. Survila, *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 76.
- [6] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, *Journal of Electroanalytical chemistry* 552 (2003) 97.
- [7] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, *Journal of Electroanalytical chemistry* 647 (2010) 123.
- [8] N. Pewnin, S. Roy, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 498.
- [9] M.C. Gomez Guillen, B. Gimenez, M.E. Lopez Caballero, M.P. Montero, *Food Hydrocolloids* 25 (2011) 1813

PARTIE I



Généralités et Dispositifs expérimentaux



PARTIE I

GENERALITES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

- I. Revêtements de nickel**
 - I.1. Caractéristiques**
 - I.2. Réglementations**
- II. Alternatives**
 - II.1. Solutions de remplacement**
 - II.2. Système binaire Cu-Sn**

Chapitre 2 : L'électrodéposition des alliages cuivre-étain

- I. Rappels des principes de l'électrodéposition Réactions électrochimiques**
 - I.1. Généralités**
 - I.1.1. Réaction électrochimique**
 - I.1.2. Les différentes étapes d'une réaction électrochimique**
 - I.1.3. Interface métal/électrolyte**
 - I.2. Approche thermodynamique et cinétique**
 - I.3. Electrocrystallisation**
 - I.3.1. Généralités**
 - I.3.2. Nucléation**
 - I.3.3. Croissance cristalline**
 - I.3.4. Modes de croissance**
- II. Electrodeposition d'un alliage**
 - II.1. Principe**
 - II.2. Notion de codéposition**
- III. Caractéristiques des métaux : cuivre, étain et alliages**
 - III.1. Cuivre**
 - III.2. Etain**
 - III.3. Les alliages cuivre-étain**
- IV. L'électrolyte**
 - IV.1. Généralités**
 - IV.2. Stabilité**
 - IV.2.1. Nature de l'électrolyte**
 - IV.2.2. Complexants**
 - IV.2.3. Antioxydants**
 - IV.3. Additifs rencontrés lors des revêtements cuivre-étain**

Chapitre 3 : La gélatine, un additif particulier

- I. Rôle des additifs organiques
 - I.1. Généralités
 - I.1.1. Principe d'action
 - I.1.2. Blocage par site actif
 - I.1.3. Adsorption réactive
 - I.1.4. Complexation
 - I.2. Effet des additifs organiques
- II. Les protéines
 - II.1. Caractéristiques générales des protéines
 - II.1.1. Structure
 - II.1.2. Dénaturation
 - II.2. Interactions protéines/surfaces solides
 - II.3. Phénomène d'adsorption
- III. La gélatine
 - III.1. Propriétés
 - III.2. Structure (acides aminés)
 - III.2.1. La glycine
 - III.2.2. L'acide glutamique
 - III.2.3. La proline
 - III.2.4. L'hydroxyproline
 - III.3. Utilisation dans les traitements de surface

Chapitre 4 : Techniques expérimentales

- I. Rôle des additifs organiques
 - I.1. Généralités
 - I.1.1. Principe d'action
 - I.1.2. Blocage par site actif
 - I.1.3. Adsorption réactive
 - I.1.4. Complexation
 - I.2. Effet des additifs organiques
- II. Les protéines
 - II.1. Caractéristiques générales des protéines
 - II.1.1. Structure
 - II.1.2. Dénaturation
 - II.2. Interactions protéines/surfaces solides
 - II.3. Phénomène d'adsorption

Chapitre 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

Dans ce chapitre, nous allons principalement nous intéresser aux risques liés à l'utilisation du nickel et à son élaboration par voie électrolytique et aux alternatives possibles. Si les procédés de nickel électrolytiques ont été jusqu'à présent largement utilisés pour leurs propriétés fonctionnelles et décoratives, on observe néanmoins depuis quelques années une inquiétude grandissante quant à la toxicité du nickel. Dans ce chapitre, les risques liés au nickel et ses sels sont présentés puis les solutions alternatives évoquées. Dans le cas des traitements de surface, cette inquiétude visant à restreindre, voire à interdire son utilisation conduit à trouver des solutions alternatives permettant aux industries d'anticiper cette problématique.

I. Le nickel

I.1. Le nickel et ses propriétés

I.1.1. Généralités [1, 2]

Présent partout et même dans l'alimentation (en très faible quantité), l'utilisation du nickel est très ancienne avec les bronzes ou dans les alliages d'acier (jusqu'à 3500 av. J.-C.). Le nickel est aussi présent dans le manteau et le noyau terrestre, sous forme essentiellement de sulfures, d'oxydes ou silicate [4].

Cependant, le nickel n'a connu son expansion dans l'industrie qu'au cours du XIXe siècle. Les composés de nickel furent ensuite couramment employés dans les procédés industriels. Depuis, son expansion n'a cessé de croître. Pour illustrer cette évolution, en 2002, la production mondiale de nickel est de l'ordre de 800 000 tonnes, alors qu'en 1960, elle était de 350 000 tonnes.

I.1.2. Caractéristiques physico-chimiques [5,6]

Comme tous les éléments de transition, le nickel existe sous différents états d'oxydation depuis Ni (0), la forme métallique, jusqu'à Ni (+IV). Cet élément de transition forme de nombreux complexes en fonction de son état d'oxydation. Cependant, les états Ni (I), Ni (III) et Ni (IV) ne sont rencontrés que très rarement dans l'environnement du fait de leur instabilité. On peut retrouver le degré d'oxydation +I dans le composé $[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$, +III dans l'ion $[\text{NiF}_6]^{3-}$, +IV dans l'ion $[\text{NiF}_6]^{2-}$. Le nickel existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal) et +II (Ni^{2+}). Au degré d'oxydation +II, le spin dépend de la géométrie : lorsque le spin est égal à 1, un site octaédrique est privilégié (en exemple : NiO , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) tandis que la géométrie est carré plan lorsque le spin est égal à 0 (ex : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$).

Actuellement, le nickel est largement utilisé pour ses propriétés physiques et chimiques intrinsèques intéressantes telles que sa malléabilité (c'est-à-dire qu'il présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage), sa ductilité (c'est-à-dire étirable en fils ou en barres, sans se rompre) et ses propriétés magnétiques à l'état pur.

Ses principales **caractéristiques physiques** sont résumées ci-après [7]:

- Masse volumique : 8 902 kg/m³ (soit 8,9 g/cm³) à 25°C ;
- Dureté Brinell du nickel pur recuit : 85 ; celle du dépôt : de l'ordre de 150 à 400;
- Module d'Young : 210 GPa ;
- Capacité thermique massique (entre 0°C et 100°C) : 460 J.kg⁻¹.K⁻¹
- Limite d'élasticité Re : 150 MPa
- Conductivité thermique : 74 à 95 W.m⁻¹.K⁻¹

Le nickel, appartenant aux métaux de transition et de numéro atomique Z =28, est aussi connu et exploité pour ses **caractéristiques chimiques** [7] :

- Configuration électronique : 1s²2s²2p⁴3s²3p⁶**4s²3d⁸** ;
- Structure cristalline : cubique à faces centrées (CFC) ;
- Rayon de covalence : 124 ± 4 pm ;
- Rayon de van der Waals : 163 pm ;
- La plupart de ses composés sont colorés et ferromagnétiques.

Le tableau 1, ci-dessous, met en relief **les propriétés physico-chimiques générales** du nickel.

Nickel, symbole Ni	
Aspect	métal de couleur gris-blanc, dur, avec un aspect de brillance
Masse atomique	58,6934
Numéro atomique	28
Point de fusion	1 453 °C
Point d'ébullition	2 730 °C
Isotopes stables [8]	⁵⁸ Ni (68.25% des atomes) – le plus abondant ⁶⁰ Ni (26.1% des atomes) ⁶¹ Ni (1.15% des atomes) ⁶² Ni (3.6% des atomes) – nucléide le plus stable (intervient dans le processus de fusion à partir du silicium ²⁸ Si) ⁶⁴ Ni (0.9% des atomes)
Minerais d'origine	Minerai des Monts Métallifères - Niccolite ; Pyrrhotite ; Garniérite

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques de l'élément Nickel

La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome de nickel $(3d)^8(4s)^2$ permet la formation d'ions nicleux Ni^{2+} par perte des deux électrons $(4s)^2$ et de 2 liaisons iono-covalentes (NiO). C'est principalement sous la forme Ni^{2+} qu'il se trouve dans les sels utilisés dans le domaine des traitements de surface illustré dans le tableau 2.

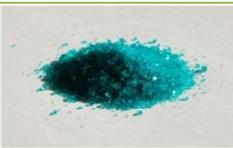
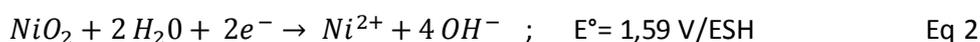
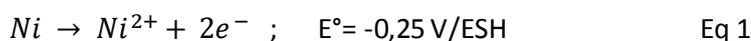
Nom	Formule	Couleur	
Sulfate de nickel hydraté	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Bleu-vert	
Chlorure de nickel hydraté	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Vert clair	
Nitrate de nickel hydraté	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Bleu-vert	

Tableau 2 : Les sels de nickel les plus répandus

1.1.3. Propriétés électrochimiques

Les potentiels standards des couples Ni^{2+}/Ni et NiO_2/Ni^{2+} correspondent aux réactions suivantes :



Le nickel est couramment utilisé du fait de sa propriété de résistance à la corrosion. Effectivement, une couche d'oxyde peut apparaître à sa surface en solution aqueuse par attaque oxydante (O_2 ou OH^- de l'eau). Cette couche d'oxyde forme un film passif. Ce film ralentit le processus de corrosion, en modifiant soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique, soit le transfert électronique nécessaire pour la réaction d'oxydation (film passif isolant).

L'étude du diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le nickel permet d'identifier ces différents comportements suivant le milieu environnant [9].

La figure 1 montre le diagramme potentiel-pH dans un milieu exempt de chlorure. Il permet de déterminer les domaines de stabilité des différentes formes oxydées et réduites du nickel, et pour un pH donné, de prévoir les réactions à l'électrode. Les limites de stabilité de l'eau sont également portées sur la figure (pour des pressions O_2 et H_2 de 1 bar).

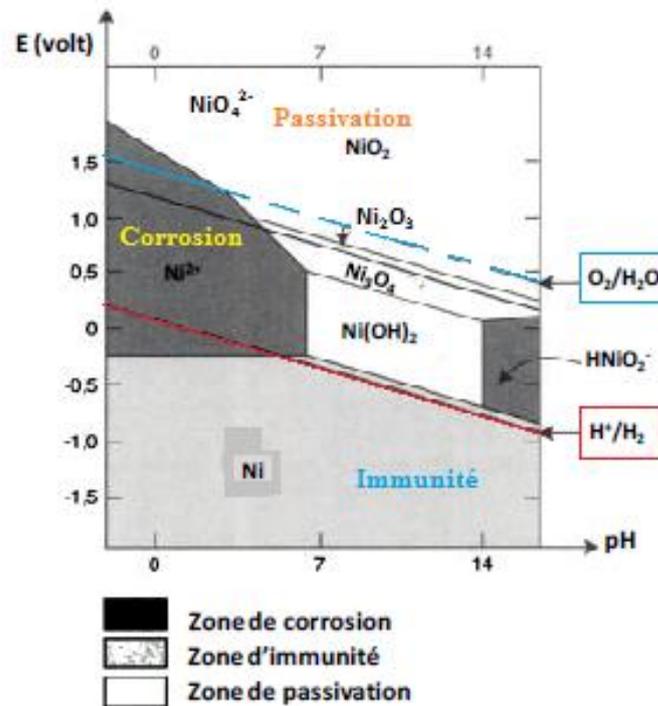


Figure 1 : Diagramme potentiel/pH ou Diagramme de Pourbaix du système Nickel/Eau [9]

D'après Delcourt et al. [9], le diagramme de Pourbaix du système nickel/eau (figure 1) montre que le nickel est oxydable en présence de O_2 quel que soit le pH ; cependant pour $6 < pH < 13$, l'espèce oxydée est très peu soluble (formation d'oxydes ou d'hydroxydes, faisant référence au domaine de passivation). La réaction d'oxydation permet à la surface de nickel de se passiver et de former une couche compacte et isolante de $Ni(OH)_2$ (figure 1).

1.2. Domaines d'application

Le nickel s'oxyde facilement ($Ni(OH)_2$, NiO_2 , Ni_2O_3) et sa passivation permet de le protéger des réactions ultérieures de corrosion. Grâce à cette résistance à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie depuis de nombreuses années (la présence de nickel est répandue dans les pièces canadiennes ou américaines, par exemple). Mais, il est surtout apprécié pour les alliages à hautes performances qu'il forme.

Le nickel entre dans la composition de nombreuses familles d'alliages métalliques, les aciers inoxydables étant les plus connus associés aux domaines de l'aéronautique ou de l'armement militaire par exemple.

Le nickel est employé à hauteur de 60% en masse atomique dans les aciers inoxydables [10], 14 % pour les alliages de nickel, de 6% pour l'électrodéposition, 3 % pour les fontes de nickel, 3 % pour les alliages de résistance tels que le nichrome. Tous les pourcentages indiqués dans ce paragraphe

correspondent à des % exprimés en masse. En dehors des aciers inoxydables, les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories :

- Le nickel est utilisé comme métal d'addition dans les **alliages ferreux** pour leurs propriétés physiques notables : propriétés magnétiques, très faibles coefficients thermoélastiques, alliages non dilatables. L'invar est un exemple d'alliage contenant 36 % de nickel (FeNi_{36}) qui est non dilatable en dessous de 200°C ; cette propriété a été exploitée en cryogénie (cuve des navires méthaniers), pour les écrans de téléviseurs,... La production du nickel pour cette utilisation représente 9%.
- Il peut aussi être utilisé pour former des **alliages cuivre-nickel** appelés aussi cupronickels présentant une très bonne résistance à la corrosion (milieux acide, marin). Ils ont une aptitude à la mise en forme qui est très exploitée industriellement ainsi que la propriété de soudabilité. Les alliages de nickel sont aussi exploités dans les domaines de l'électronique, la catalyse ou encore la galvanoplastie. La cathode de certaines piles alcalines ou accumulateurs peut être du nickel.
- **Les superalliages**, famille d'alliages de composition complexe, présentent une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage). Le développement de ces alliages a accompagné celui des moteurs d'avion depuis le milieu du XXe siècle.

Le nickel correspond à 9% de la production mondiale dans le domaine des traitements de surface. Il existe plusieurs méthodes qui permettent l'obtention d'un dépôt de nickel, appelé aussi nickelage : le nickelage chimique et le nickelage électrolytique.

1.3. Réglementations environnementales

Les industries du nickel (tant pour la production que pour la transformation du métal et de ses alliages et/ou composés) se préoccupent des risques liés à son utilisation pour améliorer la sécurité de ses employés et de ses clients (consommateurs) ainsi que pour respecter l'environnement. Les risques liés au métal ou à ses composés, sont avérés [11,12]. De plus, les réglementations sont basées non seulement sur les dangers intrinsèques présentés par la suite, mais aussi sur l'exposition au cours de leur utilisation. Désormais, les nouvelles réglementations environnementales prennent en compte différents facteurs comme le degré d'exposition. Par conséquent, plusieurs normes restrictives à l'utilisation du nickel sont apparues afin de protéger les personnes et l'environnement.

1.3.1. Toxicité du nickel et de ses sels

Malgré sa toxicité, le nickel reste encore très utilisé et fait partie d'autres objets de la vie quotidienne, par exemple des pièces de monnaie. La toxicité incontestable du nickel atteint les utilisateurs en industries, d'une part, les consommateurs d'autre part [13], et a un impact sur l'environnement.

- **Toxicité par ingestion orale :**

L'ingestion de nickel ou de ses composés en quantité importante ne peut-être qu'exceptionnelle et n'a fait l'objet que de quelques cas recensés dans l'industrie. Les quantités nécessaires pour atteindre la dose létale sont si importantes que le nickel et ses composés ne sont pas considérés comme très toxiques.

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel, et plus exactement aux formes solubles (en non métalliques), est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [14-15]. De plus, la poussière de nickel est cancérigène. Le nickel et ses dérivés sont toxiques et le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Ci-après sont mentionnées les principales causes de toxicité du nickel [15] :

	Nickel métal	Sulfate de nickel	Chlorure de nickel	Nitrate de nickel	Carbonate de nickel
Ingestion orale	-	Xn : R22	T : R25	Xn : R22	T : R25
Inhalation	-	Xn : R20	T : R23	Xn : R20	T : R23
Irritation cutanée	-	Xi : R38	Xi : R38	Xi : R38	Xi : R38
Irritation des yeux	-	-	-	Xi : R36	Xi : R36
Sensitivité de la peau	R43**	R43*	R43*	R43*	R43
Voies respiratoires	-	R42	R42	R42	R42
Toxicité chronique	T : R48/23	T : R48/23	T : R48/23	T : R48/23	T : R48/23
Toxicité sur la reproduction	-	Cat 2 : R61	Cat 2 : R61	Cat 2 : R61	Cat 2 : R61
Agent mutagène	-	Cat 3 :R68	Cat 3 :R68	Cat 3 :R68	Cat 3 :R68
Agent Cancérogène	Cat 3 : R40	Cat 1 : R49	Cat 1 : R49	Cat 1 : R49	Cat 1 : R49

*= 0.01% concentration limite (sauf pour le carbonate)

**=concentration limite basée sur le taux de libération de 0.5µg/cm²/semaine

Xi : Irritant ; Xn : Nocif ; T : Toxique

Tableau 3 : Classification des risques liés aux sels de nickel [15]

- **Toxicité par contact cutané – Allergie de contact [11]:**

L'élément nickel est un sensibilisant reconnu au regard de l'allergie de contact. Le risque d'allergie de contact (eczéma des mains...) peut être observé dans des ateliers où sont manipulés sans précaution des sels solubles de nickel. Les composés solubles dans l'eau (les sels de nickel : sulfates, chlorures, nitrates, sulfamates) sont les formes les plus actives. C'est pourquoi, le port des gants et blouse est nécessaire pour les utilisateurs.

Ce problème peut aussi se présenter pour les clients par l'apparition d'allergie (dermatites de contact, dermatoses eczématiformes récidivantes) résultant d'une exposition cutanée directe et prolongée au nickel métallique. Le nickel est l'allergène de contact le plus répandu en Europe et dans les pays industrialisés. Plus de 12% de la population présente des allergies au nickel, touchant une majorité de femme. Une étude de 1995 indique que la prévalence de la sensibilisation au nickel dans la population générale est élevée, 11% pour les femmes et 1% pour les hommes [11, 12]. L'allergie au nickel apparaît habituellement après une exposition prolongée et répétée à des objets contenant du nickel. Les allergies de nickel sont associées aux articles de bijouterie : lors de l'usage de bijoux fantaisie (piercing, boucles d'oreille), de certaines montres (boîtier ou bracelet) d'accessoires vestimentaires (rivets de jeans, boucles de ceinture, fermetures éclair...). Les personnes qui ont développé une allergie au nickel sont sensibles à vie et doivent éviter tout contact ultérieur au nickel. De plus en plus, le nickel est présent dans les objets de notre quotidien, tels que les pièces de monnaies, les clés, téléphones portables... Par conséquent, il est important d'éviter au maximum le contact direct du nickel avec la peau pour les consommateurs.

- **Toxicité par inhalation :**

Il n'existe qu'un composé du nickel, le nickel carbonyle, connu pour sa toxicité aiguë par inhalation. C'est un gaz pour lequel la dose létale est relativement faible, mais dont la stabilité dans les conditions ambiantes est également extrêmement faible, ce qui limite considérablement le risque.

Cependant, un des principaux problèmes identifié récemment par l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail) français est l'exposition des travailleurs via l'inhalation. Cette analyse a toutefois souligné des données insuffisantes sur les niveaux d'exposition.

1.3.2. Réglementation

Les nouvelles réglementations environnementales portent une attention particulière à l'utilisation du nickel et de ses sels.

L'Union européenne (UE) a modernisé la législation européenne en matière de substances chimiques et mis en place le système REACH, un système intégré d'enregistrement, d'évaluation, d'autorisation et de restrictions des substances chimiques. Son objectif est d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement tout en maintenant la compétitivité et en renforçant l'esprit d'innovation de l'industrie chimique européenne.

Cette réglementation oblige les entreprises qui fabriquent et importent des substances chimiques à évaluer les risques résultant de leur utilisation et à prendre les mesures nécessaires pour gérer tout risque identifié. La charge de la preuve de la sécurité des substances chimiques fabriquées ou commercialisées appartient à l'industrie. Ce règlement engendre la création d'une Agence européenne des produits chimiques chargée de gérer les aspects techniques, scientifiques et administratifs du système REACH, en veillant à la cohérence des décisions au niveau communautaire tout en tenant compte des exigences au jour le jour.

Le système REACH [16] remplace plus de 40 directives et règlements et est le seul système applicable à tous les produits chimiques. Ce système est complété par le règlement (CE) n° 1272/2008 sur la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances chimiques et des mélanges. Ce dernier intègre des critères de classification et des règles d'étiquetage, illustrés sur la figure 2.

 <p>T - Toxique</p> <p>NICKEL</p> <p>R 40 – Effet cancérogène suspecté – preuves insuffisantes.</p> <p>R 43 – Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.</p> <p>R 48/23 – Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.</p> <p>S 36/37/39 – Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.</p> <p>S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).</p> <p>231-111-4 – Étiquetage CE.</p>	  <p>NICKEL</p> <p>DANGER</p> <p>H 351 – Susceptible de provoquer le cancer.</p> <p>H 372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée par inhalation.</p> <p>H 317 – Peut provoquer une allergie cutanée.</p> <p>Nota : les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.</p> <p>231-111-4</p>
a)	b)

Figure 2 : Étiquetage et classification du Nickel selon la directive 67/548/CE et selon le règlement CE n°1272/2008.

Voici les différents règlements communautaires disponibles pour le nickel [5-6, 15-16]:

- **Règlement n° 1907/2006** du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission (JOUE L136 du 29 mai 2007)
- **Communication du 22 mai 2012** dans le cadre de la mise en œuvre du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) (JOUE C142 du 22 mai 2012)

La commission européenne (CE) a établi différentes lois, restrictions et autorisations dans la Directive 67/548/CE. Le nickel a été classé cancérigène catégorie 3, R40 (catégorie 2, H351) par l'Union Européenne et dans le groupe 2B des « agents peut-être cancérigènes » pour l'Homme par le CIRC (Centre International de Recherche pour le Cancer). Les oxydes de nickel sont, eux-aussi, classés cancérigènes pour l'Homme par l'Union Européenne et le CIRC (respectivement catégorie 1, groupe 1) [15].

Depuis le 15 janvier 2009, la classification des composés du nickel a changé selon la directive 2009/2/EC, afin de prendre en compte les propriétés cancérogènes des sels solubles et insolubles du nickel (listés dans l'annexe 1A). Tous les composés du nickel sont à présent classés cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. Suite à l'institution de ces différentes réglementations françaises, et européennes, des normes ont été mises en place permettant de doser le taux de nickel libéré :

- **NF EN 1811** (mai 2011) : Méthode d'essai de référence, mondialement reconnue, relative à la libération du nickel par les assemblages de tiges qui sont introduites dans les parties percées du corps humain et les produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau
- **NF EN 12472+A1** (septembre 2009) : Méthode de simulation de l'usure et de la corrosion pour la détermination du nickel libéré par les objets revêtus
- **NF EN 16128** (mai 2011) : Méthode d'essai de référence relative à la libération du nickel par les parties des montures de lunettes et lunettes de soleil destinées à entrer en contact direct et prolongé avec la peau

- **FD CR 12471** (juin 2002) : Méthode de tri pour la libération du nickel des alliages et revêtements présents sur les articles entrant en contact direct et prolongé avec la peau

La directive EN 1811:2011, mondialement reconnue, a été révisée et mise en place depuis mars 2013, en proposant une version beaucoup plus restrictive que la précédente (EN 1811/1998 + A1 2008) et ayant pour effet immédiat de réduire sensiblement le seuil de conformité comme les données du tableau 4 le montrent.

	Autres articles destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$]			Assemblage de tiges introduites dans les parties percées du corps humain [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$]		
	< 0,28	0,28 < x < 0,88	> 0,88	< 0,11	0,11 < x < 0,35	> 0,35
EN 1811:2011 (nouvelle révision)	Conforme		Non conforme	Conforme		Non conforme
EN 1811:1998 + A1 2008 (ancienne version)	<0,5 (avec facteur de corrélation de 0,1)		>0,5 (avec facteur de corrélation de 0,1)	<0,2 (avec facteur de corrélation de 0,1)		>0,2 (avec facteur de corrélation de 0,1)
	Conforme		Non conforme	Conforme		Non conforme

Tableau 4 : La Directive Européenne EN 1811:2011

L'Etat français, conscient des risques liés au nickel, a aussi mis en place quelques normes pour les entreprises et industriels :

- **Arrêté du 18 juillet 2000** modifié relatif à l'interdiction de mise sur le marché de certains produits contenant du nickel (JORF N°165 du 19 juillet 2000)
- **Circulaire DGPR/DGCCRF/DGT/DGS/DGDDI du 14 mars 2012** relative aux contrôles des substances et produits chimiques (BO Environnement N°6 du 10 avril 2012)
- **Avis n° 2001-210 du 25 mai 2001** relatif au champ d'application de l'arrêté du 18 juillet 2000 relatif à l'interdiction de mise sur le marché de certains produits contenant du nickel (BID N°10 2001)
- **Avis du 18 mars 2009** aux fabricants, importateurs et distributeurs de produits contenant du nickel concernant les normes devant être utilisées en application de l'article 2 de l'arrêté du 18 juillet 2000 modifié relatif à l'interdiction de mise sur le marché de certains produits contenant du nickel (JORF N°65 du 18 mars 2009)

II. Alternatives

Il y a deux approches pour sélectionner les revêtements de substitution. La première est de diminuer le taux d'exposition de l'élément souhaité, tandis que la deuxième permet d'éliminer complètement l'exposition au nickel. Aujourd'hui, compte tenu des nombreuses applications du nickel, il n'existe

aucun substitut pour le nickel sans réduire les performances ou l'augmentation des coûts. C'est pourquoi, des solutions de substitution doivent être étudiées afin de pallier aux contraintes environnementales.

II.1. Solution de remplacement au nickel

La restriction vis-à-vis du nickel constitue une préoccupation industrielle majeure, et plus particulièrement, dans le domaine des traitements de surface où les métaux sont prépondérants. Dans un avenir proche, réduire considérablement l'utilisation du nickel est nécessaire tout en améliorant les contrôles (concentrations plus faibles dans les bains). Même si une solution n'est pas encore envisagée, la protection des travailleurs est devenue une priorité par l'installation par exemple des systèmes d'aspiration évitant l'inhalation du nickel par les travailleurs. Ajouter un élément d'alliage non toxique aux revêtements de nickel peut être une solution afin de diminuer l'exposition et réduire les taux d'émission. La méthode de déposition peut aussi être modifiée : la technique PVD ou la projection thermique sont deux techniques présentant l'avantage d'être « à sec » éliminant les bains d'électrolyse et les eaux de rinçage et limitant ainsi l'exposition aux sels de nickel.

Cependant, dans la lignée des travaux déjà effectués [17-22], des alternatives sont très attendues par les industriels afin de respecter les nouvelles normes environnementales. Un compromis doit être fait entre les performances techniques de la solution de remplacement et les coûts de mise en œuvre et d'exploitation. Le tableau 5, établi par Brooman [17-18], résume les différents types de revêtement et traitements de surface pouvant être susceptibles de remplacer les revêtements de nickel. Il existe donc différentes catégories permettant de substituer les revêtements de nickel :

- (1) **les alliages à base de cuivre,**
- (2) **les alliages à base d'or,**
- (3) **les alliages à base de palladium,**
- (4) **les revêtements inorganiques**
- (5) **les revêtements organiques.**

Les catégories (2) à (5) sont principalement destinées aux propriétés décoratives dans l'industrie du luxe (bijouterie, horlogerie, maroquinerie...) où la brillance, la résistance à l'humidité,..., sont des propriétés importantes. Les alliages à base de cuivre reportée dans la catégorie (1) sont utilisés pour les revêtements fonctionnels où les propriétés de résistance à la corrosion, l'abrasion sont les caractéristiques recherchées pour remplacer les revêtements de nickel. Ces dépôts sont exploités dans le domaine de l'automobile ou de l'électronique entre autre.

Catégorie	Revêtement de Substitution	Traitements de surface	Références
Alliages à base de cuivre (1)	Cu Cu + Cu-Sn Cu-Sn (bronze) Cu-Sn-Zn (bronze blanc)	Electrodéposition	[18-22]
Alliages à base d'or (2)	Au-Cu-Pd Au-Cu-Ag Au-Fe Au-In Au-Pd Au-Ag	Electrodéposition	[17-18]
Alliages à base de palladium (3)	Pd Pd Pd-Co Pd-Ni Pd-Zn	Electrodéposition Dépôt chimique Electrodéposition Electrodéposition Electrodéposition	[17-18]
Revêtements inorganiques (4)	Ni (revêtement amorphe) Ni-Fe Ni-P + PTFE TiN	Electrodéposition Electrodéposition Dépôt chimique PVD	[17-18]
Revêtements organiques (5)	Peinture métallique	Dépôt poudre	[17-18]

Tableau 5 : Alternatives aux revêtements de nickel en cours d'acheminement ou déjà commercialisée [17-18]

II.2. Choix d'une solution de substitution : les revêtements Cu-Sn

De nouveaux procédés doivent répondre aux nouvelles spécifications de l'industrie de la décoration ainsi que de l'électronique (réglementation sur l'usage du nickel sur les objets portés externes).

C'est dans le cadre de la limitation importante du nickel qu'entre l'objet de cette thèse. Le laboratoire UTINAM a souhaité porter une attention particulière sur le développement d'une solution de substitution. Etant en collaboration avec plusieurs industries du luxe et de l'électronique, développer les alliages Cuivre-Etain est une opportunité pour étoffer les connaissances de l'équipe de recherche sur cette thématique et pour initier l'électrodéposition d'alliages Cu-Sn en présence d'additifs organiques spécifiques.

Les revêtements cuivre-étain voire cuivre-étain-zinc semblent être un des meilleurs compromis en tant qu'alternatives aux revêtements de nickel [19-23]. Grâce aux excellentes propriétés des dépôts et à la facilité d'usage, les bronzes sont devenus les procédés de prédilection pour les applications « nickel free ». Dans le tableau 4, d'autres alternatives sont proposées comme des revêtements à base d'or, possédant des propriétés techniques aussi performantes. Cependant, dans le choix de ces revêtements, il est aussi important de tenir compte des aspects économiques : les revêtements à base d'or sont automatiquement éliminés.

L'utilisation du bronze dans l'électrodéposition date de plus de 150 ans [24]. Les alliages cuivre-étain, appelé aussi bronze, peuvent varier en composition et ainsi modifier les propriétés de l'alliage. La couleur jaune est caractéristique d'un alliage contenant plus de cuivre tandis qu'un alliage avec plus d'étain aura une couleur argentée [19].

Des travaux sur les revêtements de cuivre ont été effectués au sein du laboratoire et plus spécifiquement au sein de l'équipe Sonochimie et Réactivités des Surfaces [25-27]. C'est pourquoi, le choix des revêtements Cuivre-Etain peut être judicieux suite aux connaissances déjà acquises sur les revêtements électrolytiques de cuivre. Les travaux de Magali Quinet ont permis d'étudier l'électrodéposition de cuivre en milieu acide et d'étudier l'action des additifs sur ces revêtements.

III. Conclusion

Présent partout et même dans l'alimentation, le nickel est très répandu. Son expansion dans l'industrie a généré une augmentation de son utilisation dans différents domaines (automobile, électronique, bijouterie...). Cependant, depuis peu, les réglementations environnementales deviennent de plus en plus exigeantes, et ont classifié les sels de nickel comme CMR. Cette nouvelle restriction crée une inquiétude pour les industriels, et il est donc nécessaire dès à présent de trouver un produit de substitution répondant aux mêmes performances que celles proposées par les revêtements électrolytiques du nickel.

Le choix porté sur l'étude des revêtements cuivre-étain permet d'apporter à l'équipe de nouvelles connaissances sur le comportement électrochimique de cet alliage et d'étudier les mécanismes d'électrodéposition de celui-ci. L'ajout d'additifs modifie les mécanismes d'élaboration des revêtements et il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces additifs sur les alliages. La combinaison d'un ou plusieurs additifs organiques peut permettre de répondre aux exigences plus sévères des normes environnementales. Le choix de ceux-ci doit être effectué dans le même sens que les restrictions environnementales en favorisant les additifs non toxiques, sans contre-indications, et respectant l'environnement.

Pour rappel, les principaux objectifs visés lors de cette étude :

- **Trouver un substitut aux revêtements électrolytiques de nickel, en s'orientant vers des revêtements électrolytiques de bronze (Cu-Sn)**
- **Formuler un électrolyte tout en étudiant la présence des additifs organiques**
- **Comprendre les mécanismes d'électrodéposition de formation des alliages Cuivre-Etain**

Références

- [1] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thesis, Université de La Rochelle (2010)
- [2] Hanna Ayoub. Caractérisation électrochimique de matériaux d'électrodes d'un dispositif capteur pour le diagnostic clinique du dysfonctionnement sudomoteur, Thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2011)
- [3] N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Oxford, Butterworth-Heinemann (1997)
- [4] K.S. Kasprzak, F.W. Sunderman, S. Salnikow, Review: Nickel Carcinogenesis, Mutation Research 533 (2003)
- [5] Nickel-Institute, Did you Know... that nickel is a natural part of our air, water and soil? (2003)
- [6] Nickel-Institute, Did you know... Nickel is the fifth most common element on earth? (2003)
- [7] Société Eramet, Métallurgie du Nickel, Techniques de l'Ingénieur, référence M 2250 (1996)
- [8] WHO, Nickel in Drinking-water (2005)
- [9] M-O. Delcourt, N. Bois, F. Chouaib, Equilibre chimiques en solution, Edition De Boeck & Larcier (2001)
- [10] J.-L. Vignes, G. Andre, F. Kapala, Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, Société Chimique de France, 9^{ème} édition (2015)
- [11] C. Kwangstith, H.I. Maibach, Effect of Age and Sex on the Induction and Elicitation of Allergic Contact Dermatitis, Contact Dermatitis 33 (1995)
- [12] T. Menne, H.I. Maibach, Nickel and the Skin: Immunology and Toxicology, CRG Press: Boca Raton (1989)
- [13] INRS. *Sécurité et santé au travail*, en ligne, Fiches : 68 : Nickel et composés minéraux
- [14] Conclusions d'un rapport écrit en 1990 par le « Comité International sur la Cancérogénèse du Nickel chez l'Homme »
- [15] Nickel-Institute, EU Risk Assessment communication workshop (2005)
- [16] REACH "REACH" (2010)
- [17] E.W. Brooman, Corrosion behavior of environmentally acceptable alternatives to nickel coatings, Metal Finishing 99 (2001)
- [18] F. Simon, Alternatives for nickel in electroplating processes, Plating and Surface Finishing (1994)
- [19] W.A.T. dos Santos, W.I.A. dos Santos, S.L. de Assis, M. Terada, I. Costa, Bronze as alternative for replacement of nickel in intermediate layers underneath gold coatings, Electrochimica Acta 114 (2013)

- [20] U. Manz, S. Berger, K. Bronder, et al., Cyanide-free Electroplating of Cu-Sn alloys, *Products Finishing*, peer-reviewed (2013)
- [21] K. Leyendecker, F. Glaser, Tin alloy deposition for decorative and functional applications, *Metal Finishing* 98 (2000)
- [22] N. Pewnim, S. Roy, Effects of fluorosurfactant on copper-tin reduction from methanesulphonic acid electrolyte, *Transactions of the institute of metal finishing* 89 (2011)
- [23] R. E. DePoto, A. Gruenwald, White bronze, copper-tin-zinc tri metal : Expanding applications and new developments in a changing landscape, *Products Finishing*, Umicore Galvanotechnik GmbH (2013)
- [24] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys principles and practice*, New York, Academic Press (1963)
- [25] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Berçot, J. Pagetti, The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte, *Applied Surface Science* 228 (2004) 326-333
- [26] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* (2009) 1529-1536
- [27] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, Adsorption of thiourea on polycrystalline platinum: Influence on electrodeposition of copper, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3108-3117

Chapitre 2 : L'ELECTRODEPOSITION DES ALLIAGES CUIVRE-ETAIN

Les alliages Cuivre-Etain reste une alternative très prometteuse pour substituer le nickel [1-3]. Suite aux travaux effectués par Magali Quinet [4-5], les connaissances au sein de notre laboratoire sur l'électrodéposition de cuivre apportent un appui pour l'avancée de notre étude.

Dans le cadre de ce chapitre, des notions fondamentales sur l'électrochimie ainsi que les aspects fondamentaux de formation des revêtements électrolytiques [6] sont développés. Après avoir détaillé le phénomène d'électrocristallisation, une approche théorique sur l'électrodéposition d'un alliage est décrite en énumérant les conditions nécessaires pour pouvoir former un alliage. Puis, les propriétés des différents métaux de l'alliage choisi (le cuivre et l'étain, notamment) sont approfondies et les caractéristiques de cet alliage sont détaillées, permettant d'argumenter les capacités de cette alternative à remplacer le nickel. Une attention est apportée à la stabilité de l'électrolyte en milieu acide.

Il est important de notifier le vocabulaire utilisé dans ce manuscrit. Les termes « déposition » et « électrodéposition » proviennent de la définition des termes anglophones « deposition » et « electrodeposition. Il serait plus conforme d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu utilisés dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout, les termes francophones dans la suite de l'étude [7].

I. Rappels sur l'électrodéposition

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique met en jeu différents mécanismes et comprend différentes étapes (description en annexe I). Au cours de l'électrolyse, les atomes constituent un édifice architectural existant ou donnent naissance à de nouveaux germes.

Effectivement, les cations métalliques peuvent se déshydrater et se fixer sur un centre actif ; dès lors, un certain nombre de ces atomes se réunissent et forment des germes de cristallisation. C'est pourquoi, on rencontre la naissance de nouveaux cristaux, ainsi qu'une organisation nouvelle d'atomes sur un édifice cristallin existant. L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline, en compétition l'une par rapport à l'autre [8-9], illustrée sur la figure 3.

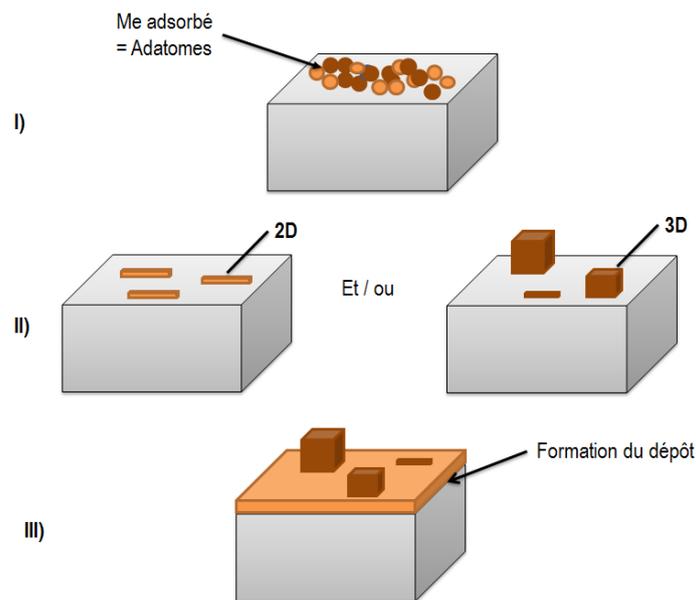


Figure 3 : Schéma récapitulatif des étapes lors de l'électrocrystallisation

Le processus d'électrocrystallisation se décompose en deux grands phénomènes complexes :

- **La germination** : formation de nouveaux cristaux à partir de germes qui vont être produits spontanément à la surface du substrat (étape II, figure 3).
- **La croissance cristalline** : les cristaux existants grossissent par addition d'atomes de métal, le cristal croît (étape III, figure 3).

Les atomes peuvent donc fortifier un édifice cristallin existant ou effectuer un nouvel arrangement cristallin, et ainsi donner naissance à de nouveaux cristaux, et c'est ce que nous allons détailler dans la suite de ce paragraphe. L'étude de ces deux étapes permet d'identifier la cinétique des processus d'électrodéposition des métaux, qui ont des conséquences sur la morphologie et les propriétés physicochimiques des dépôts.

Le processus d'électrocrystallisation est dû à la diffusion des espèces métalliques M^{n+} de la solution vers la surface du substrat où un transfert de charge a lieu. Diverses théories existent concernant les différentes étapes de ce processus jusqu'à la formation du réseau cristallin. On admet que ce procédé fait intervenir une étape de nucléation et de croissance cristalline. Plusieurs étapes intermédiaires sont décrites ci-dessous et résumées sur la figure 4 [8, 10]:

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode

- Transfert de charge avec la formation d'adatoms métalliques (ou adions) à la surface de la cathode. Les ions se situant dans la double couche (très proches de l'interface M/E) subissent des interactions de plus ou moins longues portées (physisorption/chimisorption). Ces ions sont alors adsorbés, on parle donc d'adions ou d'adatoms. Cette étape est caractéristique de la nucléation.
- Etape de diffusion superficielle des adatoms qui s'intègrent dans les sites d'une couche cristalline en croissance
- Formation de germes de cristallisation et croissance de ces germes de façon bidimensionnelle (2D) et / ou tridimensionnelle (3D) par incorporation des adatoms au réseau cristallin
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des nouveaux noyaux stables, ainsi qu'une organisation nouvelle d'atomes sur un édifice cristallin existant. Ceci correspond à la croissance tridimensionnelle du dépôt.

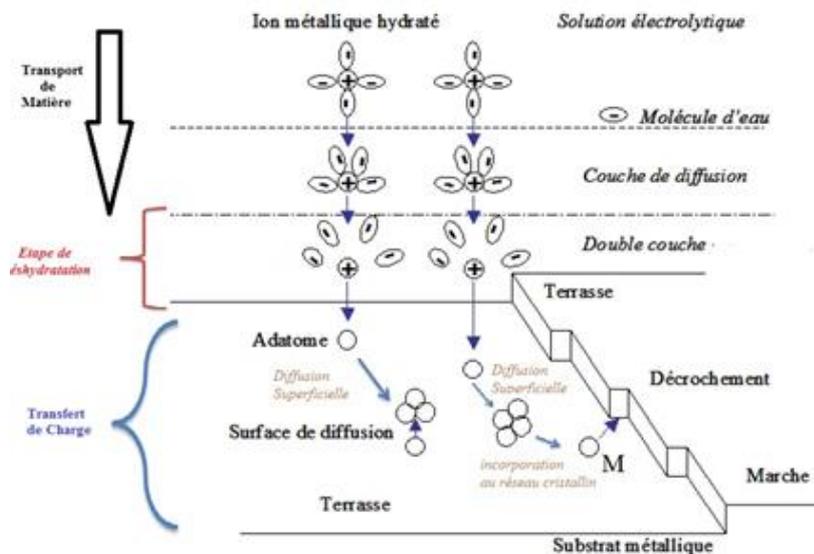


Figure 4 : Premiers instants lors de l'électrocrystallisation [11]

1.1. La nucléation

La nucléation est la première étape de formation du dépôt, débutant lors du transfert de charge. Les espèces électroactives qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatoms puis se regroupent en petits groupes appelés germes, illustrée par l'étape I (figure 3). Les germes du dépôt se forment par ajout d'adatoms ou d'autres germes au niveau des défauts existants à la surface du substrat afin d'atteindre une taille critique. Les adatoms (ou

adions) sont des entités non stables, c'est pourquoi ils diffusent à la surface pour former des clusters [12-13].

La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable, caractérisée par deux paramètres :

- transfert des atomes à la surface
- énergie nécessaire à la création de la surface du germe [14].

Les germes qui permettent la formation de nouvelles couches cristallines apparaissent à partir des adatoms qui ne diffusent pas vers une couche en croissance. Cela entraîne donc la formation de nouveaux germes. Dans certains cas, par exemple pour le dépôt d'un métal sur un substrat avec lequel il forme des liaisons très stables et en l'absence de sites de croissance sur le substrat, les germes ont une épaisseur monoatomique (nucléation 2D), illustrée sur l'étape 2 de la figure 3 [14].

Les germes les plus probables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondant à une énergie minimale. La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance de germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Lorsque le substrat présente des défauts de surface (marche, cran, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés), jusqu'à l'élimination de ce défaut [15].

1.2. La croissance cristalline

L'étape de croissance cristalline se caractérise par le fait que les cristaux existants grossissent par addition d'atomes de métal, il y a prolongement du cristal initial ou arrangement cristallin différent donnant naissance à de nouveaux cristaux, et c'est ce que nous allons détailler dans la suite de ce paragraphe.

Deux facteurs [16] déterminent le processus électrochimique de cristallisation d'un métal :

- Le premier concerne les aspects thermodynamiques de la croissance des phases 2D et 3D qui peuvent être traités de la même manière que la déposition du métal Me à partir d'une phase vapeur.
- Le second concerne l'électrolyte dont dépendent fortement la structure de l'interface M/S, la cinétique de transfert de charge et de masse, la cinétique des réactions chimiques qui précèdent ou qui succèdent au transfert de charge.

Les principaux processus impliqués dans la croissance sont représentés schématiquement sur la figure 5.

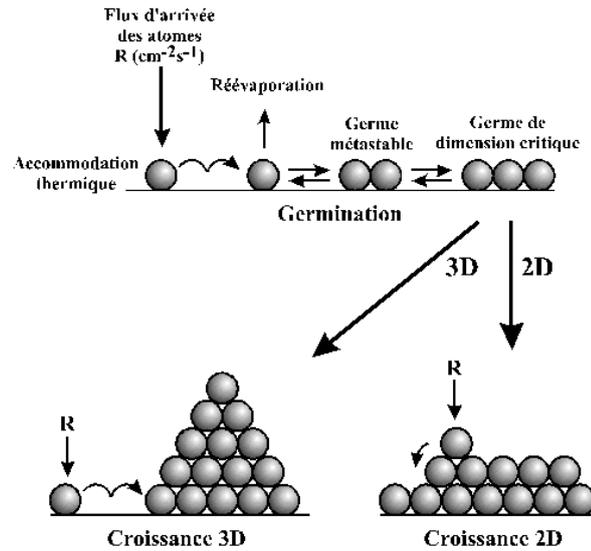


Figure 5 : Mécanismes de germination et croissance cristalline d'un revêtement électrolytique [17]

Les conditions expérimentales d'élaboration de dépôt électrochimique déterminent les modes de germination et de croissance. Dans les conditions de dépôt, le système est hors d'équilibre thermodynamique et de nombreux exemples montrent que les modes de croissance sont gouvernés par les interactions atomiques entre les adatoms et le substrat et la cinétique des phénomènes de surface (diffusion des adatoms, incorporation des adatoms au réseau,...). L'ajout d'additifs peut aussi avoir une importance dans ce processus en modifiant ces interactions [14].

1.3.. Modes de croissance

Après la germination, la croissance cristalline influence sur les propriétés physico-chimiques des revêtements.

Trois modes de croissance peuvent être distingués [10, 14, 18-20] :

- **Volmer-Weber (croissance 3D)** (figure 6a)) : pendant la croissance tridimensionnelle, de petits germes sont formés à la surface du substrat (adatoms). Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent afin de couvrir complètement la surface du substrat (plusieurs plans atomiques). La surface cristalline croît alors de façon aléatoire en créant une importante rugosité de surface. Ainsi, plusieurs couches croissent en même temps.
- **Franck-Van den Merwe (croissance 2D)** (figure 6b)) : ce mode favorise la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt (affinité entre atomes et substrat) sous îlots. La croissance suit ensuite un processus de dépôt plan atomique par plan atomique suivant la croissance dite Franck-Van den Merwe [21].

- **Stranski-Krastanov (croissance 2D/3D)** (figure 6c): Après un début de croissance bi-dimensionnelle (couche monoatomique de type Franck-Van den Merwe) jusqu'à une épaisseur critique, la formation d'îlot devient énergétiquement favorable, d'où une transition d'un mode de croissance 2D – 3D (type Volmer-Weber). Cette transition n'est pas encore complètement comprise, mais elle dépend de la contrainte appliquée par le substrat sur le film en croissance [22]. Ce mode rassemble donc les deux précédents modes [21].

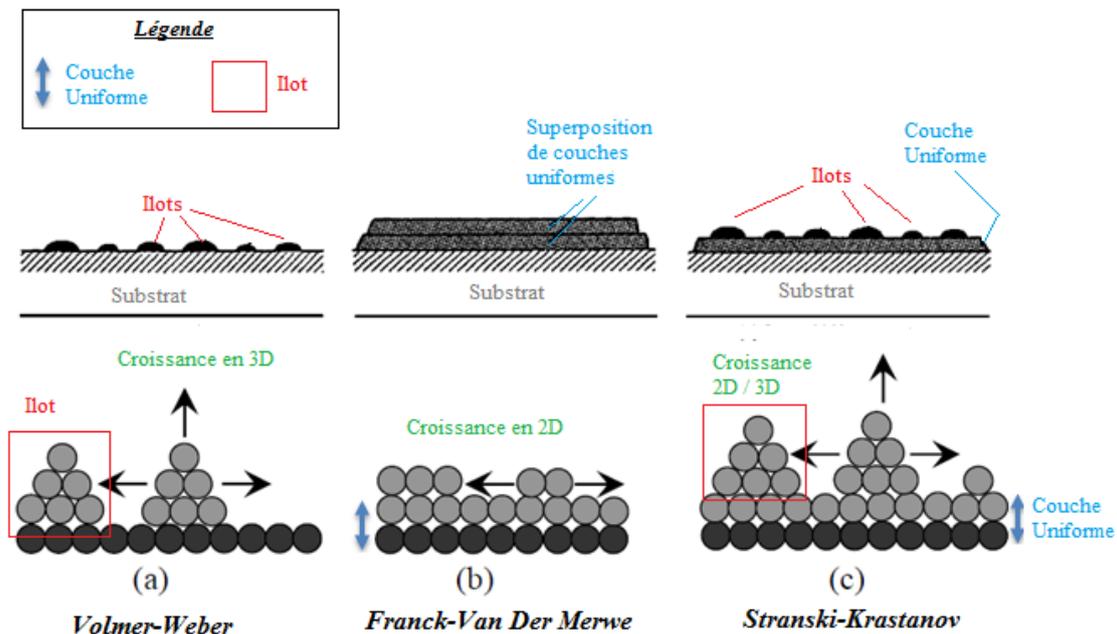


Figure 6 : Modes de croissance cristalline (a) Volmer-Weber (b) Frank-Van Der Merwe (c) Stranski-Krastanov [23]

Les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche [18, 24]. On parle de couches « polycristallines » lorsque les grains sont orientés d'une manière aléatoire. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20Å), les couches auront des structures amorphes.

Néanmoins, dès lors qu'une seconde espèce métallique est ajoutée dans l'électrolyte, l'électrocristallisation du revêtement, et plus spécifiquement la nucléation et la croissance cristalline, est modifiée. Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape de la croissance cristalline d'un métal électrodéposé est une étape très importante de l'électrodéposition, car elle détermine directement la structure du dépôt et ces propriétés. C'est pourquoi, l'électrodéposition d'un alliage est un phénomène complexe mettant en jeu des mécanismes spécifiques aux espèces métalliques à

déposer. Une étude est donc nécessaire pour comprendre les notions fondamentales de l'électrodéposition d'un alliage.

II. Electrodeposition d'un alliage

II.1. Principe

Considérons un électrolyte composé de deux espèces métalliques sous forme ionique, notées A et B. Supposons que A est plus noble que B, soit $E_{\text{éq A}} \geq E_{\text{éq B}}$.

Dans le cas de la codéposition d'un alliage, la réduction des éléments se produit simultanément, à condition que ces éléments se trouvent sous forme ionique. La formation d'un alliage par électrodéposition n'est possible que si ce procédé répond à certaines conditions [25] :

- Les potentiels de déposition des espèces métalliques, présentes sous forme ionique dans l'électrolyte, doivent être proches l'un de l'autre (différence de potentiels $\Delta E < 0,2V$).
- Pour une solution donnée, les courbes de polarisation permettent de prévoir la codéposition des deux espèces : deux métaux pourront être codéposés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de dépôt de chacun des métaux sont non nulles.
- Le rendement cathodique doit être suffisant. Le dépôt de l'alliage doit donc se faire dans un domaine de potentiels où les réactions parasites sont négligeables comme le dégagement de dihydrogène [26].

La codéposition apparaît lorsque le potentiel de dépôt E est inférieur au potentiel d'équilibre du constituant le moins noble $E_{\text{éq B}}$. Si le potentiel E est supérieur à $E_{\text{éq B}}$, seule l'espèce A se réduit.

Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors de l'électrodéposition d'un alliage binaire : la réduction simultanée des deux espèces électroactives et la réduction du proton [27]. Ainsi, le courant mesuré peut être exprimé par les courants partiels de chacune de ces réactions. La proportion de chaque espèce (A ou B) peut être déterminée en fonction de ces courants partiels, à condition qu'il n'y ait pas réduction du proton :

$$X_B = \frac{I_B/n_B}{I_A/n_A + I_B/n_B} \text{ (en pourcentage molaire de B)} \quad \text{Eq 3}$$

Avec I_A et I_B les courants partiels des espèces électroactives A et B

n_A et n_B les nombres d'oxydation des espèces A et B.

Ainsi, la masse théorique de l'alliage déposé, m_t , peut être exprimée suivant la loi de Faraday, sans l'intervention de la réduction des protons :

$$m_t = \left[\frac{M_A \cdot j_A \cdot S \cdot t}{n_A \cdot F} \right] + \left[\frac{M_B \cdot j_B \cdot S \cdot t}{n_B \cdot F} \right] \quad \text{Eq 4}$$

Avec M_A et M_B les masses moléculaires des espèces A et B (g/mol)

j_A et j_B , les densités de courants partielles des éléments A et B (A/cm²)

S, la surface de l'électrode de travail (cm²)

t, le temps de déposition (s)

n_A et n_B le nombre d'électrons échangés durant la réduction des espèces A et B

Les vitesses des réductions individuelles des éléments sont généralement assez éloignées, c'est pourquoi la codéposition n'est possible que si l'on rapproche les potentiels cathodiques des métaux :

- En rapprochant les potentiels d'équilibre des métaux : pour se faire, il faut diminuer la concentration de l'espèce métallique la plus noble dans l'électrolyte (espèce A), ce qui permet d'abaisser son potentiel thermodynamique.
- En augmentant la surtension du métal le plus électropositif (en modifiant la cinétique de dépôt du métal par ajout d'additifs complexants, par exemple)
- En diminuant la surtension du métal ayant le potentiel le plus négatif (métal moins noble)

Selon les potentiels normaux d'oxydoréduction, des métaux dont les potentiels d'équilibre sont proches, sont codéposés plus facilement que d'autres métaux présentant des potentiels éloignés : on peut citer, par exemple, la codéposition de Pb-Sn, Ni-Sn, Ni-Co. Malgré le fait que leur potentiel normal est inférieur au potentiel de réduction du proton, la déposition de certains métaux comme le zinc, ou le manganèse, est possible puisque la surtension du dégagement du dihydrogène sur ces métaux est élevée [28].

Pour accroître ou diminuer la surtension, il est possible d'utiliser des agents complexants permettant de réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles. L'agent complexant doit se combiner avec les ions du métal le plus noble et éviter le dégagement de dihydrogène. Les additifs ont un rôle indispensable afin de favoriser la déposition d'un alliage tout en ayant un impact sur leur structure. Un autre moyen de codéposer des alliages dont les constituants ont des potentiels standard éloignés est l'utilisation de courant pulsé. Dans notre étude, cette solution ne sera pas étudiée.

II.2. Notion de codéposition

Le principe de l'électrocristallisation d'un métal a été décrit. L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. L'électrocristallisation résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une même phase du diagramme de phases : dans notre étude, il s'agit du cuivre et de l'étain.

L'électrocristallisation d'un alliage reste complexe à étudier. Effectivement, on peut supposer qu'un adatome d'une des deux espèces métalliques peut agir comme inhibiteur ou comme catalyseur au dépôt de l'autre métal. Selon la classification de Brenner [26], le type de codéposition dépend donc de la concentration des espèces métalliques présentes en solution mais aussi du pourcentage de l'espèce dans le dépôt.

Il existe différents types de codéposition, classés suivant l'influence de certains facteurs [29] :

➤ Systèmes normaux

Il s'agit de tous les systèmes pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement.

Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux.

Brenner distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière** : Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble, qui a lieu généralement lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignés les uns des autres et où les métaux ne forment pas de solution solide.
- **Codéposition irrégulière** : Elle s'identifie surtout pour les systèmes où les potentiels de réduction des éléments de l'alliage sont très rapprochés, et où les métaux forment des composés intermétalliques. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Cette codéposition est sous contrôle d'activation.
- **Codéposition à l'équilibre** : ici, le rapport des concentrations des espèces dans le dépôt est identique à celui présent dans la solution. Ceci n'est possible que lorsque de faibles courants sont appliqués afin que le système reste proche de son état d'équilibre et rend ce système inutilisable pour une application technique.

➤ Systèmes anormaux

Le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu sur la base des conditions d'équilibre.

Parmi ceux-ci, on distingue deux catégories :

- **Codéposition anormale** : On parle de codéposition anormale lorsque la réduction du métal le plus noble est inhibée et l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution. Ce type de codéposition se retrouve généralement pour un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel) comme le permalloy $Ni_{80}Fe_{20}$, par exemple ou les alliages ZnNi, ZnCo, CoFe.
- **Codéposition induite** : Dans ce cas, des espèces métalliques qui ne peuvent pas être habituellement déposées seules en solution, peuvent être déposées comme élément dans un alliage (exemples : le germanium, le molybdène ou le tungstène) en présence d'un métal « inducteur ». La présence d'une espèce facilite la réduction de l'autre cation métallique, comme dans le cas de l'alliage CoFeMo.

La figure 7 permet d'identifier les différents types de codéposition [29] :

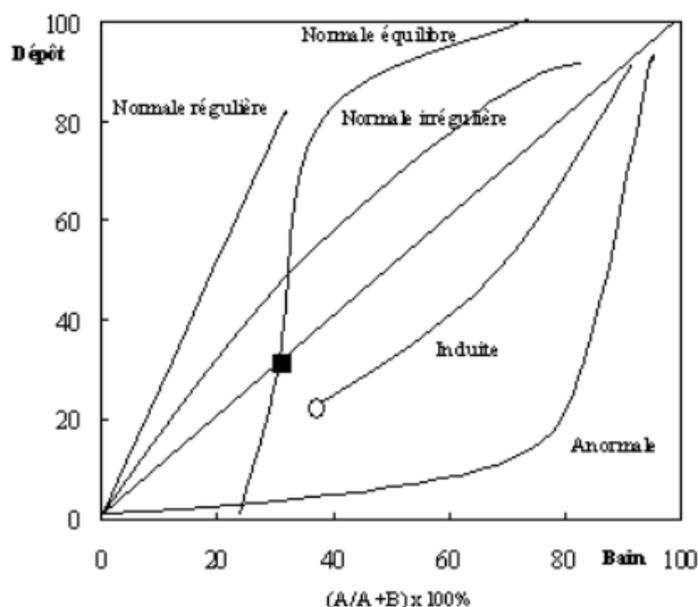


Figure 7 : Type de codéposition obtenu en fonction des compositions du bain et du dépôt selon Brenner [26]

La classification selon Brenner ne prend pas en compte la cinétique de réaction du transfert de charge et du transport de masse. Une approche plus récente, développée par Wagner et Traud, décrit ce processus en tenant compte de ces paramètres, on parle de la théorie du potentiel mixte

[30]. Lors de la formation d'un alliage, la cristallisation, processus compétitif entre la formation de germes et la croissance des germes déjà formés, est influencée par différents facteurs : vitesse de diffusion des adatoms, population d'adatoms et surtension, et ce pour chacun des métaux à déposer. Une faible diffusion des adatoms à la surface, une forte population d'adatoms et une forte surtension favoriseraient la création de nouveaux germes [31].

III. Caractéristiques des métaux : Cuivre et Etain

III.1. Cuivre

Le cuivre a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à trois propriétés dominantes : sa conductibilité électrique ($59,6 \cdot 10^6$ S/m) et thermique ($401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part. De plus, le cuivre est le seul métal naturellement coloré, avec l'or. L'élément cuivre se retrouve sous trois formes : Cu, Cu⁺, Cu²⁺.

Voici les propriétés du cuivre intéressantes à considérer dans le domaine des traitements de surface :

- ✓ sa faible résistivité électrique (cuivre pur : $\rho_e = 16,8 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$) ;
- ✓ sa température de fusion ($T_f = 1\,084 \text{ °C}$) ;
- ✓ sa grande conductivité thermique ($\lambda = 401 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) ;
- ✓ sa faible limite élastique (cuivre pur recuit : 7 MPa) et sa grande ductilité (jusqu'à 50 %),
- ✓ sa résistance naturelle à la corrosion : il réagit avec le dioxygène de l'air pour former une couche d'oxyde Cu₂O compacte et protectrice, de couleur noire ; il réagit également avec le dioxyde de carbone pour former le vert-de-gris. Cette propriété peut être identifiée par le biais du diagramme potentiel-pH du cuivre (figure 8).

Le cuivre est souvent utilisé sous forme d'alliages, qui permettent notamment d'améliorer les propriétés de résistance mécanique et l'aptitude à l'usinage. On distingue principalement deux types d'alliage :

- Les alliages de cuivre faiblement allié (contenant des éléments d'addition en très faible quantité comme l'argent, le silicium, le phosphore, le nickel...)
- Les alliages des cuivres contenant plus de 4% d'élément d'addition : on retrouve les laitons à base de cuivre et de zinc, les bronzes (cuivre-étain), les cupro-aluminiums.

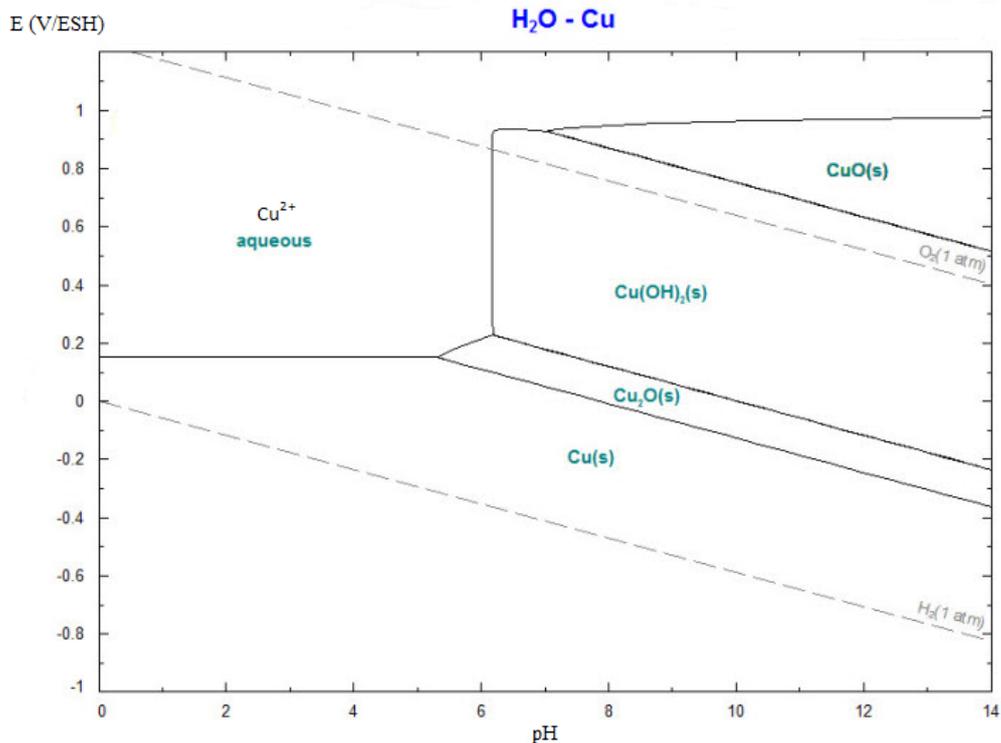


Figure 8 : Diagramme potentiel-pH du cuivre établi à une concentration de 10^{-6} M à 25°C d'après les données du Handbook [32]

Les laitons (alliages de cuivre et de zinc) sont utilisés pour les tubes de condenseurs et les cupronickels (alliages de cuivre et de nickel) sont parfois utilisés dans des circuits de pompes car ils sont moins sensibles à l'érosion-corrosion. Les autres alliages de cuivre d'utilisation courante sont les bronzes (alliages de cuivre et d'étain) et les cupro-aluminums.

Ses qualités, sa durée de vie, sa résistance à la corrosion et ses performances mécaniques (conductivités thermique et électrique) constituent des facteurs essentiels, qui justifient son usage dans divers domaines, et plus précisément, dans l'industrie mécanique, l'électronique... L'ensemble de ces propriétés en font un métal très connu, d'autant qu'il est à la base de nombreux alliages.

III.2. Etain

L'étain est un élément chimique de la famille du carbone, de symbole Sn et de numéro atomique 50. Métal connu sur toute la planète depuis l'antiquité, son extraction est la plupart du temps réalisée à partir d'un minéral assez rare appelé cassiterite où on peut le trouver sous la forme SnO₂. Sa couleur est grise et subit peu d'altération dans le temps.

L'élément étain se retrouve sous trois formes : Sn, Sn²⁺, Sn⁴⁺. L'étain, qui possède, à l'état fondamental, la structure 5s² 5p², peut être ionisé en ions stanniques Sn⁴⁺ (par arrachement de tous les électrons périphériques) ou en ions stanneux Sn²⁺ (par arrachement des électrons 5p). Les

potentiels normaux d'oxydoréduction correspondant aux couples Sn^{2+}/Sn et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ sont respectivement $-0,14\text{ V}$ et $+0,15\text{ V}$ à $\text{pH} = 0$.

L'étain est utilisé en connectique en tant que revêtement. De structure tétragonale, il est sensiblement moins conducteur que le cuivre. Pour les alliages de bronze, l'étain ne permet pas d'améliorer la conduction électrique du cuivre, mais permet le maintien de la résistance de contact faible et stable. L'étain est peu réducteur. Il résiste bien aux agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour l'étamage.

Voici les propriétés de l'étain considérées dans le domaine des traitements de surface :

- ✓ sa masse molaire $M_{\text{Sn}} = 118,71\text{ g/mol}$;
- ✓ sa faible température de fusion ($T_f = 232\text{ °C}$) ;
- ✓ sa conductivité thermique ($\lambda = 66,6\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) ;
- ✓ sa conductivité électrique $9,17 \cdot 10^6\text{ S/m}$
- ✓ sa structure électronique : $4d^{10} 5s^2 5p^2$

Le tableau 6 présente les caractéristiques cristallographiques de l'étain :

Variété	Sn (α)	Sn (β)	Sn (γ)
Domaine de stabilité	$T < 13^\circ\text{C}$	$13^\circ\text{C} < T < 162^\circ\text{C}$	$T > 162^\circ\text{C}$
Système cristallin	CFC type diamant	Tétragonale centrée	Orthorombique
Masse volumique	$5,77\text{ g/cm}^3$	$7,29\text{ g/cm}^3$	$6,50\text{ g/cm}^3$

Tableau 6 : Principales caractéristiques cristallographiques de l'étain sous forme métallique

Aujourd'hui il est très utilisé pour réaliser :

- le fer-blanc : tôles fines d'acier recouvertes d'une mince couche d'étain par électrodéposition qui agit comme une barrière contre la corrosion. Certaines boîtes de conserve sont par exemple fabriquées en fer-blanc.
- les soudures dans le domaine de l'électronique : allié à de l'argent ou cuivre, la soudure possède une bonne conductivité et une relativement basse température de fusion.
- le bronze : mélange de cuivre et d'étain, utilisé pour les pièces de monnaie, par exemple.

De nombreux métaux dont l'étain et le zinc produisent des whiskers (excroissances) qui se forment spontanément sur les revêtements métalliques électrodéposés. Connus depuis longtemps dans le domaine de l'électronique, ils engendrent des courts-circuits dans l'équipement : stimulateurs, satellites, centrale nucléaire. Ces défaillances se produisent lorsque les whiskers sont longs. Ils peuvent être évités en ajoutant du plomb mais cet usage n'est plus acceptable d'un point de vue

environnemental. C'est pourquoi, allier l'étain avec le cuivre peut permettre d'éviter la formation de ces whiskers, en optimisant les propriétés physico-chimiques du revêtement.

Comme l'illustre la figure 9, la réduction de l'espèce métallique (étain) a lieu à un potentiel de $E = -0,3$ V/ESH, proche du potentiel du dégagement de dihydrogène, ce qui implique la présence de processus plus complexes : formation de monocouches d'hydroxyde métallique à la surface de l'électrode lors du dégagement de dihydrogène (passivation).

D'après le diagramme représenté sur la figure 9, le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble. L'étain peut être oxydé avec la formation d'oxyde stannique SnO_2 , qui existe à l'état naturel et constitue le principal minerai d'étain, la cassitérite, ou avec la formation de dérivés solubles, tels les ions Sn^{2+} , HSnO_2^- et SnO_3^{2-} aux conditions extrêmes de pH. L'hydroxyde $\text{Sn}(\text{OH})_4$ est très fortement insoluble ($K_s = 10^{-59}$) [33], ce qui peut donner naissance à un film passivant à la surface de l'électrode.

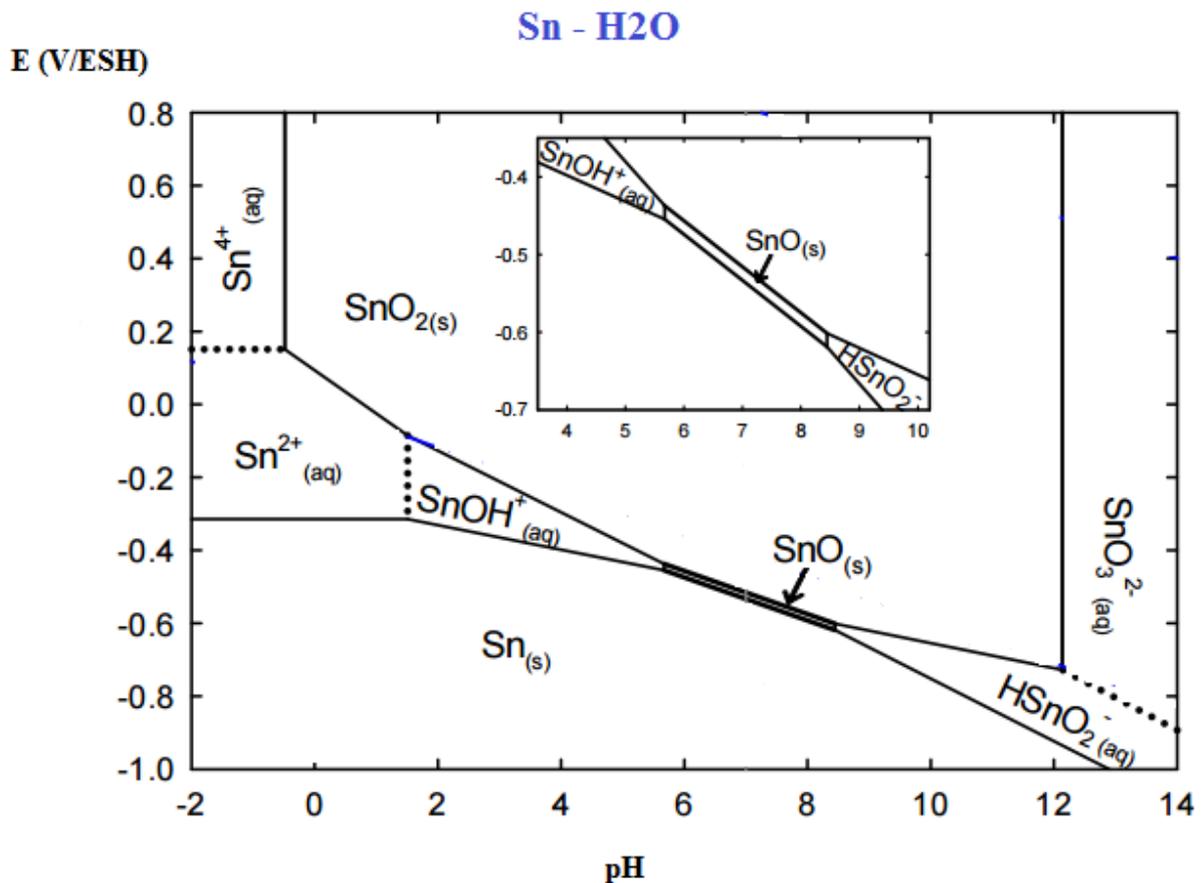


Figure 9 : Diagramme potentiel-pH de l'étain à une concentration de 10^{-6} M à 25°C d'après les données du Handbook [34-35]

IV. Alliages Cuivre-Etain [36]

Le bronze est le nom générique des alliages de cuivre et d'étain. Les bronzes sont normalement composés de plus de 60 % de cuivre et d'une proportion variable en étain, et/ou en différents éléments métalliques comme le zinc (formation d'un système ternaire Cu-Sn-Zn), l'aluminium, manganèse... Leurs caractéristiques principales sont une bonne résistance à l'usure, une résistance à la corrosion et une bonne conductivité électrique. On les utilise souvent comme matériau de frottement avec l'acier, cela permet de former des métaux plus résistants et plus ductiles. Ce paragraphe permet de décrire les différentes caractéristiques physico-chimiques des alliages cuivre-étain, de préciser les conditions d'électrodéposition de ces alliages, et d'utilisation des différents électrolytes.

IV.1. Propriétés

IV.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les bronzes sont de couleur rose lorsque la teneur en étain n'excède pas 5% en masse, ils prennent une teinte or de plus en plus foncée jusqu'à 15% en masse d'étain. La teinte se pâlit lorsque le taux d'étain s'accroît dans le revêtement jusqu'à obtenir une couleur grise/noire à des teneurs en étain allant jusqu'à 30 % en masse.

Ces alliages présentent une bonne conductivité électrique et thermique (mais inférieure au cuivre seule), une bonne résistance mécanique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Une trop grande proportion d'étain peut nuire à sa conductivité et sa solidité (friable). Généralement, la dureté du bronze augmente en proportion de sa teneur en étain.

IV.1.2. Diagramme de phase

En 1904, Heycock et Neville [37] sont les premiers à avoir étudié le système Cu-Sn (figure 10). Ensuite, d'autres chercheurs ont porté leur attention sur ce système [38-41].

La figure 10 montre le diagramme de phase de Cu-Sn. La composition eutectique est Cu 0,7 Sn 99,3 % en poids, la température eutectique est de 227 ° C. Le diagramme de phase Cu-Sn est relativement complexe avec de nombreux composés intermétalliques. Ces composés sont définis comme des composés qui contiennent deux ou plusieurs éléments métalliques qui produisent une nouvelle phase avec sa propre composition, structure cristalline, propriétés, et sont généralement difficiles et fragiles [42].

Sept phases intermédiaires à fusion non congruente de compositions idéales ont été mises en évidence :

- $\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$ (β)
- $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (δ)
- $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (ζ)
- Cu_3Sn (γ et ϵ)
- Cu_6Sn_5 (η et η')

D'après le diagramme d'équilibre des phases (figure 10) [43-48], les pourcentages indiqués par la suite sont exprimés en % atomique et on retiendra que :

- ✓ l'étain est miscible dans le cuivre au maximum jusqu'à 9,1 at % en étain, ce pourcentage étant atteint à la température d'apparition des phases β et γ par des réactions de type eutectoïde (respectivement 586 °C à 14,9 % en étain et 520 °C à 16,5 % en étain).
- ✓ la phase γ possède un grand domaine de composition, il apparaît aussi aux alentours de 29 % en étain par une réaction de type métatectique à 640 °C. A 25 % en étain, la phase γ peut être également formée par décomposition congruente de la phase ϵ (676 °C).
- ✓ Les phases δ et ζ apparaissent respectivement à 350 °C (20,5 % en étain) et 582 °C par des réactions de type eutectoïde.
- ✓ La phase η - Cu_6Sn_5 subit une transformation allotropique (η' en η) provoquant la création d'un péritectoïde à 44,8 % en composition (189 °C) et d'un eutectoïde à 45,5 % en composition (186 °C). η disparaît à la composition de 43,5 % en étain par un péritectique à 415 °C.

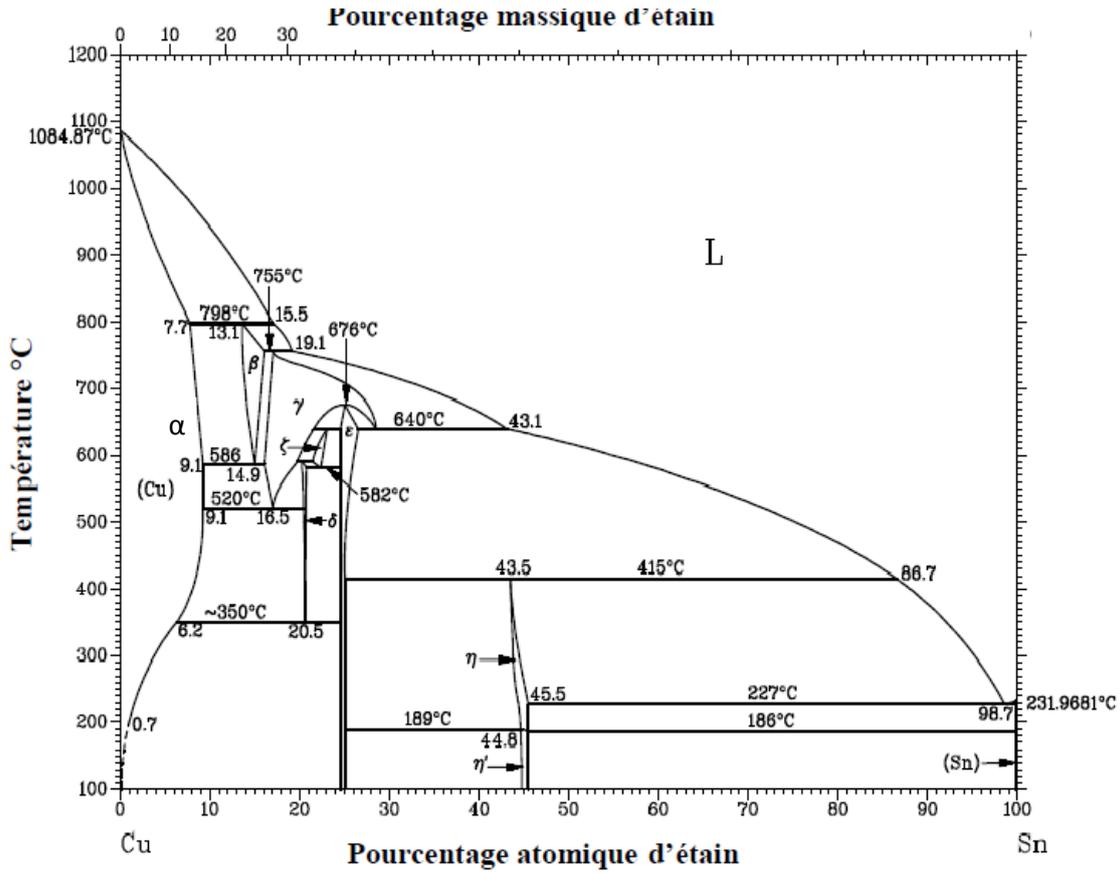


Figure 10 : Diagramme de phase du système Cu-Sn montrant le point eutectique à Cu 0,7 Sn 99,3[49]

Le tableau 7 rend compte des réactions invariantes se produisant dans le diagramme d'équilibre du système Cu-Sn.

Réaction	Composition (at. % Sn)			T (°C)	Type de réaction
$L \Leftrightarrow Cu$	0			1084,87	fusion
$L + (Cu) \Leftrightarrow \beta$	15,5	7,7	13,1	798	péritectique
$\beta \Leftrightarrow (Cu) + \gamma$	14,9	9,1	~15,2	586	eutectoïde
$L + \beta \Leftrightarrow \gamma$	19,1	~15,2	~15,5	755	péritectique
$\gamma \Leftrightarrow (Cu) + \delta$	16,5	9,1	~20,5	520	eutectoïde
$\gamma + \zeta \Leftrightarrow \delta$	~20	~22	20,5	~586	peritectoïde
$\delta \Leftrightarrow (Cu) + \epsilon$	20,5	6,2	24,5	350	eutectoïde
$\zeta \Leftrightarrow \delta + \epsilon$	~22,5	~20,7	24,5	582	eutectoïde
$\gamma + \epsilon \Leftrightarrow \zeta$	~22	24,5	~23,2	640	péritectoïde
$\gamma \Leftrightarrow \epsilon$	25			676	transformation de phase
$\gamma \Leftrightarrow \epsilon + L$	~29	~26,5	43,1	640	métatéctique
$\epsilon + L \Leftrightarrow \eta$	25	86,7	43,5	415	péritectique
$\epsilon + \eta \Leftrightarrow \eta'$	25	~44,9	44,8	189	péritectoïde
$\eta \Leftrightarrow \eta' + (Sn)$	45,5	~45,4	~100	186	eutectoïde
$L \Leftrightarrow \eta + (Sn)$	98,7	45,5	100	227	eutectique
$L \Leftrightarrow \beta-Sn$	100			231,9681	fusion

Tableau 7 : Réactions invariantes se produisant dans le système Cu-Sn

IV.1.3. Structure de l'alliage

Le cuivre peut former de nombreux alliages par insertion ou par substitution. L'étain peut donc être incorporé à la maille de cuivre pour former du bronze.

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), illustrée sur la figure 11. En général, le paramètre de maille est équivalent à $3,60 \cdot 10^{-10}$ m.

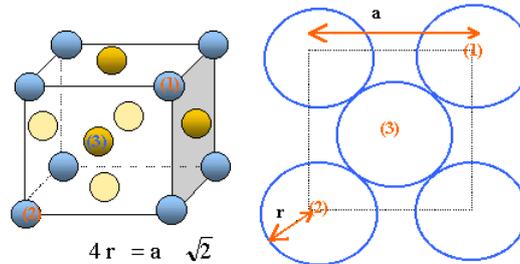


Figure 11 : Système cubique à faces centrées pour le cuivre

Il y a contact des sphères suivant la diagonale d'une face du cube, comme illustré sur la figure 12. Le rayon atomique du cuivre est donc $r_{\text{Cu}} \sim 1,27 \cdot 10^{-10}$ m. On admettra alors que cette structure ne permet pas l'insertion d'un atome étranger de rayon supérieur à $r_2 = 0,29 \cdot 10^{-10}$ m, occupant un site tétraédrique, visible sur la figure 12.

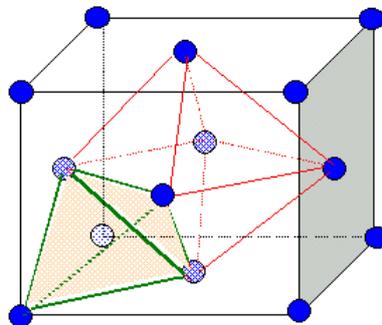


Figure 12 : Insertion d'atomes par le biais de sites tétraédrique dans la maille cubique du cuivre

Le rayon atomique de l'étain est égal à $r_{\text{Sn}} = 1,51 \cdot 10^{-10}$ m soit $r_{\text{Sn}} > r_2$: l'étain ne peut pas occuper un site tétraédrique dans la maille cubique du cuivre. Ainsi, la formation de l'alliage ne s'effectue pas par insertion mais par substitution. Mise à part quelques exceptions, les bronzes contiennent généralement entre 3 et 20% d'étain dans les revêtements.

IV.2. Electrodeposition des alliages de bronze

Pour l'électrodéposition du bronze, l'électrolyte est composé de deux espèces métalliques sous forme ionique, Cu^{2+} et Sn^{2+} . Le potentiel à l'équilibre du couple Cu^{2+}/Cu est plus noble que le

potentiel du couple Sn^{2+}/Sn , soit $E_{\text{éq,Cu}} \geq E_{\text{éq,Sn}}$, illustrée par la table des potentiels d'équilibre sur le tableau 8.

Equilibres	E_0 à 25°C (V)
$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+ 1,188
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+ 0,337
$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0
$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136
$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,257
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440

Tableau 8 : Potentiels standards d'électrode par rapport à l'hydrogène [50]

Les réactions susceptibles de se produire à la cathode et à l'anode lors de l'électrodéposition des alliages de bronze sont indiquées sur la figure 13.

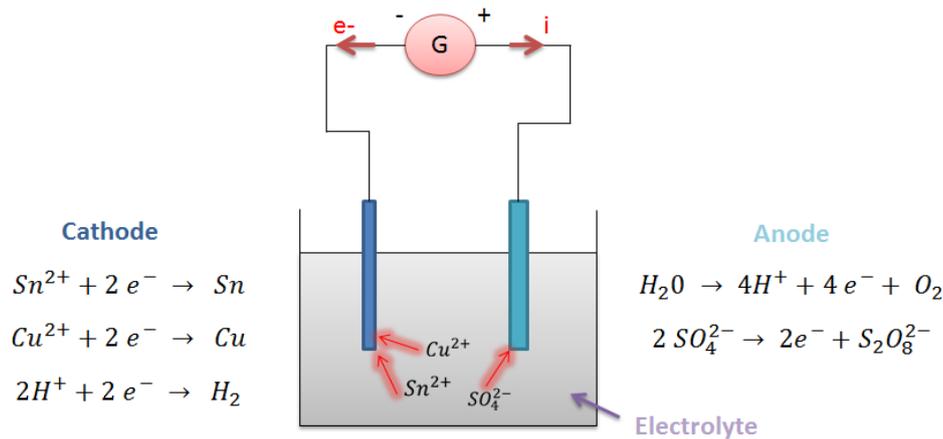


Figure 13 : Illustration des réactions susceptibles de se produire lors de l'électrodéposition d'un alliage cuivre-étain

IV.3. Stabilité de l'électrolyte

La thermodynamique décrit la variation de l'énergie et de l'entropie lors d'une réaction qui est en équilibre. Ainsi, les données thermodynamiques peuvent expliquer pourquoi certaines espèces existent dans l'électrolyte et d'autres pas (tableau 9).

Cu species	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	Sn species	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
CuO(c)	-134.0	SnO(c)	-257.0
Cu ₂ O(c)	-148.1	SnO ₂ (c)	-519.9
CuSO ₄ (c)	-663.0	SnSO ₄ (c)	-1055.9
Cu ⁺ (aq)	50.3	Sn(SO ₄) ₂ (c)	-1451.0
Cu ²⁺ (aq)	65.7	Sn ²⁺ (aq)	-27.2
		SO ₄ ²⁻ (aq)	-744.6

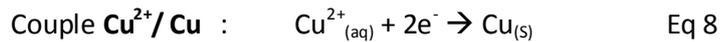
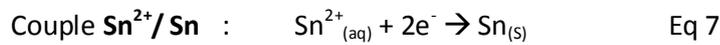
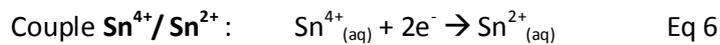
Tableau 9 : Energies libres de Gibbs de formation pour les différentes espèces de Cu et de Sn [51], les phases aqueuses sont notées (aq) et les phases solides notées (c).

Pour une réaction générale : $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_{rxn}) de la réaction est définie comme [36] :

$$\Delta G_{rxn} = [\Sigma(c\Delta G_f^0(C) + \Sigma(d\Delta G_f^0(D)) - \Sigma(a\Delta G_f^0(A) + \Sigma(b\Delta G_f^0(B)))] \quad \text{Eq 5}$$

L'étude de la thermodynamique peut amener à justifier le choix de l'électrolyte. Pour l'électrodéposition d'alliages, l'électrolyte et les conditions de déposition doivent être choisis en fonction des propriétés souhaités.

Les réactions susceptibles de se produire lors de l'électrodéposition des alliages cuivre-étain sont donc les suivantes sans compter les réactions de l'eau:



En comparant le potentiel standard de chacun des couples présents il est possible de prévoir ce qui va se passer d'un point de vue thermodynamique. Plus le potentiel standard du couple est élevé, plus grand sera son pouvoir oxydant et inversement. La réaction la plus probable va se produire entre l'oxydant du couple de potentiel standard le plus élevé avec le réducteur du couple avec le potentiel standard le plus faible.

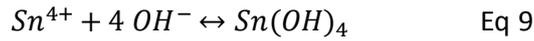
En solution se trouvent les ions Cu^{2+} et Sn^{2+} qui forme alors spontanément Cu et Sn^{4+} . Ceci n'est pas sans conséquence sur la stabilité du bain puisque la présence des ions cuivriques accélère le phénomène d'oxydation des ions stanneux en ions stanniques. Les données thermodynamiques permettent d'obtenir des informations sur quel métal peut être préférentiellement déposé dans le cas de l'électrodéposition des alliages.

IV.3.1. Instabilité en milieu acide

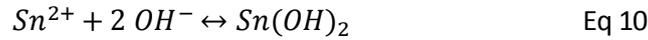
L'interprétation des diagrammes potentiel-pH des systèmes Cu-H₂O et Sn-H₂O induit (figures 8 et 9) :

- ✓ Electrodéposition du cuivre possible pour tous les pH
- ✓ Précipitation de l'étain en milieu alcalin
- ✓ Oxydation de l'étain (II) en étain (IV) en milieu acide

Les ions Sn^{4+} ne sont pas stables au-delà d'un pH supérieur à 0,35. Un précipité de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ se forme :



De même, à partir d'un pH de 1,07, un précipité de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ se forme :



La formulation d'un électrolyte est une décision importante pour sélectionner le système et ensuite les conditions opératoire de travail. Suite à l'étude des diagrammes potentiel-pH des différents métaux, l'étain montre une instabilité en milieu acide et la présence de cuivre dans l'électrolyte accélère l'oxydation des cations métalliques Sn^{2+} en Sn^{4+} .

IV.3.2. Choix de l'électrolyte

Dans ce paragraphe sont présentées les différentes options possibles pour les électrolytes d'étain, et donc les électrolytes cuivre-étain.

Bien que les solutions à base de cyanure soient encore utilisées, l'industrie a écarté de loin ces électrolytes pour des raisons environnementales ; sa nature hautement toxique qui peut affecter la santé et la sécurité des travailleurs. De nombreuses problématiques environnementales sont également sources de préoccupation. Par conséquent, seuls les bains non-cyanurés sont examinés ici. Comme l'instabilité est liée à l'étain, l'étude des différents électrolytes lors de l'électrodéposition de l'étain est établie: les systèmes acides et alcalins [52-53].

Dans les bains acides, les ions stanneux Sn^{2+} sont les principaux cations métalliques alors que dans des bains alcalins, les ions stanniques Sn^{4+} sont prédominants. L'exception est pour les bains légèrement alcalins tels que pyrophosphate où Sn se trouve dans l'état bivalent.

Suite aux avancées technologiques et à la recherche, les bains acides sont maintenant en mesure d'être utilisés à des densités de courant très élevées et un taux de placage beaucoup plus rapide [54-55] est observé. De ce fait, différents électrolytes sont utilisés : sulfate, fluoroborate, acide phénolsulfonique ou méthanesulfonate, pour les alliages cuivre-étain (tableau 10).

Bains acides	Bains alcalins
Sulfate [56-59]	Stannate [66]
Fluoborate [26, 60]	Pyrophosphate [26]
Acide phénolsulfonique [26]	Cyanures [67]
Méthanesulfonate [61-65]	

Tableau 10 : Différents électrolytes rencontrés pour les alliages cuivre-étain [26, 56-67]

Quel que soit le bain acide utilisé, le phénomène d'oxydation de Sn(II) en Sn(IV) est naturel. Cette perte en ions stanneux en solution peut conduire à des vitesses de dépôts plus faibles. Cette oxydation entraîne aussi la formation de colloïdes insolubles et instables, ce qui provoque la

précipitation de ces composés et donc la présence de boues dans l'électrolyte. Ces boues peuvent s'incorporer dans les dépôts et modifier la qualité du dépôt par la formation d'un film poreux à la surface du dépôt. Les boues formées (hydroxyde stannique H_2SnO_4) sont de tailles très fines et se dispersent dans l'électrolyte. Le système de filtration ne permet pas de les piéger ; la présence de ces boues nécessite l'ajout d'un flocculant permettant leurs agrégations et donc leur élimination par filtration. Ce phénomène nuit à la stabilité de l'électrolyte acide.

La toxicité des bains acides à base d'acide phénolsulfonique et de fluoroborate [68] ont abouti à des règles environnementales favorisant l'utilisation de plusieurs électrolytes respectueux de l'environnement tels que l'acide méthanesulfonique (MSA), qui a vu son expansion [61-65, 69-75].

Les électrolytes à base de sulfate se développent aussi du fait de la présence d'une multitude d'additifs organiques présents dans ces électrolytes. Certains d'entre-eux ont un effet antioxydant, limitant ainsi l'oxydation des ions stanneux en ions stanniques. Pour éviter la présence excessive d'oxygène dans l'électrolyte, l'agitation de l'électrolyte peut être minimisée. Cependant, ce procédé n'est pas suffisant pour limiter la formation des boues d'hydroxydes d'étain. Les antioxydants inhibent la formation des ions stanniques Sn^{4+} selon l'un des trois mécanismes suivants [76]:

- L'antioxydant forme des complexes stables avec Sn^{2+} ,
- La présence de l'antioxydant réduit la solubilité de l'oxygène dans la solution,
- L'antioxydant soluble se lie à l'oxygène dans la solution, ce qui réduit la vitesse d'oxydation des ions stanneux en ions stanniques.

Le tableau 11 donne une liste d'antioxydants et de l'effet qu'ils ont sur la concentration Sn^{2+} , fixée à 50 g/L initialement.

Antioxydant	Concentration en ions stanneux (g/L)
-	20
Catechol	48
Hydroquinone	48
Acide citrique	27
Acide phénolsulfonique	40
Acide glycolique	32
Acide lactique	29

Tableau 11 : Liste des antioxydants rencontrés pour les alliages cuivre-étain et effet sur la concentration en ions stanneux fixée initialement à 50 g/L

Références

- [1] E. Brooman, Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Nickel Coatings, *Metal finishing* (2001) 100-106
- [2] P. Lalanne, Utilisation du bronze blanc sur les produits portés externes, *Matériaux et Techniques* (2006)
- [3] F. Simon, Alternatives for nickel in electroplating processes, *Plating and Surface Finishing* (1994) 81(11): 16-19
- [4] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* (2009) 1529-1536
- [5] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, Adsorption of thiourea on polycrystalline platinum: Influence on electrodeposition of copper, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3108-3117
- [6] F. Soto, Electrocrystallisation de revêtements Zinc-Manganèse, comportement à la corrosion. Thesis (1998)
- [7] C. Léger, L'électrodéposition en cellule mince sous l'œil d'un interféromètre: une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion, Thesis, Université de Bordeaux I, (1999)
- [8] J. Amblard, Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, *Techniques de l'Ingénieur D906* (1976)
- [9] Budevski et al., *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559
- [10] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier (2004) 353
- [11] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697
- [12] M. Paunovic, *Fundamentals of electrochemical deposition*, The Electrochemical Society (1998) 373
- [13] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed.* John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey (2006)
- [14] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VHC Ed 1 (1996) 410
- [15] Aurélie Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thesis, Université de La Rochelle, 2010
- [16] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697

- [17] P. Desjardins, J.E. Greene, "Step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces", J. Appl. Phys. 79, (1996) 1423-1434
- [18] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim Acta*, 45, 2559 (2000)
- [19] Fekih Zakia, « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux », Algérie, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, (2013)
- [20] J. Villain, A. Pinpinelle, *Physique de la croissance cristalline*, Collection Aléa Saclay, Editions Eyrolles (1995)
- [21] Lény NZOGHE MENDOME, « Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt: étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques », Thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007
- [22] C. Roland, G.G. Hilmer, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 16286
- [23] S. Amokrane, J.P. Badiali, *Modern aspects of electrochemistry, Analysis of the capacitance of the metal solution interface*, Plenum press 22 (1992) 1-91
- [24] Lorentz and al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002)
- [25] E. Chassaing, *Alliages électrodéposés*, Techniques de l'Ingénieur (2006)
- [26] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New-York (1963)
- [27] Hariyanti, *Electrodeposition of Cu-Sn alloys and compositionally modulated multilayers of Cu-Sn-Zn-Ni alloys on mild steel substrate*, Thesis, Juin 2007
- [28] H. F. Ayedi, M. Depetris-Wery, *Electrodéposition de zinc alliees*, Techniques de l'Ingénieur, M1602 (2009)
- [29] A. Ruffoni, Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1987)
- [30] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*. Elsevier: Hungary (2008)
- [31] J-C. Puipe, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243
- [32] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques* publié par Editions Gauthiers-Villars (1975)
- [33] J. Kragten, E. Horwood, *Atlas of Metal Ligand Equilibria in Aqueous Solution* (1978) 623
- [34] P.A. Brook, *Potential-pH diagrams at elevated temperatures*, *Corrosion Science* 12 (1972) 297-306
- [35] C.I. House, G.H. Kelsall, *Potential-pH diagrams for the Sn-H₂O-Cl system*, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 1459
- [36] N. Pewnim, *Electrodeposition of Cu-Sn Alloys from Methanesulfonate Electrolytes*, Thesis, New Castle University, 2012

- [37] C.T. Heycock, F.H. Neville, *Phil. Trans.*, 202 (1904) 1
- [38] D. Bernal, *Nature*, 122 (1928) 54
- [39] A. Westgren, G. Phragmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 175 (1928) 80
- [40] J.T. Eash, C. Upthegrove, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. Inc.*, 104 (1933) 221
- [41] J.H. Shim, C.S. Oh, B.J. Lee, D.N. Lee, *Z. Metallk.*, 87 (1996) 205
- [42] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, Sixth Edition. Cengage Learning: Stamford (2011)
- [43] N.H. Knödler, *Metall*, 20 (1966) 823
- [44] M.H. Booth, J.K. Brandon, R.Y. Brizard, C. Chieh, W.B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, 33 (1977) 30
- [45] J.K. Brandon, W.B. Pearson, D.J.N. Tozer, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, B 31 (1975) 774
- [46] H. Hendus, H. Knödler, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 1036
- [47] Y. Watanabe, Y. Fujinaga, H. Iwasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, 39 (1983) 306
- [48] A.K. Larsson, L. Stenberg, S. Lidin, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, 50 (1994) 636
- [49] N. Saunders, A. P. Miodownik, 'The Cu-Sn (Copper-Tin) system', *Alloy Phase Diagrams* 11 (1990)
- [50] M. Helie, *Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion*, Thesis, Université d'Evry – Val d'Essonne
- [51] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Dekker: New York (1985)
- [52] P. R. Pine, *Electrodeposition of Tin from Acid Solutions*, *Transactions of The Electrochemical Society*, 80 (1941) 631-644
- [53] T. M. Tam, *Electrodeposition Kinetics for Tin, Lead, and Tin-Lead Fluoborate Plating Solutions*, *Journal of The Electrochemical Society*, 133 (1986) 1792-1796
- [54] M. Jordan, *The Electrodeposition of Tin and its Alloys*. Eugen G. Leuze: Saulgau, Germany (1999)
- [55] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 5th ed. John Wiley & Sons: Hoboken (2010)
- [56] D. Padhi and al., *Electrodeposition of copper-tin alloy thin films for microelectronics applications*, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 935
- [57] T.N. Vorobyova, V.P. Bobrovskaya, V.V. Sviridov, *The composition and structure of electrodeposited copper-tin alloy films*, *Metal Finishing* (1997)

- [58] G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, O.V. Ivanova, Electrodeposition of copper-tin alloy from sulfate electrolyte, *Applied electrochemistry and corrosion protection of metals* (2003)
- [59] I. Volov, X. Sun, G. Gadikota, P. Shi, A.C. West, Electrodeposition of copper-tin film alloys for interconnect applications, *Electrochimica Acta* 89 (2013)
- [60] B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan, Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1145-1151
- [61] N. Pewnim, S. Roy, Electrodeposition of tin-rich Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 498
- [62] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5280
- [63] C.T.J. Low, F.C. Walsh, Electrodeposition of tin, copper, and tin-copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant, *Surface And Coatings Technology* 202 (2008) 1339
- [64] C. Zanella, S. Xing, F. Deflorian, Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu-Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte, *Surface and Coatings Technology* (2013)
- [65] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615 (2008) 91
- [66] G.A. Finazzi, E.M. De Oliveira, I.A. Carlos, Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn film, *Surface and Coatings Technology* 187 (2004)
- [67] A.M. Shams El Din, F.M. Abd El Wahab, The Behaviour of copper-tin alloys in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization, *Electrochimica Acta* 10 (1965) 1127
- [68] D. Radovic, Lead-tin alloy plating with hydroquinone as an additive in fluoborate baths, *Plating and Surface Finishing*, 76 (1989) 52
- [69] Y. H. Yau, Effect of process variables on electroplating in a methanesulfonic acid bath, *Journal of the Electrochemical Society* 147(2000)
- [70] R. Balaji, and M. Pushpavanam, Methanesulphonic acid in electroplating related metal finishing industries, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 81(2003)
- [71] M. D.Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid, *Green Chemistry* 1(1999)
- [72] R. A. T. D. Greef, L. J. J. Janssen, Electrochemical dissolution of tin in methanesulphonic acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001)

[73] C.T.J. Low, F.C. Walsh, Normal and anomalous electrodeposition of tin-copper alloys from methanesulphonic acid bath containing perfluorinated cationic surfactant, Transactions of the Institute of Metal Finishing 86 (2008)

[74] T. Tamura, Co. Nippon MacDermid, Ltd. (Kanagawa-Ken, JP) Bright tincopper alloy electroplating solution (2002)

[75] N. M.Martyak, R. Seefeldt, On the role of sulfate ion in acid tin methanesulfonate electrolytes, Galvanotechnik 97 (2006)

[76] M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 5th ed. John Wiley & Sons: Hoboken (2010)

Chapitre 3 : La gélatine, un additif particulier

Ces dernières années, diverses études [1-5] ont été effectuées pour comprendre les mécanismes de formation de revêtements électrolytiques. Des éléments organiques ajoutés dans la formulation des électrolytes peuvent s'incorporer dans le dépôt et modifier, parfois, radicalement les propriétés chimiques (comme la composition de l'alliage), physiques (structure, propriétés réfléchissantes...) et mécaniques (dureté, état de contrainte...) des revêtements. Dans certains systèmes, des teneurs trop importantes en additifs peuvent avoir des effets défavorables sur les dépôts : revêtements friables, nombreux défauts..., c'est pour cela qu'il est nécessaire d'étudier l'impact de ces substances organiques sur les dépôts et d'en déterminer les conditions optimales d'utilisation.

Récemment, une attention particulière est accordée à des substances qui peuvent être utilisées dans l'industrie tout en respectant l'environnement et leurs normes.

Ce chapitre explique le rôle et le mode d'action des additifs organiques sur les revêtements électrolytiques d'une manière générale. Ensuite, une réflexion spécifique est apportée sur le choix des additifs étudiés durant les travaux de thèse. Des précisions sont données sur les protéines et sur les interactions induites par ce type de molécule.

I. Rôle des additifs organiques

En traitement de surface, les procédés électrolytiques utilisent, en fonction des besoins, des électrolytes dont les compositions sont très spécifiques. L'élaboration de ces bains présente un intérêt pour les industriels ainsi que pour les chercheurs puisque le rendement du procédé est fonction de la formulation du bain. Afin d'améliorer la performance et le rendement des électrolytes et donc des procédés, la composition de l'électrolyte est complexe et dépend de la nature et de la concentration des substances constitutives suivantes :

- Les espèces électro-actives, qui correspondent aux espèces participantes à la réaction de transfert de charge à la cathode, au niveau de la pièce.
- Des espèces non électro-actives caractérisées principalement par les anions et les cations incorporés par les sels conducteurs...
- Des agents d'additions comme les sels supports, sels tampons ou des additifs minéraux, organiques
- Et, des impuretés (cationiques, anioniques,...)

Outre les espèces électro-actives et non électro-actives, Bieleman [1] a défini les additifs organiques comme des agents d'addition, en faibles concentrations ajoutés aux électrolytes, qui permettent d'améliorer ou de modifier les propriétés intrinsèques d'un revêtement : brillance, adhérence, bonne tenue à la corrosion... durant sa fabrication, son stockage, son transport ou ses applications.

L'ajout de ces additifs dans un électrolyte est fondamental du fait de leurs influences sur les propriétés d'usage des matériaux. De ce fait, cela signifie que les additifs modifient l'électrocristallisation en ayant une action spécifique lors de la nucléation et/ou la croissance cristalline. Ces processus entraînent par la suite des modifications des propriétés physico-chimiques du revêtement. Hormis les propriétés techniques, les aspects économiques comme la réduction du coût de production doivent être considérés lors du choix de l'additif.

Un grand nombre de composés sont utilisés comme agents d'addition, et il n'est donc pas facile de choisir l'additif approprié pour élaborer le revêtement. C'est pourquoi, Franklin [2] et Oniciu [3] ont pris l'initiative d'établir une classification des additifs utilisés pour l'élaboration de revêtement par voie électrolytique selon :

- Leur nature chimique (composé organique ou minéral)
- L'activité interfaciale (tensioactifs)
- La dimension des particules (colloïdes)
- Le mécanisme d'adsorption sur le substrat
- Les effets sur le revêtement (nivelant, brillanteur, affineur...)

Dans cette partie est évoquée le mode d'action des additifs organiques puis leurs effets sur les revêtements.

IV.1. Généralités [1, 4]

IV.1.1. Principe d'action d'un additif [5-10]

Les additifs organiques pouvant être des molécules fonctionnalisées ou polymères adoptent différents rôles au sein d'un électrolyte : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion... [1]. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface du revêtement et ont la capacité à modifier la cristallisation du métal. Les additifs organiques peuvent avoir aussi des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement d'hydrogène ainsi que sur les vitesses des étapes d'électrodéposition.

Ces changements affectent non seulement l'organisation collective des cristallites (texture, structure dendritique) mais aussi l'organisation interne (microstructure, morphologie) de chaque cristallite. C'est pourquoi, les propriétés macroscopiques intrinsèques des revêtements s'en trouvent affectées au-delà de l'aspect de la surface. Malgré la grande diversité des additifs et leurs rôles, d'après Franklin [11], trois types de mécanismes d'action des additifs peuvent être distingués :

- Blocage de surface (figure 14)
- Adsorption réactive (figure 15)
- Complexation en solution

IV.1.1.1. Blocage de surface

L'additif vient s'adsorber sur la surface métallique, et bloque certains sites de transfert de charge [11]; cela induit une modification de l'aire de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une aire plus faible, sans pour autant modifier la constante de cinétique (figure 14).

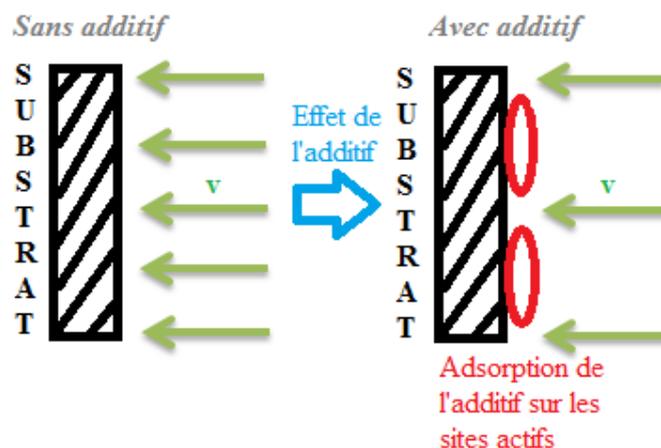


Figure 14 : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs [11]

Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité d'espèces électro-actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température....

IV.1.1.2. Adsorption réactive

Lors de cette étape, il y a adsorption de l'additif à la surface du substrat, ce qui modifie la cinétique de réaction de certains sites (figure 15). L'additif agit principalement sur la constante de cinétique notée v' soit en modifiant le potentiel d'Helmholtz, soit en modifiant la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse (effet de pontage).

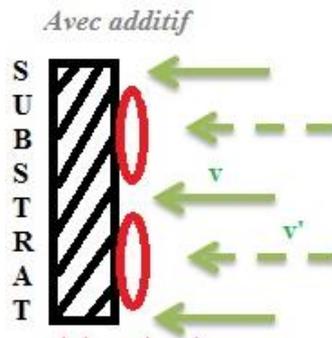


Figure 15 : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive [11]

IV.1.1.3. Complexation en solution

Les additifs permettent de former un complexe avec l'espèce électroactive diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique et ainsi d'augmenter la surtension et la vitesse de germination. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [7, 12].

IV.2. Effets des additifs organiques

Les additifs organiques ont une influence sur la morphologie des revêtements ainsi que sur leurs propriétés physico-chimiques. Les revêtements électrodéposés peuvent avoir des morphologies de surface très différentes (pyramides, fibre, nodules, ...) en fonction du type d'additif utilisé, comme le suggère Watanabe [13]. En fonction du type d'additif utilisé, l'influence sur les revêtements est différente, c'est pourquoi, Lacourcelle [4] classe cinq catégories d'additifs :

IV.2.1. Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles de H_2). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de laurylsulfate de sodium ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [14]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [15]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

IV.2.2. Affineurs-Brillanteurs

La propriété de brillance d'une surface est caractérisée par le fait que la lumière réfléchissant sur cette dernière n'est pas diffusée uniformément dans toutes les directions. Cette qualité est particulièrement demandée pour les revêtements décoratifs. Snowden [16] est le premier à avoir utilisé en 1907 des composés organiques comme additifs dans un électrolyte de zinc. Il en déduit aussi que ces substances peuvent aussi réduire la taille des grains du dépôt. C'est pour cela que les deux propriétés peuvent être associées.

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillanteurs vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). En s'adsorbant sur le substrat, ils créent de nouveaux centres d'incorporation en limitant la diffusion en surface des adatoms.

Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexants. L'action des additifs complexants permet d'augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure du revêtement. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [14].

La brillance est obtenue si le dépôt remplit deux critères [3]:

- La taille des cristallites qui le compose doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (0,4 μm)
- le dépôt doit présenter une structure de grains orientée.

IV.2.3. Agents complexants

IV.2.3.1. Définition d'un complexe métallique

Un complexe métallique est caractéristique d'une association entre un ion métallique central sur lequel viennent se fixer par liaisons covalentes des molécules neutres (minérales ou organiques) ou des ions, appelés ligands. Le ligand est le site de fixation de la molécule ou de l'ion, dépendant d'un arrangement géométrique ou de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation, associés très souvent à des changements de couleur (propriétés électroniques différentes).

Lors de la complexation, l'équilibre entre le métal Met le ligand L peut être représenté par l'équation suivante (Eq 10) :



Et, sa constante de formation (Eq 11) :

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \times [L]} \quad \text{Eq 11}$$

Avec : [ML] : concentration du complexe

[M] : concentration du métal libre

[L] : concentration en ligand non complexé

Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques (ion-dipôle ou ion-ion), la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, ont un rôle central. Les structures électroniques de l'ion et des ligands permettent de déterminer les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison. Ensuite, la structure des ligands est tout aussi importante car elle permet de déterminer l'effet stérique et l'effet entropique [17].

Les facteurs influençant la stabilité des complexes sont résumés par la figure 16 :

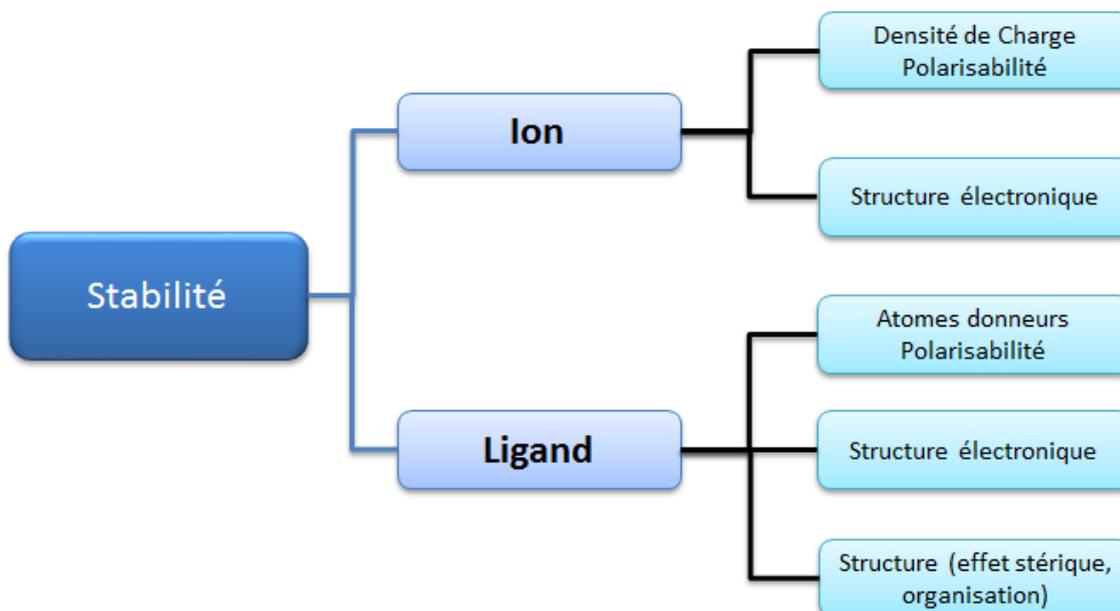


Figure 16 : Contributions à la stabilité des complexes

Les complexants sont classés selon leur structure, le nombre d'ions ou atomes centraux et le nombre de ligands (tableau 12). Ils peuvent être monodentates, bidentates ou polydentates.

Les complexants bi- ou poly- dentates sont désignés comme étant des chélatants car ils forment au moins deux liaisons avec l'ion central.

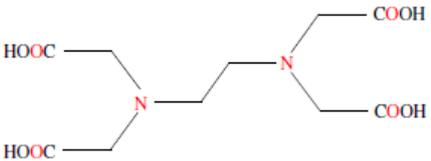
	Monodentates	Bidentates	Polydentates
Nombre de ligands	Un ligand	Deux ligands (identiques ou différents)	Plusieurs ligands
Exemples	H_2O , NH_3 , CH_3OH , Cl^-	éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ glycine $^- \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$	Complexant hexadentate - EDTA 

Tableau 12 : Classification des complexes métalliques

IV.2.3.2. Antioxydants

Les additifs peuvent aussi être ajoutés comme agents antioxydants. Dans ce cas-là, ils agissent par complexation ou modifient le processus électrochimique au sein de l'électrolyte. Le mode d'action des antioxydants peut différer en fonction des molécules.

A la base, le terme « antioxydants » était utilisé pour désigner les substances chimiques qui empêchent les réactions avec l'oxygène. Ces propriétés des antioxydants ont été largement étudiées pour leur utilisation dans les procédés industriels afin de réduire par exemple la corrosion des métaux.

D'un point de vue chimique, un antioxydant est un composé réducteur qui va pouvoir réagir avec un oxydant pour le neutraliser. Ils peuvent aussi se complexer avec des espèces électroactives et avoir une action directe sur la stabilité d'un électrolyte.

En traitements de surface, on retrouve couramment les antioxydants suivants : l'hydroquinone, le sulfite de sodium, l'hydrazine, le méthyléthylketoxime, le diéthylhydroxylamine, ou le catéchol.

Par exemple, l'hydroquinone, appelée benzène-1,4-diol, est un composé organique aromatique apparenté au phénol, et de formule $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Elle se présente sous la forme d'une poudre solide dans les conditions normales de pression et de température. Sa structure comporte deux groupes hydroxyles liés à un noyau benzénique, illustrée sur la figure 17.

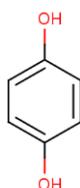


Figure 17 : Molécule d'hydroquinone

Lors de l'élaboration des revêtements cuivre-étain en milieu acide, l'hydroquinone est l'antioxydant le plus courant puisqu'elle réagit avec l'oxygène dissous pour former la benzoquinone (figure 18). Cette réaction est favorisée thermodynamiquement, ce qui évite l'oxydation des ions stanneux Sn(II) en ions stanniques Sn(IV).

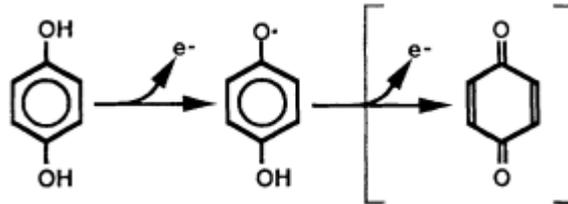


Figure 18 : Oxydation de l'hydroquinone en benzoquinone

Ainsi, en milieu acide et en présence d'étain, l'hydroquinone peut être utilisée pour réduire cette oxydation et a une action directe sur la stabilité de l'électrolyte. D'autres antioxydants existent comme le catéchol, ou l'acide phénolsulfonique. Dans une perspective écologique de notre étude, ces antioxydants sont considérés comme dangereux pour l'environnement, c'est pour cela qu'ils ne seront pas étudiés par la suite. Il serait intéressant d'identifier un additif pour notre étude présentant les mêmes groupements que ces antioxydants tout en respectant les normes environnementales. La gélatine appartient à cette catégorie.

IV.2.3. Nivelants

L'élimination des irrégularités de surface est un des effets macroscopiques qui peut être apporté par des additifs ; cet effet est appelé « effet nivelant ». Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode (surface convexe). La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités (surface concave) car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt [18]. Ce mécanisme est illustré par la figure 19 :

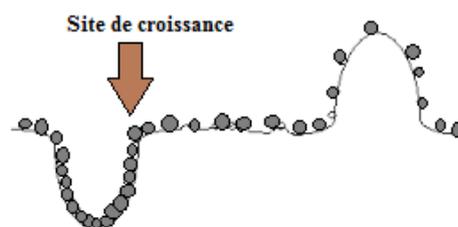


Figure 19 : Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance

Dans le cas des dépôts de nickel par exemple, la coumarine ou la thiourée peuvent être utilisées [14] comme agents nivelants. L'ajout de ces additifs permet d'améliorer le micro-profil de la surface donnant un aspect général brillant.

IV.2.4. Tensioactifs

Les tensioactifs (ou agents de surface) sont formés par les molécules actives ayant à la fois les propriétés hydrophiles et lipophiles (amphiphiles), schématisées sur la figure 20.

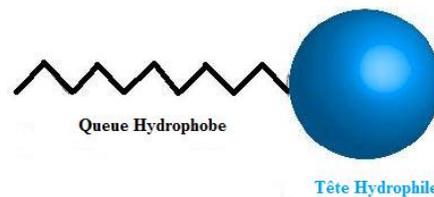


Figure 20 : Représentation schématique d'un tensioactif

Leur tête polaire permet la solubilisation dans une phase aqueuse et la queue, constituée d'une chaîne composée de 4 à 30 atomes de carbone, a des propriétés hydrophobes. Cela permet une adsorption préférentielle en surface. Grâce à leur action sur la tension superficielle, ces substances influent sur le mouillage de la surface. Ces molécules sont réparties en catégories, en fonction du caractère de la tête hydrophile qui peut être anionique, cationique, non ionique ou amphotère. Elles ont la capacité à former des micelles.

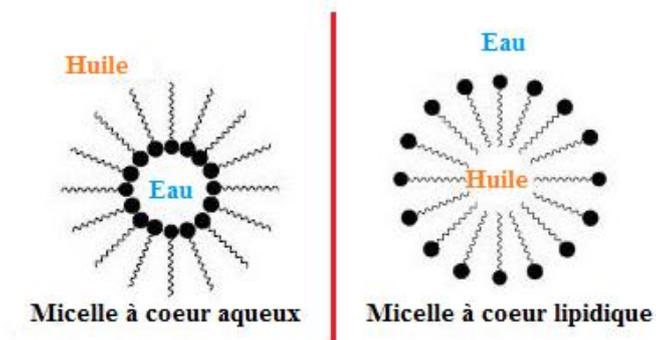


Figure 21 : Représentation des deux types de micelles possibles

Les micelles sont des agrégats sphéroïdaux (figure 21) de molécules possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur de la micelle. En fait, les molécules s'orientent en fonction des répulsions exercées par le solvant.

Ces micelles sont composées de tensioactifs, et dans le cas de la gélatine, on parle d'agents dispersants. Ils permettent de fixer les particules hydrophobes contenues dans une solution

hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. L'ajout d'additifs dans un bain électrolytique peut bloquer le processus de réduction des espèces électroactives en formant un film sur la surface du substrat. C'est la présence d'un tensioactif qui, fortement lié à la surface du substrat, empêche l'additif de recouvrir la totalité de la surface. Ainsi, la combinaison de plusieurs additifs est nécessaire pour allier les actions de chacun d'entre eux. Le mécanisme de croissance de dépôt n'est plus régi par les paramètres classiques de l'électrocristallisation mais par l'action combinée des additifs organiques. Le choix de ces additifs est primordial, tout comme le milieu environnant.

II. Les protéines

Parmi les différents additifs rencontrés en traitements de surface, certains, cités précédemment, présentent des fonctions spécifiques : complexants, antioxydant, nivelants, brillanteurs... Reste une catégorie non évoquée jusqu'à présent : les protéines.

Avant de s'intéresser à leur comportement en présence d'une surface homogène et pour mieux se rendre compte de la complexité du phénomène, il est nécessaire de prendre connaissance de la constitution et structure des protéines. Possédant des groupements chargés positivement, négativement, hydrophiles ou hydrophobes, les protéines adoptent des structures spatiales précises ; elles ont des comportements spécifiques qui seront détaillés par la suite, comme la possibilité de changer leur conformation.

Les protéines sont des macromolécules complexes et variées, présentes en nombre chez les êtres vivants. Un être humain en synthétise au total environ 100 000 sortes différentes alors que chaque cellule en synthétise en moyenne 15 000 sortes [19]. Chacune de ces protéines a une forme tridimensionnelle et des propriétés chimiques qui lui sont propres.

II.1. Caractéristiques générales des protéines

II.1.1. Constitution d'une protéine

Une protéine est un polymère organique constitué d'une séquence d'acides aminés liés par la formation des liaisons peptidiques (liaisons covalentes entre un atome de carbone et un atome d'azote de deux acides aminés), permettant leur polymérisation, illustré sur la figure 22.

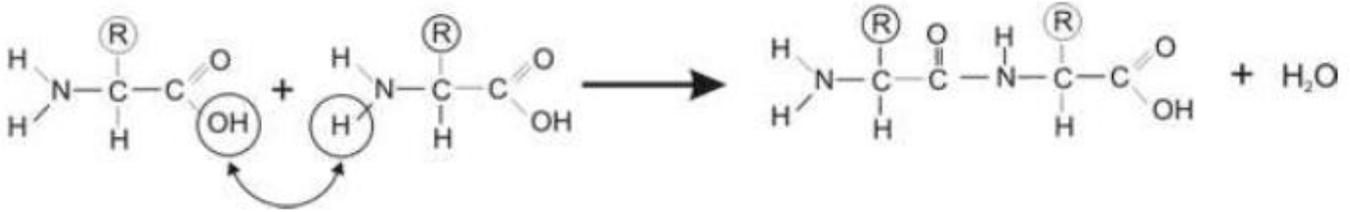


Figure 22 : Formation d'une liaison peptidique [20]

Les acides aminés possèdent une extrémité C-terminal (groupe carboxyle), une extrémité N-terminal (groupe amide), ainsi qu'une chaîne latérale alkyl qui leur est propre et qu'on nomme radical –R (figure 23). On parle de protéine lorsque plus de 100 acides aminés sont liés au sein d'une chaîne.

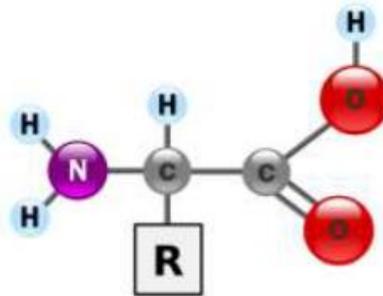


Figure 23 : Formule chimique générale des acides aminés [20]

Les acides aminés ont différentes caractéristiques selon la nature de leur chaîne latérale :

- **L'effet hydrophobe** : les acides aminés (avec les radicaux hydrophobes) ont plus d'affinité entre eux qu'avec les molécules d'eau présentes autour de la protéine. Afin d'éviter le contact direct avec l'eau, la chaîne a tendance à se replier sur elle-même. Polaire ou apolaire, certains peuvent donc être hydrophobes.
- **Les liaisons ioniques** : suite à l'attraction électrostatique, les radicaux pouvant être chargés positivement forment des liaisons avec ceux chargés négativement.
- **Les liaisons Hydrogène** : ce sont des forces intermoléculaires d'énergie chimique faible qui présentent une attraction entre les molécules possédant un atome d'hydrogène (hétéroatome comme les amines, les alcools) et un atome électronégatif comme l'atome d'oxygène, considéré comme un hétéroatome porteur de doublet non liant (oxygène, azote ou fluor). Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance de 0.25 nm environ. Ces forces intermoléculaires peuvent donc optimiser la structure tridimensionnelle d'une molécule, et peuvent se modifier à tout moment du fait de leur faible intensité.

- **Les ponts disulfures** : les ponts disulfures correspondent à une liaison covalente entre deux atomes de soufre présents dans les radicaux des acides aminés. Il en existe que deux sur les 20 principaux acides aminés, dont la cystéine. Ce cas ne sera donc pas traité par la suite.

La figure 24 illustre les interactions possibles au sein d'une même protéine entre les différents acides aminés, susceptibles de stabiliser les structures protéiques induisant une conformation tridimensionnelle spécifique.



Figure 24 : Représentation d'une chaîne d'acides aminés montrant les différentes interactions induisant le repliement de la chaîne [21]

20 acides aminés les plus fréquemment rencontrés sont répertoriés dans le tableau 13 avec leurs caractéristiques principales.

Acides aminés polaires				Acides aminés apolaires				
Chargés négativement				Aromatiques				
D - Acide aspartique (<i>acide</i>)	E - Acide glutamique (<i>acide</i>)			F - Phénylalanine	Y - Tyrosine	W - Tryptophane		
Chargés positivement				Alkyls				
H - Histidine (<i>basique</i>)	K - Lysine (<i>basique</i>)	R - Arginine (<i>basique</i>)		A - Alanine	I - Isoleucine	M - Méthionine	L - Leucine	V - Valine
Polaires mais non chargés								
N - Asparagine	Q - Glutamine	S - Sérine	T - Thréonine					
Acides aminés spéciaux								
G - Glycine			C - Cystéine			P - Proline		
<i>Chaîne secondaire -H seul, acide aminé hydrophile ou hydrophobe - non polaire</i>			<i>Forme les ponts disulfures - polaire mais non chargé</i>			<i>Déstabilise la structure secondaire à cause de son amine secondaire - cyclique</i>		

Tableau 13: Liste des principaux acides aminés [22]

II.1.2. Conformation des protéines

Les propriétés des acides aminés (charge, hydrophobicité, citées ci-dessus...) gouvernent la structure de la protéine. On peut considérer 3 principaux types de protéines :

- Les protéines fibreuses telles que le collagène et la kératine, qui jouent un rôle structural (chaînes polypeptidiques assemblées le long de l'axe commun) ;
- Les protéines membranaires qui transportent des informations à travers les membranes cellulaires ;
- Les protéines globulaires, dont le rôle pour l'organisme est régulateur et catalytique, qui forment une pelote relativement sphérique (chaînes sont enroulées sur elles-mêmes). Ces protéines sont plus ou moins solubles en milieu aqueux dans lequel elles sont parfois considérées comme des particules colloïdales dans un solvant.

La structure d'une protéine est décrite en termes de quatre niveaux d'organisation :

- **La structure primaire** : séquence linéaire des acides aminés présents dans la chaîne principale de la protéine

- **La structure secondaire** : influant l'organisation spatiale des groupes d'acides aminés selon un axe principal (hélices, feuillet et autres structures)
- **La structure tertiaire** : elle indique la structure générale propre à la protéine fortement dépendante du milieu environnant (solvant, viscosité, température ou pH).
- **La structure quaternaire** : elle rend compte de l'état d'association des protéines par liaisons hydrogène, hydrophobes ou disulfures.

La séquence d'acides aminés (structure primaire) détermine presque à elle seule les propriétés physico-chimiques et structurales des protéines, en particulier ses interactions avec l'eau. Les liaisons peptidiques des protéines permettent la formation d'interactions dipôle-dipôle ou liaison hydrogène et donc les interactions avec l'eau. Dans les chaînes latérales, des interactions avec les groupements polaires, ionisés et même non polaires peuvent aussi intervenir. La solubilité des protéines dans l'eau dépend de la compétition entre les interactions protéines-protéines et les interactions protéines-eau. Cette solubilité dépend des paramètres thermodynamiques du système tels que la température, le pH ou la force ionique, le milieu environnant est aussi un facteur déterminant pour les propriétés des protéines.

II.1.3. Dénaturation d'une protéine

La dénaturation d'une protéine consiste à la désorganisation de la structure spatiale sans rupture des liaisons covalentes et en particulier des liaisons peptidiques, car seules les liaisons secondaires sont concernées. La chaîne polypeptidique est alors partiellement ou totalement dépliée, la protéine perd sa structure tridimensionnelle, sa conformation chimique. Dans certaines conditions, elle peut s'agréger et former un gel. Les trois principaux facteurs provoquant la dénaturation d'une protéine sont : la chaleur (brise les faibles liaisons hydrogène), le pH extrêmement acide ou basique et le milieu environnant très concentré en ions. La gélatine est le produit de la dénaturation du collagène, protéine que nous allons décrire par la suite.

II.2. Interactions protéines / surfaces solides

L'adsorption d'une protéine sur la surface solide est devenue une problématique dans de nombreux domaines, comme dans le milieu médical (favorise l'adhésion des bactéries). C'est pourquoi, la connaissance des mécanismes d'adsorption des protéines sur des surfaces solides est importante pour de nombreux domaines.

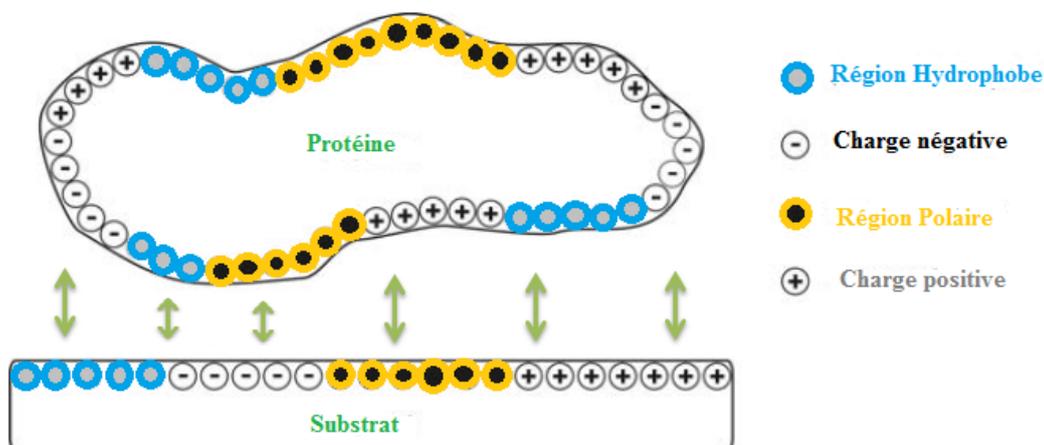


Figure 25 : Interactions protéines / substrat

L'adsorption est un phénomène lié aux propriétés des surfaces et des protéines, évoquées en annexe II et illustrées sur la figure 25.

L'adsorption dépend également de la mobilité des molécules qui peuvent être amenées à la surface par différents mécanismes de transport :

- Diffusion
- Convection naturelle
- Convection forcée
- Transport couplé (combinaison de deux phénomènes tels que la convection et la diffusion).

La concentration et la taille des protéines sont deux facteurs pouvant modifier le phénomène d'adsorption (accessibilité de la surface). Il faut savoir que les liaisons hydrogène ont un rôle en tant que stabilisateur de la structure de la protéine, mais ces liaisons ne sont pas les seules présentes dans les interactions protéines-surface [20-24].

C'est pourquoi le choix de l'additif, et ici de la protéine peut avoir un rôle majeur sur les phénomènes d'électrocrystallisation et sur l'électrodéposition en général.

II.3. Phénomène d'adsorption

II.3.1. Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (liquide-solide dans notre cas) et celle-ci se fixe à la surface du substrat solide [25]. Elle a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). Dans notre étude, le substrat (électrode de travail, ici, le platine) est la phase qui attire les constituants de l'autre phase,

on l'appelle aussi l'adsorbant. Les molécules ainsi adsorbées (l'additif étudié : la gélatine) constituent l'adsorbat. Si les conditions cinétiques ou énergétiques permettent à l'additif de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y a donc adsorption.

Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption [26] :

- **Adsorption physique** (ou physisorption)

L'adsorption physique est un processus rapide et réversible mettant en jeu des forces non spécifiques ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible voire équivalente à la chaleur de condensation (40 kJ/mol) (figure 13). La physisorption est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide, elle résulte :

- ✓ d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- ✓ d'interaction entre dipôles
- ✓ d'interaction de type Van Der Waals,
- ✓ des liaisons hydrogène

- **Adsorption chimique** (ou chimisorption)

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques (covalentes ou électrostatiques) entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Il y a donc un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées. Les structures moléculaires sont modifiées libérant une énergie non négligeable, comprise entre 40 et 200 kJ/mol, illustrée sur la figure 26. Ce phénomène est généralement irréversible, entraînant une modification des molécules adsorbées, de la surface du solide et donc de nouvelles propriétés de surface.

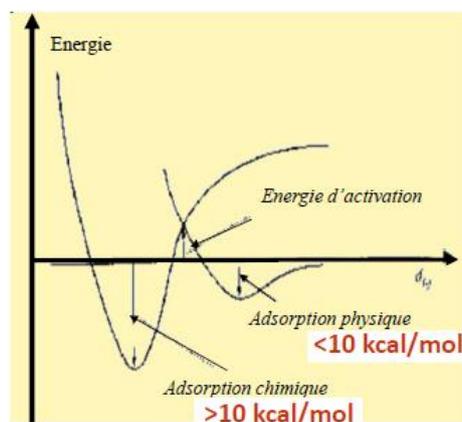


Figure 26 : Représentation énergétique des différents types d'adsorption

II.3.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption de protéines sur les surfaces est un mécanisme majeur pour les processus chimiques et industriels. Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, les molécules peuvent agir avec le substrat via des forces intermoléculaires telles que :

- L'adsorption par interactions ioniques incluant donc l'attraction électrostatique
- L'adsorption par transfert de charge (échange d'électrons)
- L'adsorption par polarisation des ponts hydrogène (interactions hydrophobes)

Dans une perspective générale, l'adsorption de protéines sur les surfaces solides est un phénomène complexe influencé par différents facteurs. En fonction de la nature de la protéine et la surface considérée, le phénomène d'adsorption peut être établi en quelques étapes basiques, illustrée sur la figure 27 :

- ✓ l'additif se déplace de la solution jusqu'à proximité de la surface ; cette étape est directement contrôlée par la diffusion moléculaire à travers la double couche et indirectement par le régime de convection au travers de la solution (transport de masse).
- ✓ Ensuite, l'additif va commencer à interagir avec la surface avec la combinaison de forces et principalement les interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals et les forces hydrophobes. La réaction d'adsorption va s'effectuer au contact des sites actifs présents sur la surface solide.
- ✓ Finalement, toutes les interactions cumulées atteignent un certain état d'équilibre qui permet de conclure sur le processus d'adsorption.
- ✓ Une fois que le procédé a pris place, la protéine a deux alternatives possibles : soit l'adsorption est réversible entraînant une désorption et un retour en milieu liquide, soit l'adsorption est irréversible (d'autres interactions interviennent : contraintes stériques ou spatiales = conformation nouvelle).

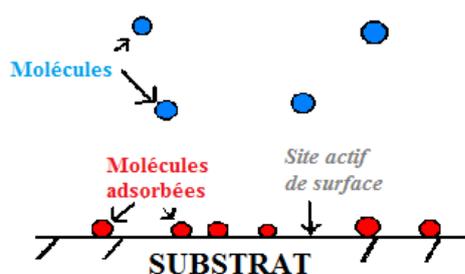


Figure 27 : Le phénomène d'adsorption

L'adsorption à la surface et le changement de conformation peuvent s'effectuer simultanément [27].

L'adsorption des protéines est influencée par les propriétés physicochimiques de la molécule comme la masse moléculaire, le rayon hydrodynamique et le point isoélectrique ainsi que la charge de la protéine. Le solvant joue aussi un rôle dans le processus d'adsorption. Par exemple, une force ionique élevée peut stabiliser les protéines en solutions et donc prévenir de l'agrégation et de la formation d'une couche de protéine insoluble à la surface [28].

II.3.3. Isotherme d'adsorption

Les parties précédentes ont mis en évidence la complexité du phénomène d'adsorption de protéines sur des surfaces solides. Les isothermes d'adsorption permettent de caractériser le processus d'adsorption une fois l'état d'équilibre atteint : adsorption en une monocouche ou multicouches.

Tracer les isothermes d'adsorption d'un système donné est un moyen permettant de caractériser les propriétés thermodynamiques de la couche 2D adsorbée sur la surface. Dans notre cas, une isotherme d'adsorption représente la quantité de protéine en fonction de la concentration de protéine libre en solution. Les données nécessaires pour obtenir ce tracé sont la concentration des molécules adsorbées, une référence ne contenant pas de protéines.

Déterminées à une température donnée et à différentes pressions de travail, les isothermes d'adsorption permettent de définir le processus d'adsorption [29].

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux dont trois sont illustrés sur la figure 28 :

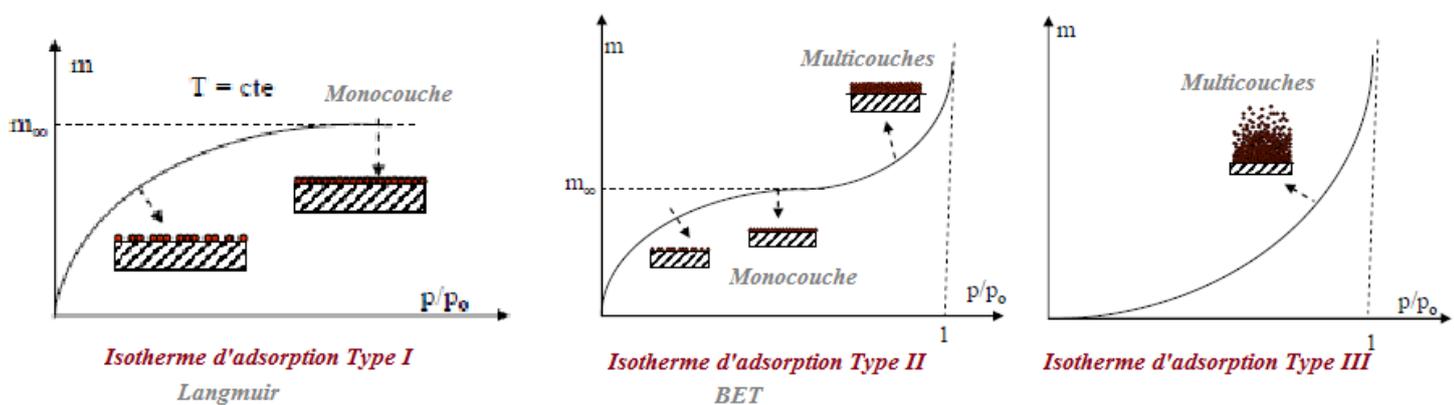


Figure 28 : Classification des trois principaux types d'isothermes d'adsorption avec m caractéristique de la masse de l'absorbant, p qui représente la pression partielle, p_0 la tension de vapeur du soluté, et p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté.

En annexe 2 se trouvent les détails concernant les différents modèles d'adsorption.

Après avoir étudié les différents mécanismes d'interactions possibles entre une molécule et une surface solide, il est aussi intéressant de connaître la nature des molécules choisies. Dans le cadre de cette thèse, le choix de l'additif organique s'est orienté vers la gélatine, du fait de son coût, de sa facilité d'usage et de ses différentes propriétés présentes au sein même d'une seule molécule. Pour pouvoir identifier les modes d'action des additifs, il faut donc en étudier les caractéristiques. Ci-après, la partie est dédiée à la gélatine et sa structure en particulier.

III. La gélatine

IV.3.1. Son histoire

IV.3.1.1. Industrialisation

La gélatine est connue pour sa longue histoire dans l'industrie alimentaire, mais aussi pour la production de colles. A l'époque de la Haute Antiquité, en Egypte, les artisans étaient en mesure de produire de la colle à partir d'os et de peaux d'animaux, pour assembler les pièces de bois entre-elles. Mais, c'est seulement vers le début du 19^{ème} siècle que l'usage de la gélatine s'est répandue en France [30].

La gélatine a connu un deuxième essor aux Etats-Unis vers 1850 pour la fabrication de desserts sous forme de gelées et de capsules à usage pharmaceutique. Cette application s'est industrialisée jusqu'à arriver en Europe vers 1930. Depuis lors, la production de gélatine est destinée à de multiples usages. Néanmoins trois secteurs se distinguent dans l'utilisation de celle-ci : les industries alimentaire, pharmaceutique et photographique.

Aujourd'hui la gélatine est devenue un produit de consommation courante. Elle trouve sa place tout aussi bien dans les industries non alimentaires (photographie, pharmaceutique, traitements de surface) qu'alimentaires [31-33]. De plus, de par sa nature protéique, elle possède différentes caractéristiques expliquant son utilisation si répandue.

IV.3.1.2. Origine de la gélatine

IV.3.1.2.1. Le collagène

La gélatine est une protéine animale, produit de l'hydrolyse partielle du collagène issue de différentes parties animales (peau, os, ligaments etc...).

Représentant un tiers des protéines totales chez les mammifères, le collagène est une protéine fibrillaire dont la structure chimique a été décrite par de nombreux auteurs [34-35]. Son rôle est primordial dans le développement des tissus, il se présente sous la forme de fibres caractérisées par

une forte résistance mécanique, protégeant ainsi les muscles contre de trop fortes tensions. Le collagène est une protéine fibreuse insoluble de la matrice extracellulaire et du tissu osseux. C'est la protéine la plus abondante du règne animal.

Bien qu'à ce jour, jusqu'à 27 types de collagène différents ont été identifiés, le collagène de type I est le collagène le plus répandu dans le tissu conjonctif. Les molécules de collagène interstitiel sont composées de trois chaînes polypeptidiques α entrelacés dans ce qu'on appelle la triple hélice du collagène. Cette structure particulière, principalement stabilisée par intra- et inter-chaînes de liaisons hydrogène [36], est le produit d'une répétition presque continue de la séquence Gly-XX, où Gly est la glycine (1/3) et où X est la plupart du temps la proline (1/4) et l'hydroxyproline [31]. Une distance de 0,29 nm est établie entre les différents acides aminés du collagène. Seules les N- et C- régions terminales, appelées télépeptides (15-26 résidus d'acides aminés), ne forment pas de structures triple hélice car ils sont en grande partie constitués de lysine et hydroxylysine (HYL) des résidus, ainsi que leurs dérivés aldéhydes, dans les deux covalentes intra et inter-moléculaire liaisons transversales [37].

L'enroulement des 3 chaînes α , aboutit à la constitution de la molécule de tropocollagène, dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes entre la glycine et l'hydroxyproline, responsables de la rigidité locale du gel [36-38]. Le tropocollagène est l'unité fondamentale du collagène, et correspond à une molécule asymétrique de 300 nm de long et de 1,5 nm de diamètre. Il s'agit d'une glycoprotéine formée par l'enroulement de 3 chaînes polypeptidiques α de 100 000 g/mol, organisées en hélice gauche, porteuses de glucide (glucose, galactose), et superenroulées en hélice droite [32].

Lorsque le collagène est partiellement hydrolysé, les liaisons hydrogène sont brisées par élévation de température et les trois brins de tropocollagène se dissocient pour adopter une conformation pelote (disparition de la structure en hélice). Ils forment ainsi la gélatine [34], un produit largement utilisé dans l'agroalimentaire, et étudié au cours de cette thèse.

IV.3.1.2.2. Du collagène à la gélatine

La conversion du collagène en gélatine a été longuement étudiée [40-42]. Elle se réalise en deux étapes : la solubilisation du collagène (soit en milieu acide, soit en milieu basique) et sa conversion en gélatine. Cette dernière est le résultat de la dénaturation de la structure tertiaire de la triple hélice de tropocollagène. Les chaînes se dissocient et adoptent alors une configuration pelote statistique [43].

La fabrication industrielle de la gélatine consiste principalement à contrôler l'hydrolyse du collagène et à convertir le produit en une molécule soluble avec des propriétés physico-chimiques souhaitées, telles que la force en gel (force Bloom), la viscosité, le point isoélectrique, Par conséquent, la source, l'âge de l'animal, et le type de collagène, sont autant de facteurs qui influent sur les propriétés intrinsèques des gélatines [44].

Il existe essentiellement deux procédés pour la fabrication de la gélatine :

- Le procédé acide qui s'applique surtout sur des matériaux peu réticulés comme le collagène de la peau de porc. Ce traitement permet une réduction des coûts, en raison des temps courts de préparation de la matière première (2 jours), utilisé principalement pour l'industrie alimentaire.
- Le procédé alcalin est une méthode longue (45 à 90 jours) et du coup, plus coûteuse, qui est principalement utilisé pour des collagènes plus complexes comme ceux provenant des os et peaux de bovins. Son objectif est de détruire les liaisons chimiques encore présentes dans le collagène. Ce procédé permet de fabriquer de la gélatine principalement utilisées dans l'industrie pharmaceutique (capsules), photographique (films) et alimentaire.

Les gélatines issues d'un traitement alcalin sont couramment désignées sous l'appellation « gélatine type B » tandis que les gélatines issues d'un traitement acide sont appelées « gélatine type A », représenté par la figure 29.

Dans notre cas, la gélatine utilisée est de type A, ayant une solubilité dans les polyalcools tels que le glycérol.

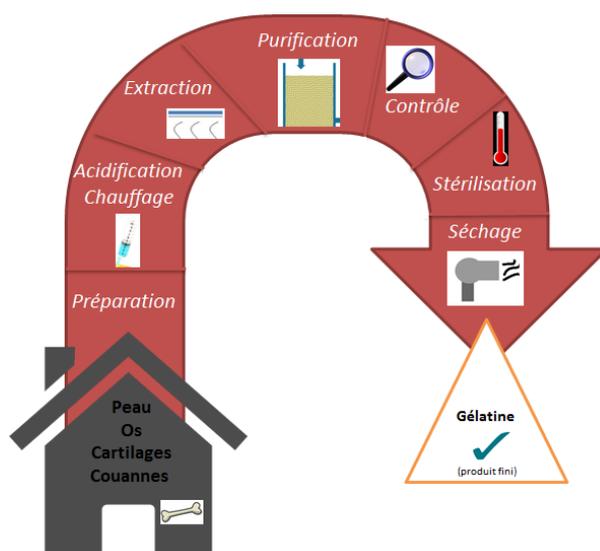


Figure 29 : Processus de fabrication de la gélatine de type A [45]

IV.3.2. Structure

L'hydrolyse en milieu acide du collagène permet de dissocier les trois chaînes de cette protéine, appelés tropocollagène, responsables de la texture de la gélatine, et qui sont en fait les particules en suspension [32, 46-48]. Cette molécule de gélatine est caractérisée par la formule chimique brute $C_{102}H_{151}O_{39}N_{31}$, représentée sur la figure 30.

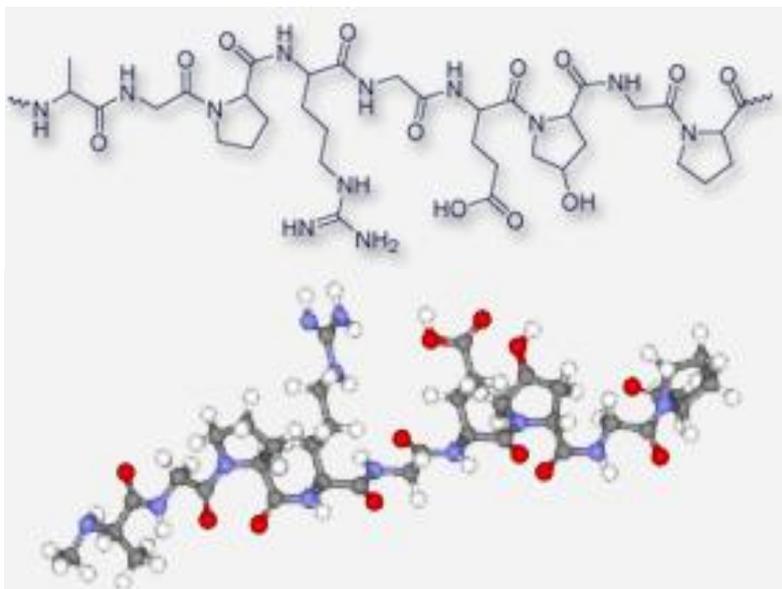


Figure 30 : Représentation de la gélatine

Comme cité précédemment, la gélatine est une glycoprotéine. Elle contient 90-95 % de protéines, 1-2% de sels minéraux et le reste est de l'eau.

Les acides aminés constituant la gélatine sont : la glycine (21 %), la proline (12 %), l'hydroxyproline (12 %), l'acide glutamique (10%), l'alanine (9%), l'arginine (8%), l'acide aspartique (6 %), la lysine (4 %), la sérine (4 %), la leucine (3 %), la valine, la phénylalanine et la thréonine (2 %), l'isoleucine et l'hydroxylysine (1 %), la méthionine et l'histidine (< 1 %) et la tyrosine (< 0,5 %). Ces pourcentages sont variables (surtout pour les constituants minoritaires) et dépendent de la source de matériaux bruts et de la technique de préparation. Les deux extrémités (groupes carboxyle et amide) peuvent réagir et former une liaison peptidique permettant la polymérisation des acides aminés, illustrée sur la figure 31.

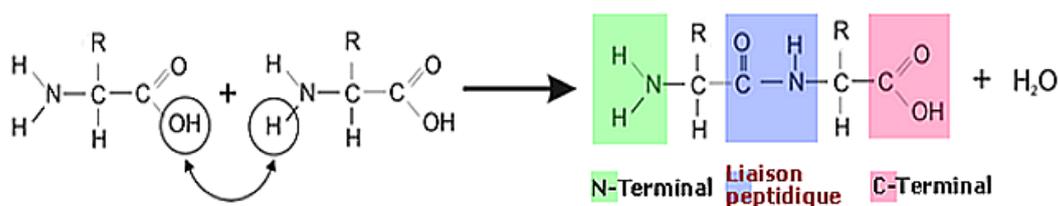


Figure 31 : Liaison peptidique entre deux acides aminés

Les principaux acides aminés de la gélatine sont la glycine (21%), la proline (12%), l'hydroxyproline (12%) et l'acide glutamique (10%).

IV.3.2.1. La glycine

La glycine (figure 32) est le plus petit acide aminé qui existe, avec une masse moléculaire de 75,1 g/mol. Sa chaîne latérale est constituée que d'un atome d'hydrogène. Elle est aussi appelée glycolle ou acide amino-acétique. Cet acide aminé est le seul à ne pas avoir de pouvoir rotatoire puisque son carbone en position alpha n'est pas substitué de façon asymétrique. Cette molécule n'est donc pas chirale. Son rayon de Van Der Waals est égal à 48 Å.

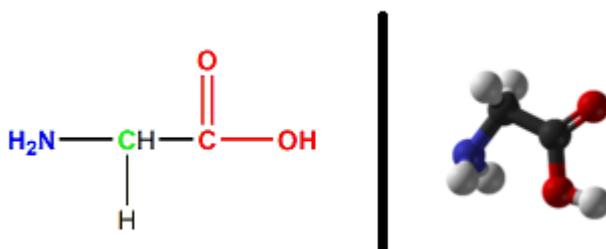


Figure 32 : La glycine et sa représentation en 3D

IV.3.2.2. La proline

La proline (figure 33) est un cas particulier ; sa chaîne latérale se replie et vient rejoindre son groupement aminé : la chaîne latérale dépasse alors de l'axe principal de la chaîne polypeptidique pour former un cycle (pyrrolidine). La proline est le seul acide aminé dont la fonction amine soit secondaire. Le radical de la proline comprend 3 carbones saturés dont le dernier est lié à la fonction α -aminée incluse dans la liaison peptidique. Le tout forme un noyau pyrrole (4 carbones et 1 azote).

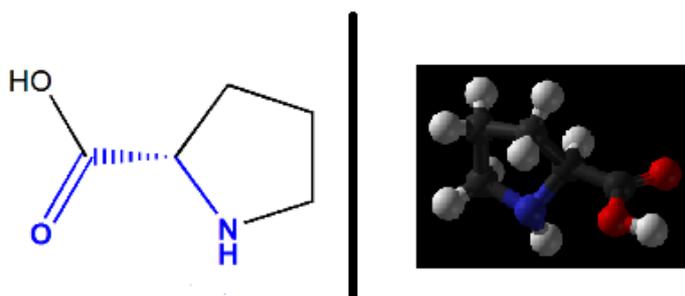


Figure 33 : La proline et sa représentation 3D

Cette conformation inhabituelle et rigide empêche la constitution des liaisons hydrogènes de la structure secondaire d'une protéine et rend la proline incapable de participer à l'élaboration d'une hélice α .

IV.3.2.3. L'hydroxyproline

L'oxydation du cycle de la proline forme aussi un acide aminé : l'hydroxyproline (figure 34). Elle résulte d'une hydroxylation d'un résidu proline par l'enzyme prolyl-hydroxylase, avec comme co-facteurs O_2 , Fe^{2+} , l' α -cétoglutarate et l'acide ascorbique. La présence de la forme hydroxylée de la proline permet la formation de liaisons covalentes entre différentes chaînes polypeptidiques voisines. Cela a pour conséquence de rendre la structure plus résistante. Ainsi les fibres de collagène sont très résistantes à des forces de traction dans le sens de la longueur.

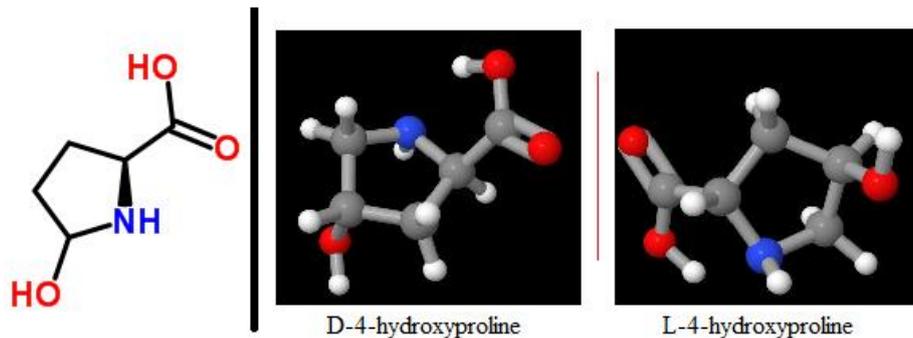


Figure 34 : L'hydroxyproline et sa représentation 3D

IV.3.2.4. L'acide glutamique

L'acide glutamique (glutamate) est l'un des 22 acides aminés qui entre dans la composition des protéines. Sa chaîne latérale schématisée sur la figure 35 contient un résidu carboxyle, ce qui en fait un acide aminé « acide », dicarboxylique, polaire. L'acide glutamique est donc un acide aminé aliphatique monoazoté et décarboxylique.

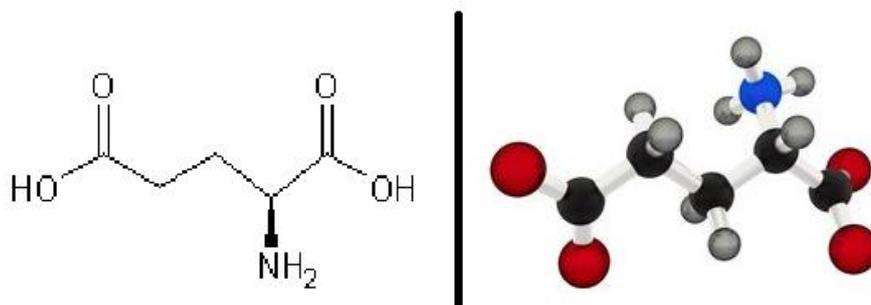


Figure 35 : L'acide glutamique et sa représentation 3D

IV.3.3. Propriétés

Le comportement physico-chimique de la gélatine est principalement déterminé par la séquence en acides aminés de la molécule, par sa structure spatiale, sa distribution en masses moléculaires, ainsi que par les conditions du milieu (température, pH, force ionique et la réaction avec d'autres composés). Les propriétés de la gélatine peuvent être divisées en deux groupes. Le premier associé

aux propriétés gélifiantes de la gélatine (force en gel, viscosité, etc.) et le second plutôt lié aux propriétés de surface de la gélatine.

La gélatine est connue pour son effet gélifiant. La gélification (formation du gel, texturation) est reliée directement à des caractéristiques comme la viscosité, la structure, à la masse moléculaire et à la température du système. Les paramètres influent sur ce phénomène :

- ✓ **La force en gel** (Bloom) : liée à l'élasticité mécanique du gel
- ✓ **La viscosité** : dépendante de trois paramètres (concentration, température et pH)
- ✓ **Le pH et le point isoélectrique** (p_i) : lorsque $pH \geq p_i$, la charge de la gélatine est négative et lorsque le pH est inférieur au p_i , la charge globale de la gélatine est positive.
- ✓ **La coloration** : dépend de la nature de la matière première
- ✓ **Le degré de « trouble »** : opalescence du gel

La gélatine, en poudre, se met à gonfler lorsqu'elle est présente dans l'eau. Pour que la gélatine soit solubilisée, il est nécessaire de la chauffer à des températures supérieures à 40°C. Dès lors qu'on a atteint cette température, la gélatine présente une structure dite désordonnée, on dira également que la gélatine est à l'état sol [49]. Si l'on refroidit une solution de gélatine, un phénomène de gélification se met alors en place, un gel réversible est formé. La gélification traduit une transition conformationnelle, c'est-à-dire le passage de l'état désordonné (pelote statistique) à l'état ordonné (hélice gauche) qui se fait par repliement de la chaîne sur elle-même due à une prédominance de liaisons intramoléculaires [50].

La gélatine possède aussi des propriétés de surface basées sur le fait que les chaînes latérales de la gélatine ont des groupements chargés et que certaines parties des séquences aminés de la molécule, contiennent des acides aminés hydrophiles ou hydrophobes. Les deux parties hydrophile et hydrophobe ont tendance à migrer vers la surface, ce qui réduit la tension superficielle de la solution aqueuse. De ce fait, la gélatine permet de protéger et de stabiliser la surface formée, propriété utilisée dans la stabilisation des mousses et émulsions [51].

La gélatine forme des solutions colloïdales avec l'eau, solution dans laquelle le solvant est un liquide et le soluté un solide dispersé de manière homogène sous forme de très fines particules, la préparation étant soit un sol, soit un gel. Elle est donc un « hydrocolloïde ». Ces derniers sont souvent utilisés dans l'industrie alimentaire pour leurs fonctionnalités. Toutefois, un hydrocolloïde seul, est incapable de remplir, toutes les fonctions désirées, mais en comparaison avec celles d'autres hydrocolloïdes (alginates, carraghénanes, etc.), les fonctions de la gélatine sont beaucoup plus larges (pouvoir gélifiant, épaississant) [52].

IV.3.4. Utilisation en traitements de surface

La première utilisation de la gélatine dans l'électrodéposition industrielle apparaît en 1903 avec Betts [53]. Depuis lors, la gélatine et les colles sont devenues précieuses dans l'électrodéposition d'un métal. Effectivement, on retrouve l'utilisation de la gélatine comme additif dans l'électrodéposition de métaux tels que le cuivre [54-56], le plomb, le bismuth [57-58], l'étain [59] et de zinc [60-61] à partir de solutions aqueuses.

Dans ces différentes études, la gélatine a démontré son rôle en tant qu'affineur de structure sur la morphologie des revêtements [54-62]. L'étude réalisée par K.-L. Lin et J.-T. Chang [62] a montré que la gélatine affecte la morphologie et l'orientation des revêtements de Pb-Sn ; la gélatine a pour effet une microstructure affinée des revêtements. Cette observation a permis aussi de démontrer que la gélatine a une influence sur la résistance à la corrosion des revêtements. Lors de l'étude effectuée par M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri [61], la présence de gélatine dans l'électrolyte a augmenté les performances anti-corrosion des revêtements Zn-Ni sans augmenter la teneur de Ni dans le revêtement. De plus, la gélatine a un effet synergique sur la réduction des protons, démontré par l'étude de S. Wen et J.A. Szpunar [59].

La gélatine est aussi qualifiée de tensioactifs permettant d'augmenter la mouillabilité des particules en suspension. Dans la codéposition, l'utilisation des tensioactifs cationiques présente des avantages conférant une charge positive aux particules en suspension (gélatine) modifiant l'électrodéposition des revêtements.

IV. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, la présence d'additifs organiques dans les bains d'électrodéposition a une influence sur l'élaboration des revêtements et est nécessaire à améliorer les performances physico-chimiques des revêtements.

Différentes natures de substances organiques existent et certains additifs sont directement attribués en fonction de leur effet : nivelant, antioxydant... On rencontre aussi les protéines. La structure d'une protéine présente l'avantage de former différentes liaisons plus ou moins fortes. Afin de stabiliser l'électrolyte cuivre-étain en milieu acide, cette propriété permet de justifier notre choix en tant qu'additif lors de l'élaboration des alliages Cuivre-Etain.

La gélatine présente différentes caractéristiques importantes dont la grande taille de sa chaîne moléculaire, ou son pouvoir gélifiant. Dans notre cas, la composition de la gélatine est importante : la

présence de nombreux acides aminés peut favoriser le phénomène de complexation et ainsi, stabiliser l'électrolyte acide.

De plus, les protéines présentent des interactions spécifiques avec les surfaces solides. Différents domaines d'applications rencontrent ce phénomène. Ces interactions sont fortes, ce qui peut supposer la présence de ce phénomène lors de notre étude.

Les premières utilisations de la gélatine dans les traitements de surface ont démontré de nombreux avantages dont le principal en tant qu'affineur de grains. Aucune étude de l'influence de la gélatine sur l'électrodéposition des alliages CuSn n'a été effectuée. En milieu acide, la gélatine peut apporter des caractéristiques à l'électrolyte permettant d'améliorer les propriétés physico-chimiques des alliages. Différents paramètres sont à prendre en considération lors de l'électrodéposition des alliages cuivre-étain comme la concentration ou la température.

Références

- [1] J. Bieleman, Additives for coatings Weinheim: WILEY-VCH (2000)
- [2] T. Franklin, A comparison of the effects of ion pairing and blocking additives on electrodeposition of zinc and cadmium, *Journal of Electrochemical Society* (1997) 3064-3066
- [3] L. M. Oniciu, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry Society* (1994) 3064-3066
- [4] L. Lacourcelle, *Traité de Galvanotechnique* (1997) Galva-Conseils Edition
- [5] L. Oniciu, L. Muresan, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 565
- [6] B.C. Tripathy, S.C. Das, G.T. Hefter, P. Singh, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 673
- [7] T. C. Franklin, Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes, *Plating and Surface Finishing* 81 (1994) 62-67
- [8] T. Franklin, *Surface and Coating Technology*, 30 (1987) 415
- [9] D. Rolle, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta*, 31 (1986) 991
- [10] D. Mockute, G. Bernotiene *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 691 (1997)
- [11] T. Franklin, Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes, Meeting of the electrochemical society Las Vegas, NV, USA (1986).
- [12] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 565-574
- [13] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697
- [14] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en oeuvre, *Techniques de l'Ingénieur M1611* (2003)
- [15] S.T. Franklin, J.W. Young, B.J. Nonnecke, Proliferation and phenotype of bovine mononuclear leukocytes in cultures stimulated by Pokeweed Mitogen, *Journal of Dairy Science* 11 (1994)
- [16] R.C.S Nonden, *Journal of physics and chemistry* 11 (1907) 369
- [17] L. Jean, Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés, en présence de complexants : transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, Thesis, Université de Limoges (2007)
- [18] F. Soto, Thèse : Electrocrystallisation de revêtements Zinc-Manganèse, Comportement à la corrosion, Thesis, Université de Provence (1998)
- [19] T.E. Creighton, W.H. Freeman, *Proteins : structures and molecular properties* (1993)

- [20] K. Rbii, Formation d'agrégats de hauts poids moléculaires dans la gélatine et comportement en solution aqueuse, Thesis, Université de Toulouse (2010)
- [21] Luis Lartundo-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2007)
- [22] G. Karp, Cell and Molecular Biology, Concept and Experiments -4ème édition, Wiley édition (2004)
- [23] D. Ramiandrisoa, Adsorption de protéines sur des colloïdes et aggregation induite, Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2014)
- [24] M. Dumont, Apports de la modélisation des interactions pour une compréhension fonctionnelle d'un écosystème, application à des bactéries nitrifiantes en chemostat, Thesis, Université Montpellier II (2008)
- [25] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons (1985)
- [26] A. Amouche, Etude cinétique et thermodynamique des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thesis, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (2013)
- [27] L.M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques - Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés (2003)
- [28] A. Zoulalian, Particules poreuses interactives, Interactions physiques d'adsorption, Présentation du phénomène d'adsorption, Techniques de l'ingénieur, Référence J1092 (2006)
- [29] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption-désorption, Techniques de l'ingénieur, Référence P1050 (2003)
- [30] Schrieber, R., & Gareis, H. (2007) Gelatin Handbook: Theory and Industrial Practice, Wiley-VCH
- [31] G. Boran, S.J. Mulvaney, J.M. Regenstein, Rheological properties of gelatin from silver carp skin compared to commercially available gelatins from different sources, Journal of Food Science 75 (2010)
- [32] M.C. Gómez-Guillén, B. Giménez, M.E. López-Caballero, M.P. Monter, Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: a review, Food Hydrocolloids 25 (2011)
- [33] P. Kittiphattanabawon, S. Benjakul, W. Visessanguan, F. Shahidi, Comparative study on characteristics of gelatin from the skins of brownbanded bamboo shark and blacktip shark as affected by extraction conditions, Food Hydrocolloids 24 (2010)
- [34] Stainsby, G (1977) The physical chemistry of gelatin, In A.G. Wand & A. Courts, the science and technology of gelatin (pp.109-136). London: Academic press

- [35] Gorham, S.D. (1991) "Collagen" in *Biomaterials. Novel Materials from Biological Sources*, D. Byrom, ed., New York, NY: Stockton Press, pp. 55-122. 49
- [36] Darnell, Lodish & Baltimore: *Molecular Cell Biology* (2nd ed). Scientific American Books, New York (1990) 906-915.
- [37] A. Asghar, R.L. Henrickson, Chemical, biochemical, functional, and nutritional characteristics of collagen in food systems, in: C.O. Chischester, E.M. Mark, G.F. Stewart (Eds.), *Advances in food research*, Vol. 28 Academic Press, London (1982), pp. 232–372
- [38] J.F. Bateman, S.R. Lamandé, J.A.M. Ramshaw, Collagen superfamily, in: W.D. Comper (Ed.), *Extracellular matrix. Molecular components and interactions*, Vol. 2 Harwood Academic Publishers, UK (1996) 22–27
- [39] L.J. Windsor, D.L. Steele, B. Leblanc, K.B. Taylor, Catalytic domain comparisons of human fibroblast-type collagenase, stromelysin-1 and matrilysin, *Biochimica and Biophysica Acta* 1334 (1997)
- [40] Liqing Chen, Liang Ma, Mengrou Zhou, Yi Liu, Yuhao Zhang, Effects of pressure on gelatinization of collagen and properties of extracted gelatins, *Food Hydrocolloids* 36(2014) 316-322
- [41] J.J. Harding, The unusual links and cross-links of collagen, *Advances in Protein Chemistry*, 20 (1965) 109–190
- [42] A. Veis, *The macromolecular chemistry of gelatin*. Academic Press: London (1964)
- [43] A.G. Ward, *The science and technology of gelatin*. London: Academic Press. Wittgren, B. (1977)
- [44] B.E. Jones, In *hard capsules-development and technology*; Ridgway, K., Ed; *The Pharmaceutical*: London, U.K. (1987) 39-48
- [45] F.A. Johnston-Banks, *Gelatin*, P. Harris (Ed.), *Food gels*, Elsevier Applied Science Publishers, London (1990) 233–289
- [46] G. Boran, S.J. Mulvaney, J.M. Regenstein, Rheological properties of gelatin from silver carp skin compared to commercially available gelatins from different sources, *Journal of Food Science*, 75 (2010) 565–571
- [47] P. Kittiphattanabawon, S. Benjakul, W. Visessanguan, F. Shahidi, Comparative study on characteristics of gelatin from the skins of brownbanded bamboo shark and blacktip shark as affected by extraction conditions, *Food Hydrocolloids*, 24 (2010) 164–171
- [48] M.C. Gómez-Guillén, J. Turnay, M.D. Fernandez-Diaz, N. Ulmo, M.A. Lizarbe, P. Montero, Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study, *Food Hydrocolloids*, 16 (2002) 25–34
- [49] A. Bigi, B. Bracci, S. Panzavolta, Effect of added gelatin on the properties of calcium phosphate cement, *Biomaterials* 25 (2004)

- [50] M. Djabourov, P. Papon, Influence of thermal treatments on the structure and stability of gelatin gels, *Polymer* 24 (1983)
- [51] J. Maquet, H. Theveneau, M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon, State of water in gelatin solutions and gels : an ^1H n.m.r investigation, *Polymer* 27 (1986)
- [52] B. Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thesis, Université de Toulouse (2006)
- [53] A.G. Betts, *Electrochem. Ind.* 1, BC, (1903) 407
- [54] B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan, Structural, micro-structural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloys coating, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1145
- [55] R.L. Yu, Q. Liu, G.-Z. Qiu, Z. Fang, J.-X. Tan, P. Yang, Inhibition behavior of some new mixed additives upper copper electrowinning, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18 (2008) 1280
- [56] F. Safizadeh, A.M. Lafront, E. Ghali, G. Houlachi, An investigation of the influence of selenium on copper deposition during electrorefining using electrochemical noise analysis, *Hydrometallurgy* 100 (2010) 87
- [57] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M Sabri, Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 265
- [58] Y.-D. Tsai, C.-H. Lien, C.-C. Hu, Effects of polyethylene glycol and gelatin on the crystal size, morphology and Sn²⁺ sensing ability of bismuth deposits, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7615
- [59] S. Wen, J.A. Szpunar, Nucleation and growth of tin on low carbon steel, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2393
- [60] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatin as additive, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 393
- [61] M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2953
- [62] K.-L. Lin, J.-T. Chang, The composition and microstructure of electrodeposited solder on electroless nickel in the presence of gelatine, *Journal of Materials Science* 30 (1995)

Chapitre 4 : Dispositifs expérimentaux et Méthodes

Dans la partie précédente, les différents aspects de l'électrochimie ont été décrits afin d'établir les notions théoriques et fondamentales nécessaires pour la compréhension de l'étude.

Ce chapitre a pour but de présenter les dispositifs expérimentaux et méthodes utilisées dans cette étude. Une description des différents substrats, de la formulation de l'électrolyte et du montage effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche scientifique expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont présentées de manière à souligner leur intérêt dans l'étude de l'élaboration et la caractérisation des revêtements cuivre-étain. Les techniques d'analyses de surface sont ensuite résumées : elles permettent la caractérisation des alliages et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques.

I. Matériaux, électrolytes et additifs étudiés

1.1. Matériaux utilisés

Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées durant ces travaux de thèse afin de mettre en évidence les phénomènes associés à la présence d'additifs organiques et de comprendre les mécanismes d'électrodéposition d'un alliage. Pour ce faire, une pastille de platine de diamètre 1cm a été choisie comme substrat pour éviter toute interférence lors des analyses électrochimiques.

Dans l'industrie, le choix du substrat de platine n'est pas envisageable du fait de son coût et de son usinage, c'est pourquoi le choix du substrat est dicté par l'utilisation finale de la pièce à traiter. Classiquement, les substrats les plus couramment utilisés sont le laiton ou l'acier.

Ainsi, notre étude se porte vers des substrats métalliques, et plus précisément :

- Du platine polycristallin (substrat noble) afin d'étudier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface de l'électrode de travail sans interférence avec le substrat.
- De l'acier électrozingué pour étudier les phénomènes sur un substrat adaptable pour l'industrie.
- Du laiton, substrat le plus utilisé pour l'élaboration de revêtements de nickel dans l'industrie.

Pour les analyses électrochimiques, les substrats d'acier et de laiton ont été usinés de telle sorte à obtenir une pastille d'un centimètre de diamètre. Des feuilles de platine laminées ont aussi permis la caractérisation des revêtements.

Chaque substrat nécessite une préparation de surface adéquate afin d'éliminer toutes graisses ou impuretés présentes à l'interface.

Le tableau 14 permet d'identifier les différents substrats utilisés avec leurs propriétés spécifiques et leur préparation de surface associées.

Substrat		Platine	Laiton	Acier électrozingué
Nature		Pastille de platine ou feuille de platine 99.9% de pureté – état laminé - GoodFellow	Plaques cellules de Hull Masson's Steel	DC04 100*70 Masson's Steel
Analyse électrochimique	<i>Dégraissage</i>	Immersion dans l'acétone pendant 5 minutes sous ultrasons	Immersion dans l'acétone pendant 5 minutes sous ultrasons	
	<i>Décapage</i>	H ₂ SO ₄ à 10% T = 25°C t = 60s	HCl 17% T = 25°C t = 60 s H ₂ SO ₄ à 10% T = 25°C t = 60s	
Caractérisation	<i>Dégraissage</i>	Immersion dans l'acétone pendant 5 minutes sous ultrasons	Dégraissage chimique Enprep 223 [C] = 50 g/L T = 50°C ; temps = 10 min	
	<i>Décapage</i>	H ₂ SO ₄ à 10% T = 25°C t = 60s	HCl 17% + inhibiteur T = 25°C t = 60 s	
	<i>Dégraissage</i>		Dégraissage électrolytique anodique [C] = 50 g/L j = 2A/dm ² pendant 1 min	Dégraissage électrolytique anodique Prelik 1000 [C] = 100 g/L j = 1A/dm ² pendant 1 min
	<i>Activation</i>		H ₂ SO ₄ à 10% T = 25°C t = 60s	

Tableau 14 : Les différents substrats utilisés et leur préparation de surface associée

1.2. Formulation d'un électrolyte en milieu aqueux

La composition de l'électrolyte joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. Suite à l'étude bibliographique [1-4] et les différents travaux réalisés auparavant au laboratoire [5-7], un électrolyte est formulé.

Le sulfate de sodium est utilisé pour améliorer la conductivité de la solution et s'affranchir de la migration des espèces électroactives élevées (la migration étant assurée principalement par les ions de l'électrolyte support en excès) et l'acide sulfurique permet de fixer le pH de la solution à un pH = 1. La concentration molaire en espèces métalliques est identique, sauf cas contraire.

Nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique, en régime continu et en système diffusionnel naturel. Le tableau 15 résume les conditions opératoires pour tous les électrolytes.

pH	1,15 ± 0.03
Conductivité	127 ± 5 mS cm ⁻¹
Température de travail	25°C ± 1°C – solution aérée

Tableau 15 : Conditions opératoires utilisées pour chaque électrolyte étudié

Les compositions utilisées pour les bains sont résumées dans les tableaux : 3 (pour le dépôt de Cu), 4 (pour le dépôt de Sn), 5 (pour le dépôt de Cu-Sn) et 6 (pour le dépôt de nickel). La formulation du bain de nickel a été effectuée sur la même base que celui de cuivre-étain pour pouvoir comparer les propriétés anti-corrosion et surtout l'effet des additifs. Dans un souci de reproductibilité, chaque bain sera formulé en ajoutant les espèces dans l'ordre figurant dans chacun des tableaux 16, 17, 18 et 19.

Composition	Concentration	Fonction
H ₂ SO ₄	0,6 mol/L	Electrolyte support
Na ₂ SO ₄	0,5 mol/L	Electrolyte support
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,04 mol/L	Cations métalliques
Additif (quand il est ajouté)	0,1 à 5 g/L	Additif

Tableau 16 : Electrolyte utilisé pour le dépôt du cuivre

Composition	Concentration	Fonction
H ₂ SO ₄	0,6 mol/L	Electrolyte support
Na ₂ SO ₄	0,5 mol/L	Electrolyte support
SnSO ₄	0,04 mol/L	Cations métalliques
Additif (quand il est ajouté)	0,1 à 5 g/L	Additif

Tableau 17 : Electrolyte utilisé pour le dépôt d'étain

Composition	Concentrations	Fonction
H ₂ SO ₄	0,6 mol/L	Electrolyte support
Na ₂ SO ₄	0,5 mol/L	Electrolyte support
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,04 mol/L	Cations métalliques Cu ²⁺
SnSO ₄	0,04 mol/L	Cations métalliques Sn ²⁺
Additif (quand il est ajouté)	0,1 à 5 g/L	Additif

Tableau 18 : Electrolyte utilisé pour le dépôt de cuivre-étain (CuSn)

Composition	Concentrations	Fonction
H ₂ SO ₄	0,6 mol/L	Electrolyte support
Na ₂ SO ₄	0,5 mol/L	Electrolyte support
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,04 mol/L	Cations métalliques Cu ²⁺

Tableau 19 : Electrolyte utilisé pour le dépôt de nickel

1.3. Additifs étudiés

Les additifs choisis dans cette étude sont la gélatine, et les différents acides aminés présents dans cette protéine (glycine, proline, hydroxyproline, acide glutamique). Ils ont été choisis car la gélatine présente un intérêt en tant qu'affineur de grains en traitements de surface [4, 8-10]. Les différents acides aminés sont les principaux constituants de la gélatine influençant sur les revêtements électrolytiques [11-12].

1.3.1. La gélatine

Dans un premier temps, une attention est apportée à la gélatine. La gélatine a été choisie pour améliorer la stabilité du bain d'électrolyse en présence d'étain. De plus, cet additif présente de nombreux avantages : c'est une protéine, de faible coût, et favorable à l'environnement. Cependant, la gélatine reste une molécule complexe, composée de nombreux acides aminés. La gélatine ayant une pureté de $\geq 98\%$ a été fournie par Sigma Aldrich sous forme de poudre de couleur beige clair.

Dans le cadre de ce travail, différentes concentrations en gélatine, comprise entre 0,5 et 10 g/L ont été testées. Une grande partie des expériences a été réalisée en solution contenant 1 g/L de protéine à une température de 25 °C. La solution n'est donc pas sous forme de gel, et la gélatine n'est pas totalement soluble.

1.3.2. Les acides aminés

Afin de déterminer le mode d'action de la gélatine, 4 acides aminés composant principalement la gélatine ont aussi été sélectionnés ; cela permettra de détecter si le mode d'action est spécifique à un acide aminé ou au mélange. Ces quatre acides aminés sont la glycine, l'acide glutamique, l'hydroxyproline et la proline.

Dans le cadre de cette étude, les concentrations étudiées sont similaires à celles de gélatine. La glycine, conditionnée par Sigma Aldrich, a une pureté de 99%. Les trois autres acides aminés étudiés, l'acide glutamique, l'hydroxyproline et la proline, sont conditionnés par Acros Organics. L'acide glutamique utilisée est le L(+) acide glutamique avec une pureté de 99%, avec une masse moléculaire de 147,13 g/mol. La proline utilisée a aussi le groupement L(+) et une pureté de 99%. Quant à l'hydroxyproline, le produit chimique utilisé est le trans-4-hydroxy-(L)-proline avec une pureté de 99%.

II. Cellule électrochimique à trois électrodes

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule électrochimique classique en verre de 100 mL à trois électrodes. Elle est sous forme d'un cylindre avec la présence d'un support pour maintenir une distance constante entre les différentes électrodes quelle que soit la méthode électrochimique utilisée. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

II.1. Principe de fonctionnement

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 36. La cellule électrochimique fait appel à un montage à trois électrodes, contenant l'électrolyte étudié, dans laquelle sont plongées

l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (Ref) et la contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire. Le dispositif est piloté par un potentiostat PGZ 301 de marque VoltaLab, ce dernier étant contrôlé par un ordinateur grâce au logiciel VoltaMaster 4.

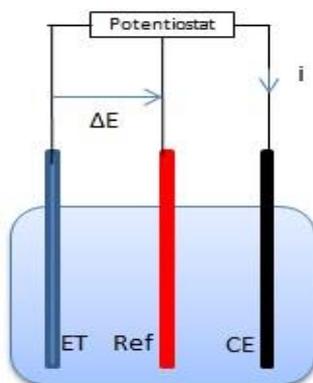


Figure 36 : Schéma de la cellule électrochimique reliée au potentiostat couplé lui-même à l'ordinateur

II.2. Electrode de travail

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface de l'électrode de travail, c'est pourquoi il est nécessaire de connaître la nature chimique et l'état de surface de cette électrode.

Lors des analyses électrochimiques, les différents substrats, sous forme de pastilles de diamètre 10 mm, sont insérées dans le porte-échantillon relié à l'électrode tournante (figure 37). L'utilisation d'une électrode tournante permet d'obtenir une bonne reproductibilité de l'épaisseur de la couche de diffusion, contrôlée par la vitesse de rotation. Dans certains cas, ce paramètre sera étudié et précisé lorsqu'il interviendra. L'électrode est munie d'un porte-échantillon, son asservissement en rotation est assuré par une unité de pilotage Radiometer Analytical, la plage d'utilisation va de 0 à 5000 tr.min⁻¹.

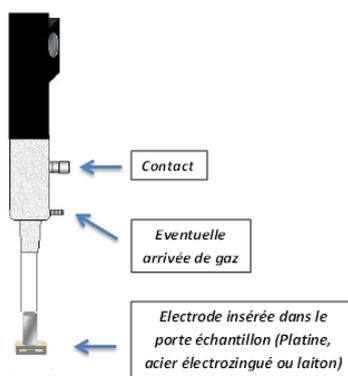
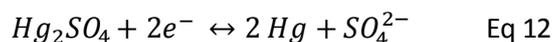


Figure 37 : Illustration de l'électrode tournante avec la présence du porte-échantillon

Pour éviter toute confusion, la nature du substrat sera reprécisée avant toute présentation des résultats et toutes discussions.

II.3. Electrodes de référence et auxiliaire

Les électrolytes utilisés contiennent des ions sulfates, le choix de l'électrode de référence s'est donc porté sur une électrode au sulfate mercurieux (MSE) constituée de mercure, de sulfate mercurieux et de sulfate de potassium : $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{K}_2\text{SO}_4$. L'équilibre électrochimique à l'électrode est le suivant :



Son potentiel standard est de $E_0 = 0,651 \text{ V} / \text{ENH}$ à 25°C . Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à cette électrode de référence, et seules leurs valeurs seront mentionnées. L'électrode de référence est protégée par une allonge dont la teneur en sulfate est identique à celle du milieu d'étude, ce qui permet d'éviter un transfert des ions sulfates de l'électrode à la solution réactionnelle.

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail. Lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces engendrant des réactions parasites. Dans notre cas, un disque de platine est utilisé du fait de sa propriété inattaquable. A l'interface de cette électrode siège les réactions d'oxydation mises en jeu, correspondant aux espèces réduites de la solution (SO_4^{2-} , H_2O). L'électrode auxiliaire assure le passage de courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail, c'est pourquoi elle est généralement de plus grande taille facilitant le transport de courant dans le circuit.

III. Techniques électrochimiques

Dans cette étude, le suivi du potentiel libre, la voltamétrie à balayage linéaire en potentiel et la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisées. Les conditions opératoires sont précisées pour chaque méthode.

III.1. Potentiel libre

Le potentiel libre est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce potentiel dépend de la composition de l'électrolyte ainsi que de la nature de l'électrode de travail. C'est pourquoi, l'analyse du potentiel libre permet d'évaluer la présence d'interactions à l'interface électrolyte/substrat. De ce fait, dans notre étude, cette méthode va permettre de définir si la présence d'additifs dans l'électrolyte modifie les interactions entre les espèces en solution et la surface de l'électrode de travail.

III.2. Voltampérométrie cyclique

L'analyse voltampérométrique (ou voltamétrie) consiste en un balayage en potentiels $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant. Cette technique consiste à enregistrer la réponse en courant de l'électrode permettant d'étudier le comportement des différents systèmes électrochimiques et d'identifier les processus se déroulant à l'interface électrolyte/substrat.

Dans le cas de la voltamétrie cyclique, en vue d'analyser un système d'électrodépôt, le balayage est d'abord effectué à partir du potentiel de repos noté E_0 (potentiel libre ou potentiel de circuit ouvert) vers les potentiels négatifs (réduction) puis vers les potentiels positifs (oxydation de ce qui a été réduit précédemment). L'allure des voltamogrammes cycliques, donnée par la figure 38, illustre le processus des réactions électrochimiques qui s'effectue à la surface de l'électrode de travail dans le domaine de tension étudié. La caractéristique $I=f(E)$ allée est différente de la caractéristique retour, puisque la couche de diffusion a été modifiée dans sa composition. Le domaine de tension dans lequel le solvant utilisé ne subit aucune réaction électrochimique est appelé le domaine d'électroactivité.

Les conditions opératoires utilisées lors de cette technique sont :

- ✓ Vitesse de balayage : 10 mV/s pour les substrats de platine et 1 mV/s pour les autres substrats (acier et laiton)
- ✓ Sans convection : électrode de travail immobile et électrolyte non agitée
- ✓ Volume de travail : 30 mL
- ✓ Distances électrodes respectées et reproductibles

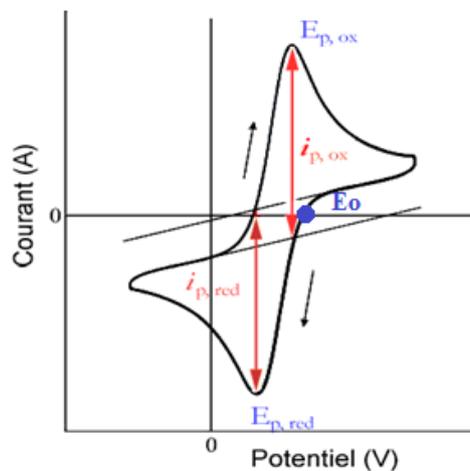


Figure 38 : Allure d'un voltampérogramme cyclique présentant les données caractéristiques

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltampérométrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution. Dans notre cas, le régime utilisé est la diffusion naturelle pure, en l'absence de toute convection (électrode de travail et solution immobiles).

L'intérêt de ces deux techniques réside dans le fait que le contrôle du potentiel appliqué à l'électrode de travail permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui a lieu à la surface du substrat. La réponse en courant traduit quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique.

III.3. Microbalance à quartz couplée à l'électrochimie

Lors de la réalisation d'un revêtement électrolytique sur un substrat, d'infimes pertes (oxydation du métal) et/ou prises de masse (accumulation de produits ou adsorption de molécules) s'effectue au niveau de la surface active de l'électrode de travail. Ces changements peuvent être détectés par un outil prometteur: la microbalance à quartz couplée à l'électrochimie dans notre cas, EQCM – Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) [13]

Le principe de la microbalance à cristal de quartz (figure 39) repose sur la mesure de la variation de la fréquence d'un cristal de quartz due à la présence d'une variation de masse déposée sur la surface [14]. Cette technique est très sensible et permet de déterminer, in situ et en phase liquide, la quantité de masse déposée à la surface du cristal. Comme les macromolécules (protéines, polymères, ...) déposées sur une surface ne constituent pas une fine couche rigide, leur comportement visco-élastique induit une perte d'énergie de vibration par dissipation. L'acquisition des données à différentes harmoniques permet de déterminer les propriétés visco-élastiques des couches déposées, et de calculer, à partir d'un modèle, la masse déposée à la surface du quartz.

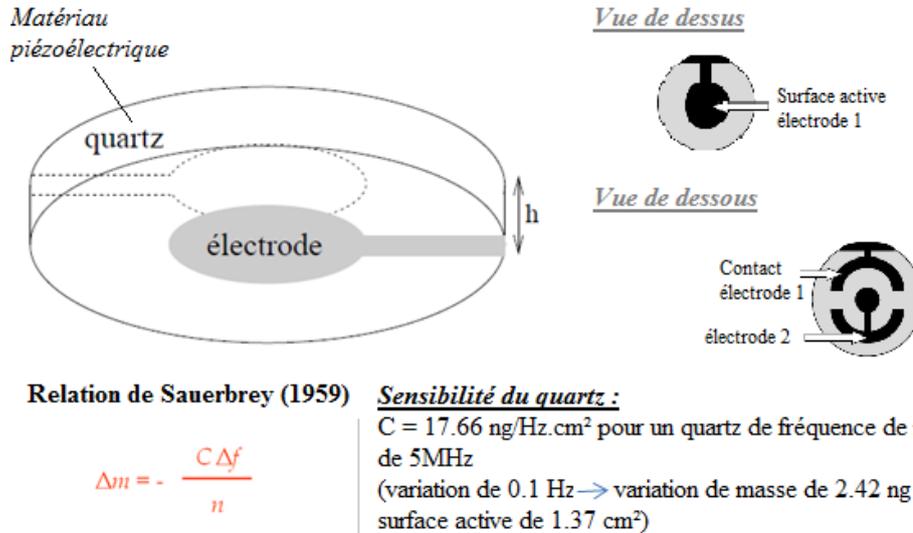


Figure 39 : Schéma représentant le cristal de quartz

Sauerbrey a démontré en 1959 une relation linéaire entre la variation de masse à la surface du transducteur et la variation de fréquence de résonance [15]. Basée sur certaines hypothèses (notamment sur le fait que la masse ajoutée est uniformément répartie), cette équation, décrite ci-dessous, a été calculée pour un quartz décrivant la réponse en fréquence:

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2 \Delta m}{A (\rho_Q \mu_Q)^{1/2}} \quad \text{Eq 13}$$

Avec : f_0 , fréquence de résonance du quartz (Hz) ;

Δm , variation de masse (g) ;

A, surface active résonante (cm²) ;

μ_Q , coefficient de vibration du quartz ($\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{11}$ dyne/cm²)

ρ_Q , densité du quartz ($\rho_Q = 2,648$ g/cm³)

Cette technique est couplée avec des techniques électrochimiques afin d'obtenir les informations suivantes :

- Masse de métal déposé sur le cristal
- Influence des additifs dans le processus d'électrodéposition
- Cinétique d'adsorption ou de désorption des molécules



Figure 40 : Représentation de la microbalance à quartz utilisée

La cellule électrochimique est représentée sur la figure 40. Cette cellule est reliée à un potentiostat (données électrochimiques) et couplé à un compteur de fréquence piloté par un ordinateur. Le modèle utilisé est QSENSE1 (QEM 401- F1110). Le cristal de quartz est recouvert d'une couche de platine afin que cette technique soit complémentaire aux autres méthodes ; l'électrode de référence est une électrode d'argent, et la contre-électrode correspond à une feuille de platine. Les conditions expérimentales sont identiques à celles établies lors de l'étude électrochimique.

IV. Elaboration des revêtements

La chronoampérométrie a été utilisée pour élaborer les revêtements électrolytiques de quelques micromètres d'épaisseur et observer la variation de différents paramètres comme l'ajout d'un additif sur l'aspect microscopique des revêtements obtenus. Elle consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du courant en fonction de ce temps t . En imposant un potentiel, cela permet la formation d'un revêtement beaucoup plus uniforme sans que le dégagement de dihydrogène n'intervienne dans le processus.

La figure 41 représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt à un potentiel fixe pendant un temps t . Trois zones se distinguent :

- Région (I) : elle correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- Région (II) : représentant la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, *temps d'induction* [16].
- Région (III) : cette zone correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution (équation de Cottrell) [17-18].

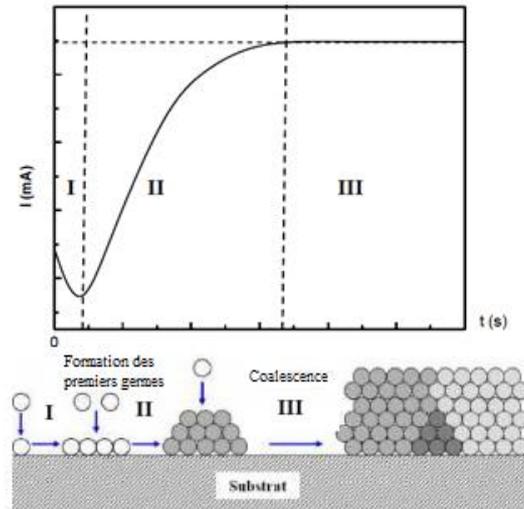


Figure 41 : Processus de germination et coalescence d'un revêtement durant une chronoampérométrie [19]

V. Techniques de caractérisation de surface

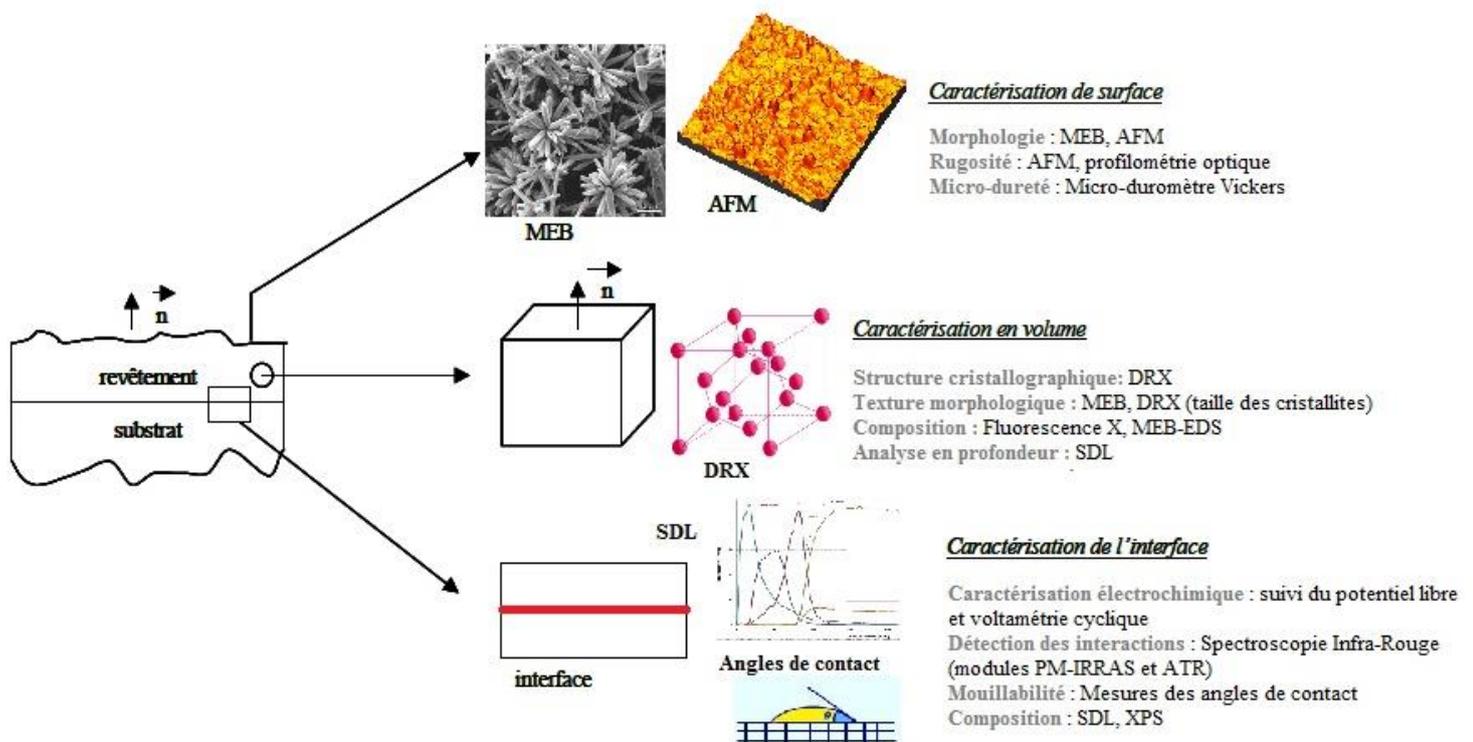


Figure 42 : Techniques de caractérisation de surface utilisées pendant les travaux de thèse

Il est important de caractériser nos échantillons pour étudier les hétérogénéités à différentes échelles et déterminer les caractéristiques structurales et texturales de nos revêtements. Trois aspects ne doivent pas être négligés : la surface, le revêtement en profondeur et l'interface

revêtement/substrat. Un descriptif général de la démarche de caractérisation utilisée est montré sur la figure 42.

Certains principes de ces techniques sont détaillés en annexe III.

V.1. Méthodes microscopiques

V.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le type d'appareil utilisé pour notre étude est un MEB de marque Environmental FEI QUANTA 450 W. Le microscope électronique fonctionne sous une tension d'accélération de 15kV en mode haut vide (vide total de 1×10^{-6} mBar) et présente une résolution de 3 nm. L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu ($1 \mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode permet d'obtenir des informations sur la composition chimique des différents échantillons analysés.

Le principe du MEB est décrit en annexe III.

V.1.2. La profilométrie optique

La topographie d'une surface peut être observée par la profilométrie optique qui est une microscopie confocale/interférométrie, basée sur la réflexion d'un signal lumineux sur une surface. Cette topographie peut être analysée sur quelques dizaines de μm^2 à quelques mm^2 , avec une résolution latérale optique. La microscopie confocale permet d'imager tous types d'échantillons (plats ou très rugueux) tandis que l'interférométrie permet sur des échantillons moins perturbés d'atteindre des résolutions verticales sub-nanométriques. La sonde utilisée est un capteur optique (lumière blanche, dans la majorité des cas) utilisant le principe optique de l'aberration chromatique, qui focalise en chaque point de mesure la longueur d'onde du spectre sur une dynamique verticale. L'utilisation de la sonde nécessite toutefois que la surface de l'échantillon analysé ait un pouvoir réfléchissant suffisant. Cette technique permet d'avoir des images 2D, 3D et des profils de revêtements (informations sur l'homogénéité des échantillons ainsi que sur leur rugosité).

Le profilomètre utilisé est de marque VEECO Dektak 150 et les profils ont été traités via le modèle Hills and Valloys. Lors de la réalisation des différentes analyses, voici les caractéristiques utilisées :

- Taille de la pointe : $12,5 \mu\text{m}$
- Longueur d'analyse : $7\,000 \mu\text{m}$
- Durée d'analyse : 240 secondes

- Résolution : 0,097 $\mu\text{m}/\text{ech}$
- Force appliquée : 3,00 mg

V.2. Analyses de surface

V.2.1. Méthodes spectroscopiques

V.2.1.1. Spectroscopie InfraRouge avec Modulation de polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cependant, dans le cas de couches ultraminces inférieures à 50 nm d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Une méthode de réflectivité différentielle basée sur la modulation rapide de la polarisation de l'onde électromagnétique qui privilégie les absorptions de surface est alors utilisée: la Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) [20]. Ce module permet de combiner les trois techniques suivantes [21]:

- la réflectivité en lumière polarisée et sous incidence quasi-rasante (IRRAS) ;
- la modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations linéaires p (dans le plan d'incidence) et s (normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photoélastique : cela consiste en une variation de la polarisation alternativement parallèlement (s) et perpendiculairement (p) à la surface. Cette modulation permet d'éliminer les perturbations liées à l'absorption atmosphérique et notamment celle de l'eau et du dioxyde de carbone.
- le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée, afin d'obtenir les signaux $(R_p - R_s)$ et $(R_p + R_s)$, puis le signal de réflectivité différentielle normalisé :

$$\frac{(R_p - R_s)}{(R_p + R_s)} \quad \text{Eq 14}$$

La spectroscopie IRTF par modulation de polarisation est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des surfaces, interfaces et films ultraminces. Elle apporte à la spectroscopie infrarouge la sensibilité qui lui faisait jusqu'alors défaut pour l'analyse et l'étude de systèmes moléculaires de très faible épaisseur tels que les monocouches et les absorbats.

Le dispositif expérimental de la technique PM-IRRAS est constitué d'un spectromètre Infrarouge Vertex 70 Bruker du montage optique de modulation de polarisation implanté à l'extérieur du spectromètre PMA 50 (figure 43).

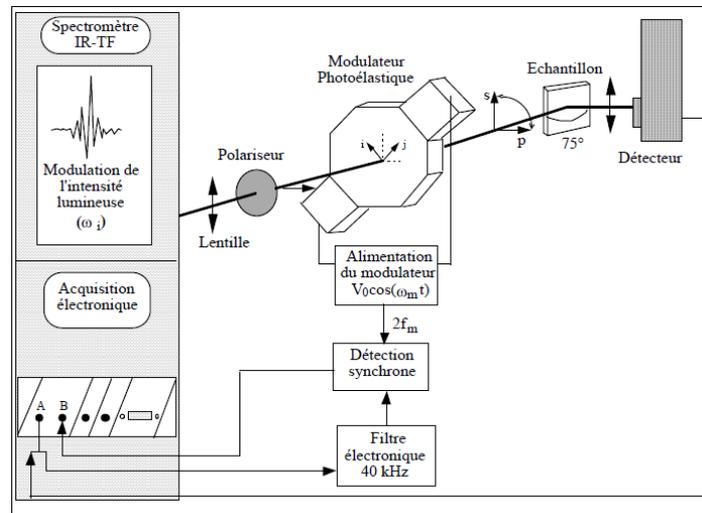


Figure 43 : Schéma du montage optique de la modulation de polarisation

Pour les expériences en modulation de polarisation, le faisceau est dévié vers l'extérieur du spectromètre par un miroir basculant, puis est rendu convergent par une lentille sur l'échantillon. Le faisceau est alors polarisé et passe à travers un modulateur photoélastique. L'application d'une tension sinusoïdale sur ce dispositif, permet de moduler la polarisation du faisceau à une fréquence fixe (50 kHz). Après réflexion sur l'échantillon sous une incidence quasi-rasante ($\sim 75^\circ$), le faisceau est focalisé sur la surface active d'un détecteur infrarouge cryogénique MCT-A refroidi à l'azote liquide (77K). Dans notre étude, différents angles d'incidence ont été étudiés (de 75° à 83°).

V.2.1.2. La spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Les profils en profondeur d'échantillons solides peuvent être effectués par la technique de spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) qui est une méthode érodant petit à petit l'échantillon et permettant d'analyser la matière qui aura été arrachée à celui-ci.

Cette méthode permet d'obtenir la répartition des éléments en fonction du temps d'érosion de l'échantillon ; des phénomènes présents à l'interface revêtement/substrat peuvent aussi être identifiés. La spectrométrie à décharge lumineuse s'est imposée comme une méthode de contrôle ou d'études pour l'analyse de surfaces d'échantillons revêtus ou ayant subi un traitement et pour l'analyse élémentaire de matériaux conducteurs ou non.

On peut décomposer la SDL en deux parties : La chambre à plasma et le spectromètre.

Dans une atmosphère d'argon sous faible pression, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon polarisé négativement. Les ions argons créés sont accélérés et bombardent la surface de l'échantillon : il y a érosion par pulvérisation ionique. Les atomes éjectés sont excités par collision avec les ions ou les électrons du plasma (figure 44).

Lors de leur retour à l'état fondamental, ces atomes excités émettent des photons de longue ur d'onde caractéristique. Des photomultiplicateurs vont détecter ces rayonnements. Les signaux sont traités afin d'obtenir la répartition des éléments en fonction de la durée d'érosion.

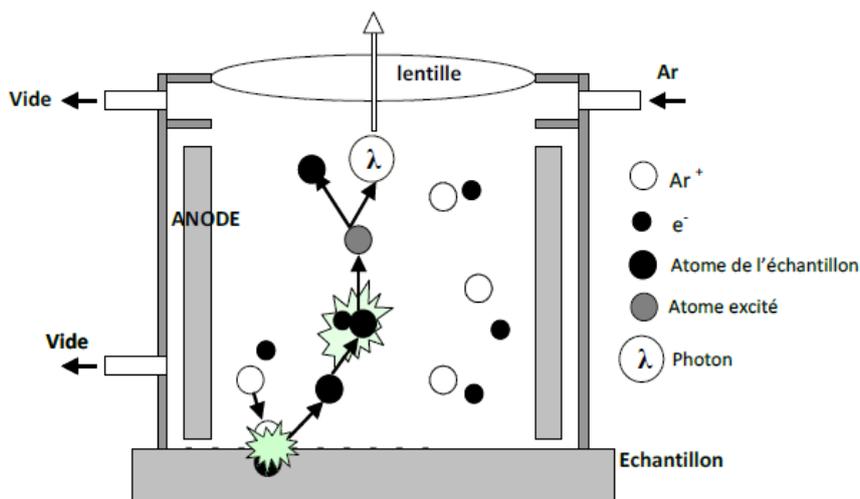


Figure 44 : Principe de la spectrométrie à décharge lumineuse

Cette technique possède des atouts majeurs :

- ✓ une mise en œuvre simple (vide primaire)
- ✓ une préparation des échantillons réduite
- ✓ une résolution en profondeur satisfaisante jusqu'à $150\ \mu m$
- ✓ une durée d'analyse courte sur des échantillons conducteurs et isolants

Elle possède aussi quelques contraintes :

- ✓ géométrie plane des échantillons sur les deux faces
- ✓ Pièces de $1*1\ cm^2$ minimum
- ✓ Analyse destructive

Dans notre étude, le spectromètre à décharge lumineuse est utilisé en tant que technique qualitative, comparative entre différents échantillons. Pour qu'elle devienne quantitative, il faudrait faire correspondre le temps d'érosion à une épaisseur et l'intensité lumineuse à une concentration. Un étalonnage est alors indispensable. L'appareil utilisé est le GD Profiler, HORIBA, Jobin Yvon.

V.2.1.3. La spectroscopie de photons (XPS)

Cette technique spectroscopique est bien connue et très largement utilisée dans le domaine de l'étude des surfaces. Elle permet une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'une surface.

Les principaux éléments d'un spectromètre de photoélectrons sont une source de rayons X, un analyseur permettant la mesure de l'énergie cinétique des électrons et un système de détection et de comptage (associé à une informatique d'acquisition). Les rayons X sont produits par bombardement d'une anode tournante d'aluminium par un flux d'électrons accélérés par une différence d'une dizaine de keV. Les photoélectrons émis sont recueillis par un analyseur qui détermine leur énergie cinétique.

Les spectres XPS ont été enregistrés avec le spectromètre Versaprobe 5000 (PHI) en utilisant un monochromateur de quartz dont l'énergie est de 1486,6 eV (raie K α de l'aluminium). Tous les spectres ont été calibrés en fonction de l'énergie de liaison des électrons du carbone C 1s réglée à 284,5 eV. Les signaux ont été décomposés en utilisant un modèle mathématique (Gaussien-Lorentzien).

V.2.1.4. La spectroscopie de Fluorescence X (XRF)

C'est l'une des techniques analytiques les plus utilisées pour les analyses d'éléments (identification et dosage) dans toutes sortes d'échantillons, qu'il s'agisse d'échantillons liquides, solides ou poudreux. La XRF combine, d'une part, une grande précision et une forte exactitude et, d'autre part, une préparation simple et rapide des échantillons pour en analyser les éléments allant du Béryllium (Be) à l'uranium (U).

L'appareil utilisé est de marque Fisher, de la gamme XDAL. Le logiciel relié à l'ordinateur est le logiciel WinFTM.

V.2.2. Analyse structurale : la technique de Diffraction de Rayons X

La Diffraction des Rayons X est une technique de base de la caractérisation des matériaux permettant de déterminer des phases micro et poly-cristallines. Cette méthode a permis de contrôler de façon systématique la nature des phases en présence dans chaque revêtement et de déterminer les paramètres structuraux.

Les propriétés des matériaux (des solides entre autres) sont définies par l'arrangement atomique, la microstructure et la nature des liaisons chimiques. L'état cristallin est caractérisé dans l'espace d'un motif atomique par une répartition ordonnée constituant des plans parallèles et équidistants (plans

réticulaires $\{h,k,l\}$ illustrés sur les figures 45 et 46. Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,015 nm - 1,5 nm et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X, et selon la loi de Bragg, détaillée dans l'annexe III.

Il est donc nécessaire d'utiliser des rayonnements qui ont une longueur d'onde voisine ou inférieure à la distance inter-atomique pour voir les atomes. C'est le cas des rayons X, des faisceaux d'électrons accélérés ou encore des neutrons thermiques.

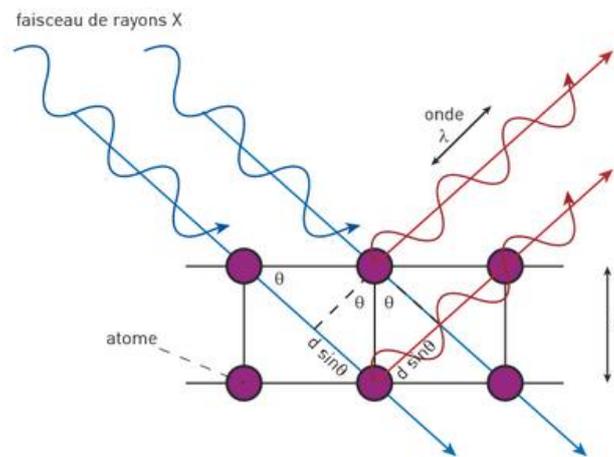


Figure 45 : Schéma de diffraction des rayons X, avec θ l'angle de Bragg

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions, précisée dans l'annexe III. Les ondes issues des différents atomes interfèrent, et permettent d'obtenir des informations caractéristiques de la structure du cristal (figure 46).

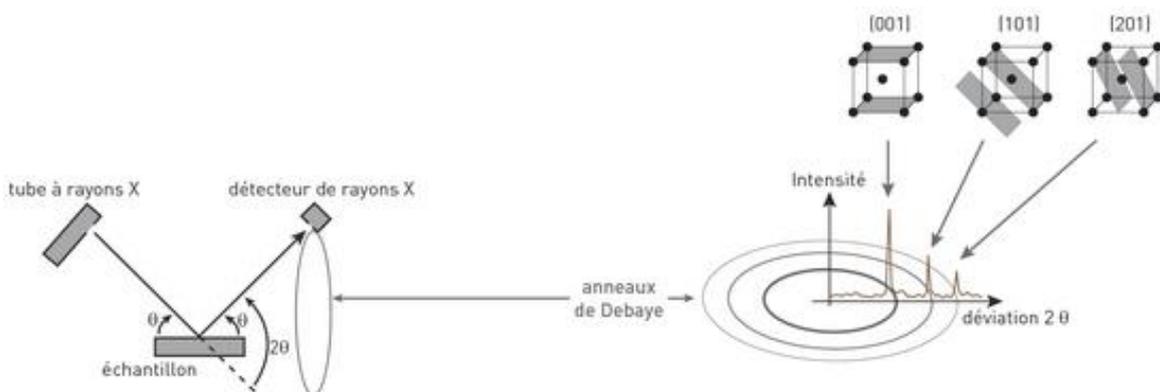


Figure 46 : Principe général de la diffraction des rayons X

Les caractéristiques de l'appareil utilisé sont : D8 Advance, Bruker, utilisée sous la configuration : Bragg-Brentano et les conditions expérimentales sont :

- ✓ Angles 2θ : 30° à 60°
- ✓ Vitesse d'acquisition : 0,5 /pas

- ✓ Incrément : 0,02°

V.3. Mouillabilité

Le phénomène de mouillabilité permet d'étudier l'interface solide-liquide qui joue un rôle essentiel dans différents domaines comme l'adhésion, la lubrification ou même les gammes de préparation de surface.

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide (ici, l'eau déminéralisée) à s'étaler sur une surface (substrat étudié) par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

L'angle de raccordement entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide est appelé angle de contact θ ; cet angle est fonction des énergies superficielles et interfaciales des phases en présence, visible sur la figure 47.

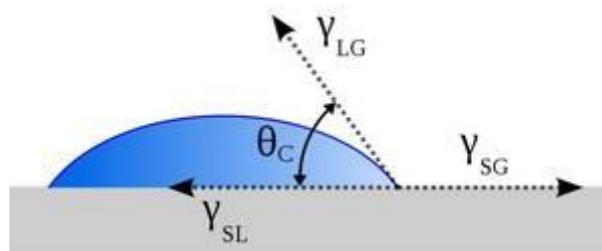


Figure 47 : Modèle de Young

L'équilibre du système est donné par la relation de Young :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c \quad \text{Eq 15}$$

Avec : La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}

La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SG}

La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LG}

Cet angle θ donne des indications sur la mouillabilité de la surface et permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Comme nous pouvons le voir sur la figure 48, lorsque l'angle de contact $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille la surface (hydrophile) et lorsque cet angle est supérieur à 90° , la mouillabilité est faible (hydrophobe).



Figure 48 : Schématisation de la mouillabilité d'un liquide sur une surface solide.

La mesure de l'angle de contact se fait à l'aide de l'appareil GBX-Instrumentation Scientifique piloté par ordinateur grâce au logiciel DIGIDROP (figure 49).

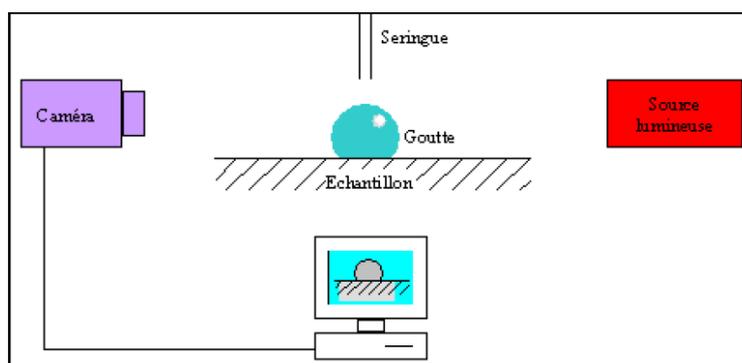


Figure 49 : Principe de fonctionnement des mesures d'angle de contact

VI. Conclusion

Ce chapitre résume les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'étude électrochimique des différents systèmes et pour caractériser les revêtements élaborés. Ces analyses vont aussi permettre d'étudier le comportement des additifs organiques lors de l'électrodéposition des alliages. Les choix des paramètres expérimentaux sont l'objet d'études préalables ou issues de l'étude bibliographique.

Références

- [1] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The stability of an acidictin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5280-5286.
- [2] E.P. Barnabo, G.M. De Oliveira, M.F. De Carvalho, I.A. Carlos, Copper-tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added, *Surface and Coatings Technology* (2013).
- [3] R. Juskenas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Stalnionis, A. Survila, XRD studies of the phase composition of the electrodeposited copper-rich CuSn alloys, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 928-935.
- [4] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatine as additive, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 393-400.
- [5] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, et al. , Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1529-1536.
- [6] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, et al. , Adsorption of thiourea of polycrystalline platinum : influence on electrodeposition of copper, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 3108-3117.
- [7] M. Maixent, L. Ricq, P. Berçot, Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive, *Surface and Coatings Technology* (2008).
- [8] Y.-D. Tsai, C.-H. Lien, C.-C. Hu, Effect of polyethylene glycol and gelatin on the crystal size, morphology and Sn²⁺-sensing ability of bismuth deposits, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7615-7621
- [9] M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flox and gelatin additive, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2953-2959.
- [10] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M Sabri, Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-bi low temperature Pb-free solder, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 265-273.
- [11] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645 (2010) 94-102.
- [12] O. Ergeneman, K.M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicier, et al. , Morphology, structure and magnetic properties of cobalt-nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1399-1408.
- [13] J.-M. Friedt, Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux, MEC, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgique
- [14] M.D. Ward, Principles and applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. In : Israel Rubinstein, (Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry) Physical electrochemistry : principles, methods, and applications. New-York , USA : M. Dekker (1995) 293-338.
- [15] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155 (1959), 206

- [16] G. Millazzo, « Electrochimie », T2, Ed. Dunod, Paris (1969)
- [17] G. Millazzo, « Electrochimie », T2, Ed. Dunod, Paris (1969)
- [18] M. Fouletier, J. B. Mathieu and P. Noual, « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie », Pluralis, (1980) 71
- [19] S. Amokrane et J. P. Badiali, Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal solution interface, N° 22, Plenum press (1992) 1-91
- [20] T. Buffeteau, B. Desbat, J.M. Turlet, Applied Spectroscopy, 45, 3, 380 (1991)
- [21] J.R. Ferraro, L.J. Basile, in "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Vol. 3, Chap. 3, p. 83, L. A. Nafie and D. W. Vidrine Eds., Academic Press, New-York (1982)

PARTIE II



Résultats Expérimentaux



PARTIE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre 1 : Mécanismes d'électrodéposition des alliages Cu-Sn en présence d'additif

- I. Formulation de l'électrolyte
 - I.1. La stabilité de l'électrolyte
 - I.2. La présence d'un sel support
 - I.3. Les propriétés de la gélatine
- II. Etude électrochimique des systèmes partiels élémentaires
 - II.1. Electrolyte support : Détermination des paramètres expérimentaux
 - II.1.1. Influence de la vitesse de balayage
 - II.1.2. Influence de la présence de la gélatine
 - II.2. Etude du comportement Cu(II)
 - II.2.1. Etude du potentiel libre
 - II.2.2. Voltamétrie cyclique
 - II.2.3. Influence de la concentration en gélatine
 - II.2.4. Microbalance à quartz couplée à l'électrochimie
 - II.2.5. Dépôt
 - II.2.6. Conclusion
 - II.3. Etude du comportement Sn(II)
 - II.3.1. Etude du potentiel libre
 - II.3.2. Courbes de polarisation cathodique
 - II.3.3. Influence de la concentration en gélatine
 - II.3.4. Dépôt
 - II.3.5. Conclusion
- III. Etude électrochimique du système binaire Cu-Sn
 - III.1. Etude du potentiel libre
 - III.2. Alliages Cuivre-Etain sans additifs
 - III.3. Influence de la gélatine
 - III.4. Influence de la glycine
 - III.5. Influence des autres acides aminés
- IV. Etude chronologique à différents potentiels de déposition
 - IV.1. Influence du potentiel sur la composition chimique par Fluorescence X
 - IV.2. Etude structurale par analyses DRX
- V. Conclusion

Chapitre 2 : Etude du phénomène d'adsorption de la gélatine sur un substrat polycristallin de platine

- I. Interactions électrolyte/substrat
 - I.1. Rappels
 - I.2. Techniques mettant en évidence le phénomène d'adsorption
 - I.3. La complexation : un phénomène minoritaire
- II. Etude électrochimique
 - II.1. Protocole opératoire
 - II.2. Etude du potentiel libre
 - II.2.1. Rappels des résultats en présence de gélatine dans l'électrolyte
 - II.2.2. Adsorption au préalable de la gélatine sur le substrat
 - II.3. Courbes de polarisation
 - II.3.1. Electrolyte contenant les ions cuivriques
 - II.3.2. Electrolyte contenant les ions stanneux
 - II.3.3. Electrolyte contenant les ions cuivriques et les ions stanneux
 - II.3.4. Conclusion
- III. Caractérisation de l'adsorption de la gélatine sur le substrat de platine
 - III.1. Effet sur le comportement de l'interface liquide/solide
 - III.1.1. Mesures d'angles de contact
 - III.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge module PM-IRRAS
 - III.2. Modification de l'interface par analyses des spectres XPS
 - III.2.1. Spectre général
 - III.2.2. Spectres à haute résolution
- IV. Mode d'action de la gélatine
- V. Conclusion

Chapitre 3 : Influence des additifs sur les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CuSn

- I. Electrodeposition de CuSn sur substrat de platine
 - I.1. Protocole opératoire
 - I.2. Caractérisations structurales et morphologiques
 - I.2.1. Aspect visuel
 - I.2.2. Morphologie
 - I.2.3. Composition des alliages
 - I.2.4. Analyses DRX
 - I.2.5. SDL sur platine
 - I.3. Propriétés anti-corrosion des alliages CuSn
 - I.4. Conclusion
- II. Vers une application industrielle : substrats de laiton et d'acier
 - II.1. Protocole opératoire
 - II.2. Etude électrochimique
 - II.2.1. Substrat en acier

- II.2.2. Substrat de laiton
- II.3. Caractérisation morphologique des alliages CuSn
- II.4. Structure des alliages CuSn
 - II.4.1. Substrat en acier
 - II.4.2. Substrat de laiton
- II.5. Rugosité des alliages
 - II.5.1. Substrat en acier
 - II.5.2. Substrat de laiton
- II.6. Conclusion
- III. Conclusion

Chapitre 1: Mécanismes d'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain en présence d'additif

L'objet de ce chapitre est d'étudier les réactions électrochimiques des ions cuivriques, des ions stanneux et de la combinaison de ces deux espèces en présence d'additifs organiques (la gélatine et ses acides aminés). Il s'agit via une approche électrochimique (potentiel libre, voltamétrie cyclique, polarisation cathodique, chronoampérométrie) couplés à des techniques de caractérisation de proposer des mécanismes d'électrodéposition des alliages Cu-Sn.

Une étude préliminaire porte sur la formulation et les choix qui ont été effectués pour les paramètres du procédé (chauffage, séchage). Ensuite, les techniques électrochimiques ont permis de définir les conditions optimales d'élaboration de l'alliage Cu-Sn et d'émettre des hypothèses sur le mécanisme d'élaboration de ces alliages en présence de gélatine.

I. Formulation de l'électrolyte

Cela vise à sélectionner les conditions opératoires les plus pertinentes pour la suite de l'étude, et différents paramètres sont étudiés comme la nature du sel support, la concentration en espèces électroactives, la concentration en additif, ...

Dans le chapitre 4 (Dispositifs expérimentaux et méthodes) de la partie I, le protocole opératoire pour formuler le bain a été indiqué. Les différents résultats présentés ici permettent de justifier le choix effectué. A partir de la concentration des espèces électroactives en solution, les valeurs des potentiels thermodynamiques nécessaires pour l'étude sont calculés et reportés dans le tableau 20.

Couple	Potentiel standard E_0 (V/ESH)	Concentration (mol/L)	E_{th} (V/MSE)
Cu^{2+}/Cu $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	0,34	$[\text{Cu}^{2+}] = 0,04 \text{ M}$	-0,361
Sn^{2+}/Sn $\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0,136	$[\text{Sn}^{2+}] = 0,04 \text{ M}$	-0,665

Tableau 20 : Potentiels thermodynamiques obtenus par la loi de Nernst en milieu sulfate

I.1. La stabilité de l'électrolyte

Pour étudier la stabilité de l'électrolyte, en présence de Cu^{2+} et Sn^{2+} , une étude électrochimique est effectuée à deux temps : temps 0 (fraichement préparé) et temps 1 (1 jour après). Cela permet d'obtenir quelques informations sur la stabilité de l'électrolyte, évoquée dans le chapitre 2 Partie I.

Pour une solution contenant les deux espèces métalliques (Cu^{2+} et Sn^{2+}), l'évolution des courbes de voltamétrie cyclique en fonction du temps a été étudiée (figure 50). Aucune modification n'est observée pour le pic de réduction A (réduction de Cu^{2+}) ; cependant, au bout d'une journée, l'intensité du pic de réduction B (réduction de Sn^{2+}) est fortement diminuée. Les pics observés dans le domaine anodique traduisent l'oxydation des espèces déposées au préalable sur la surface de platine. Comme l'étude bibliographique [1-4] le montre, les ions stanneux $\text{Sn}(\text{II})$ sont à l'origine de cette modification. L'étude du diagramme potentiel-pH de l'étain (chapitre 2 partie I) montre l'instabilité en milieu acide des ions stanneux. Ce résultat est conforté par l'observation d'un trouble de la solution (figure 51) jusqu'à obtenir un précipité de couleur blanche dans le bécher au bout de 5 jours de préparation.

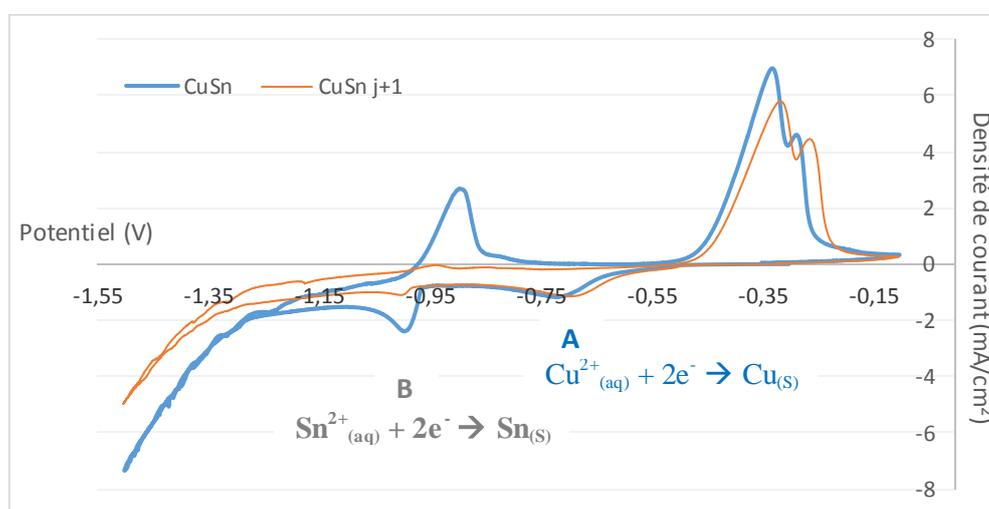


Figure 50 : Etude des courbes de voltamétrie cyclique d'une solution contenant l'électrolyte support et les espèces métalliques Cu^{2+} et Sn^{2+} sans additif en fonction du temps : fraîchement préparé (bleu) et à jour +1 (rouge), vitesse de balayage $v = 10\text{mV/s}$

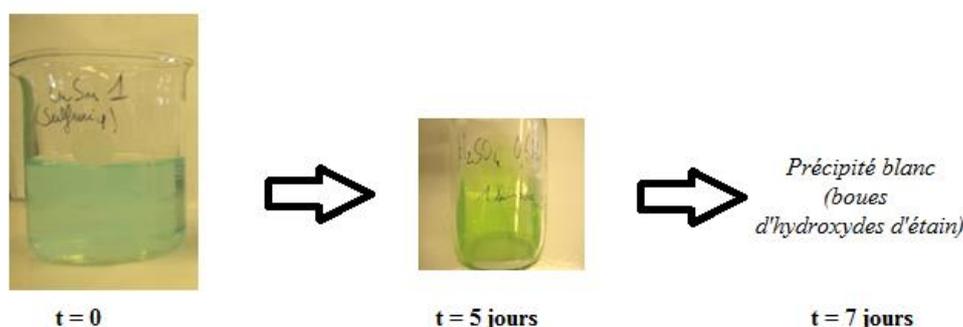


Figure 51 : Evolution de la stabilité de l'électrolyte Cuivre-Etain en fonction du temps

La conductivité ionique de l'électrolyte sans additif et le pH ont été mesurés et les résultats sont présentés sur la figure 52.

- La conductivité ionique de la solution sans additif est de 125 ± 20 mS/cm. La conductivité augmente légèrement avec le temps : ceci s'explique par l'oxydation de l'étain(II) en étain(IV). La conductivité est proportionnelle à la concentration selon la loi de Kohlrausch : la hausse de la concentration en étain (présence des ions stanniques) augmente effectivement la conductivité ionique de l'électrolyte. Cependant, la précipitation de ces ions intervient par la suite induisant une diminution de la conductivité à partir du 2^{ème} jour. La formation des boues d'hydroxydes d'étain entraîne une consommation des espèces conductrices qui ne vont plus participer à la conductivité du système, qui va diminuer par la suite.
- Le pH de la solution sans additif est de $1,1 \pm 0,1$. Une légère diminution du pH est constatée dès les premiers instants, due à la présence importante des protons $[H^+]$ dans l'électrolyte. Ensuite, leur quantité diminue légèrement, induisant une augmentation significative du pH à partir du 2^{ème} jour.

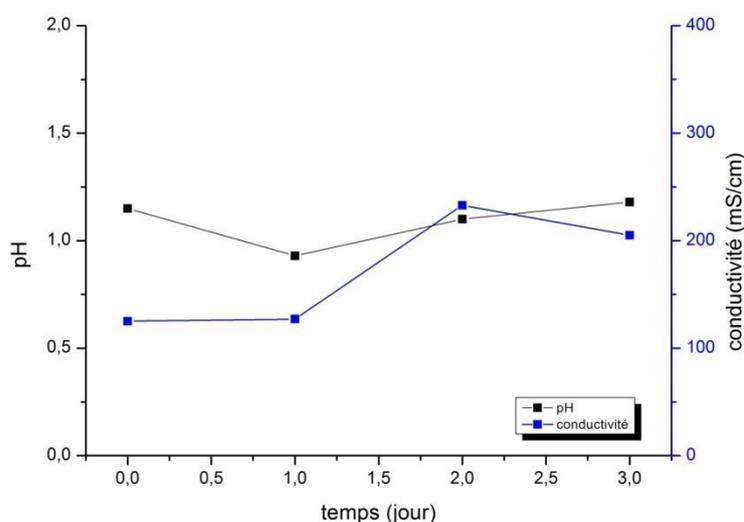


Figure 52 : Suivi du pH et de la conductivité d'une solution contenant Na_2SO_4 , H_2SO_4 et les ions métalliques Cu^{2+} et Sn^{2+} sans additifs au cours du temps

1.2. La présence d'un sel support

La présence d'un sel support est nécessaire pour diminuer au maximum la résistivité de la solution, afin d'assurer une conductivité de l'électrolyte suffisante pour l'obtention d'un dépôt. L'étude

bibliographique et les précédentes études menées au laboratoire nous ont conduits à utiliser des électrolytes à base de sulfate.

En milieu acide, l'étain (II) s'oxyde en étain (IV) entraînant la formation de boues par la suite. D'un point de vue industriel, cette étude n'est donc pas envisageable si la stabilité du bain est limitée. C'est pourquoi, pour palier à cette problématique, deux possibilités sont envisagées : l'ajout d'un antioxydant [5] ou complexant [6] ou la modification de la nature de l'électrolyte support (acide méthanesulfonique) [3-4]. L'acide méthanesulfonique est un électrolyte support présentant l'avantage de limiter l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV) [7-8].

Suite à des tests, il s'avère que les résultats obtenus sont différents de ceux décrits dans la bibliographie. Aucune amélioration de la stabilité de l'électrolyte n'a été constatée en milieu acide : acide méthanesulfonique (MSA). D'un point de vue des résultats électrochimique, la formation de complexes est absente, et en comparant avec l'acide sulfurique, aucune modification n'est visible, mis à part une surtension plus importante pour le dégagement de dihydrogène à un potentiel $E = -1,3$ V/MSE au lieu de $E = -1,1$ V/MSE (figure 53).

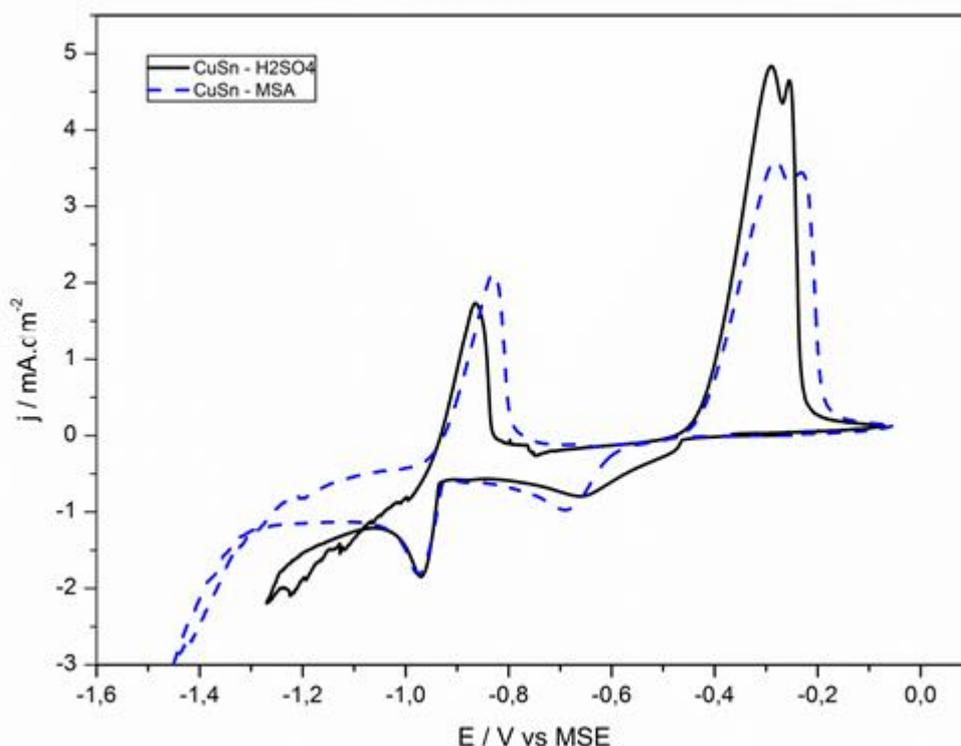


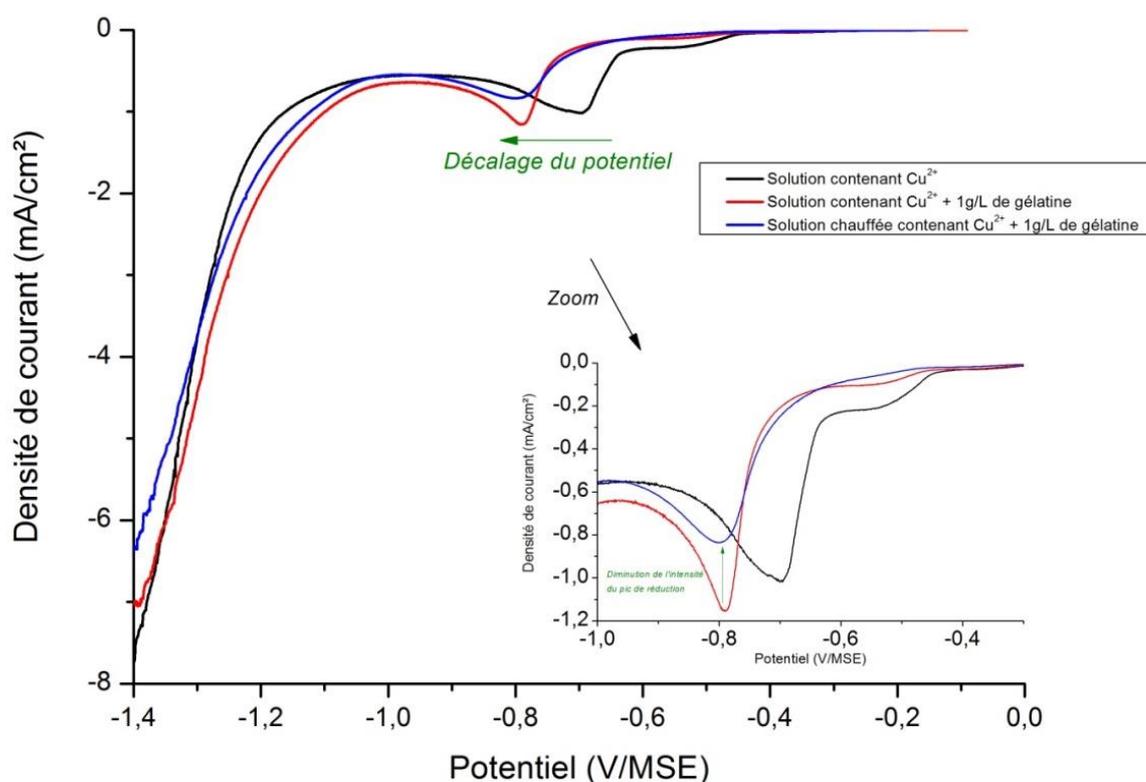
Figure 53 : Influence de la nature de l'électrolyte support sur les courbes de voltamétrie cyclique d'une solution contenant les deux espèces métalliques Cu^{2+} et Sn^{2+} sans additifs, vitesse de balayage $v = 10$ mV/s

En résumé, les électrolytes H_2SO_4 et MSA (acide méthanesulfonique), à pH acide, ne sont pas stables au-delà de quelques jours à cause de la formation de complexes d'hydroxyde d'étain (IV). Ce

précipité tend fortement à diminuer la concentration en ions Sn^{2+} . Ainsi, en utilisant un électrolyte datant de quelques jours, les dépôts auront une teneur importante en Cu et la teneur en Sn connaîtra une forte décroissance. C'est pourquoi, pour chaque manipulation par la suite, l'électrolyte sera réalisée à temps 0, soit fraîchement préparé, afin d'étudier les mécanismes dans des conditions expérimentales définies.

1.3. Les propriétés de la gélatine

La gélatine est dotée de nombreuses propriétés fonctionnelles [9-11], et plus particulièrement les propriétés de solubilité et de gélification. C'est pourquoi, le mode de préparation de la gélatine dans l'électrolyte est important à déterminer : un temps de contact de 24 heures entre la gélatine et la solution électrolytique est nécessaire pour solubiliser entièrement la gélatine à une température de 37°C (température de solubilisation de la gélatine de type A). Une étude électrochimique sur l'effet du chauffage est effectuée, pour comprendre l'influence de la solubilisation complète ou incomplète de la gélatine sur les phénomènes d'électrodéposition du cuivre. Les courbes de polarisation cathodique sont reportées sur la figure 54.



L'étude du chauffage est effectuée sur la réduction des ions cuivriques. Sans chauffage, un décalage du pic de réduction des ions Cu^{2+} est observé en présence de gélatine. Avec chauffage, la présence de gélatine modifie aussi le décalage du potentiel de réduction des ions cuivriques, correspondant à la même valeur que celle sans chauffage ($E = -0,8\text{V}/\text{MSE}$ lorsque l'intensité maximale du pic est obtenue). Et, une diminution de l'intensité du pic de réduction est visible. La diminution de l'intensité du pic pour une même concentration en additif peut indiquer la présence de formation de complexes plus importantes ou une inhibition de la réduction des ions cuivriques.

Suite à cette étude préliminaire, dans la suite des travaux, les solutions ne seront pas chauffées afin de ne pas accélérer le processus d'oxydation de l'étain (II) en étain (IV) et de ne pas dénaturer la protéine : l'électrolyte contient la gélatine sous forme de poudre. D'un point de vue industriel, ceci peut être plus économique.

La gélatine a été choisie pour améliorer la stabilité du bain d'électrolyse en présence d'étain. De plus, cet additif présente l'avantage d'être une protéine, composée de nombreux acides aminés [9-11]. Différents additifs sont choisis durant la suite de cette étude : les 4 acides aminés composant principalement la gélatine. Ces quatre acides aminés sont la glycine [12-16], l'acide glutamique, l'hydroxyproline et la proline. L'influence de ces différents acides aminés permet une première approche sur le mode d'action lié à un acide aminé spécifique ou à la gélatine (mélange).

II. Etude électrochimique des systèmes partiels élémentaires

Avant d'étudier l'influence des additifs sur l'alliage Cuivre-étain, il est nécessaire d'étudier par voie électrochimique les systèmes partiels élémentaires : Cu^{2+} seul et Sn^{2+} seul, et en présence d'additifs. Cette étude permettra de comprendre l'étude de l'électrodéposition de l'alliage Cuivre-étain en présence d'additifs organiques.

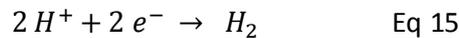
Des études électrochimiques sont effectuées sur des substrats de platine dans l'électrolyte support puis en présence d'une espèce électroactive métallique (Cu(II) , Sn(II)). Ceci permet d'obtenir des informations sur le comportement spécifique de chaque élément et d'en déduire quelques caractéristiques électrochimiques comme le potentiel de réduction. De plus, cela permet d'estimer l'importance de la réaction de production de dihydrogène. L'étude de l'effet des additifs sur le comportement électrochimique des espèces électroactives métalliques séparées va faciliter la compréhension du mécanisme d'action sur les systèmes binaires Cu-Sn. Ces études permettront d'établir les conditions d'élaboration optimales des revêtements électrolytiques, et d'analyser ces dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Electrolyte support : Détermination des paramètres expérimentaux

Préalablement, l'électrolyte (sans sel métallique) a été étudié. Il est nécessaire de comprendre l'influence de l'électrolyte support et de déterminer son domaine d'électroactivité.

II.1.1. Influence de la vitesse de balayage

L'électrolyte support correspond à une solution de référence composée d'un sel support (le sulfate de sodium à 0,5M) et d'acide sulfurique à 0,6M. Les voltamogrammes obtenus sur un substrat de platine polycristallin en milieu sulfate à différentes vitesses de balayage sont illustrés sur la figure 55. Aucun transfert de charge ne se produit sur le substrat de platine hormis la réduction du proton à partir de -0,75 V/MSE. En phase aqueuse acide, la réaction de dégagement de dihydrogène est la suivante (équation 1) :



$$E_{(H^+/H_2)}^0 = 0 \text{ V vs. NHE} = -0.66 \text{ V vs. MSE}$$

Cette réaction (Eq. 15) est une réaction parasite dans notre système car liée à la fragilisation par hydrogène des dépôts. Pour observer la réaction de dégagement de dihydrogène, une surtension est nécessaire qui varie en fonction de la nature du matériau de l'électrode de travail. Cette réaction est constituée de différentes étapes qui impliquent un atome d'hydrogène adsorbé en état intermédiaire.

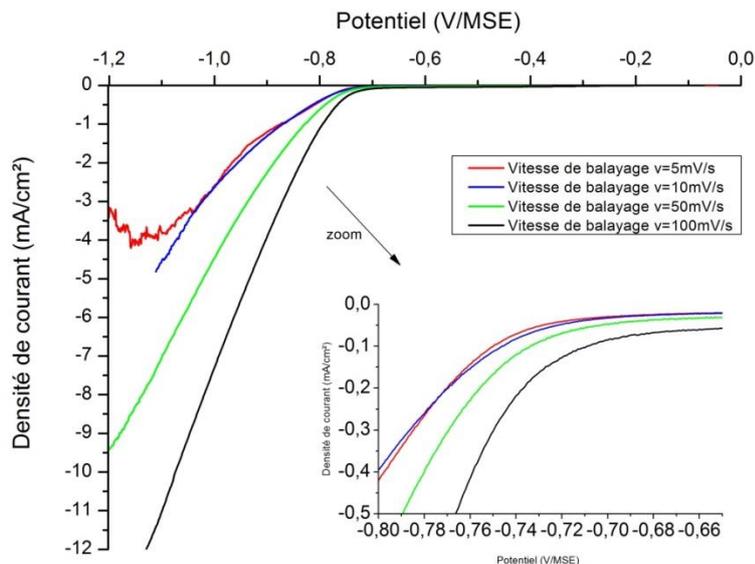


Figure 55 : Etude de l'électrolyte support sans additifs à différentes vitesses de balayages sur substrat de platine, $v = 5$ mV/s (rouge), $v = 10$ mV/s (bleu), $v = 50$ mV/s (vert) et $v = 100$ mV/s (noir)

Cette étude permet de définir l'influence de la vitesse de balayage sur le dégagement de dihydrogène (figure 55) et de fixer les paramètres expérimentaux optimaux. Selon la vitesse de balayage (de 5 à 100 mV/s, le dégagement de H₂ a lieu entre -0,75 V et -0,78 V/MSE. Une vitesse de balayage faible permettra d'identifier les différents phénomènes possibles comme la complexation : le choix s'oriente vers la vitesse de balayage égale à 10 mV/s.

II.1.2. Influence de la présence de la gélatine

L'étude de l'électrolyte support en absence et en présence de gélatine à 1 g/L est illustrée sur la figure 56. Dès que l'électrolyte est modifié par la présence de l'additif, la réduction du proton est aussi modifiée. Cette réaction est inhibée et décalé vers des potentiels plus négatifs. Sans gélatine, le potentiel de réduction a lieu à un potentiel de -0,75 V/MSE alors qu'en présence de gélatine, le potentiel de réduction est de -0,84 V/MSE. Une surtension plus importante est nécessaire pour observer la réaction de dégagement d'hydrogène dès que la gélatine est présente dans l'électrolyte. L'interface électrolyte/électrode est donc modifiée, entraînant une inhibition du dégagement du dihydrogène. Ceci est favorable pour la suite lors de l'étude de l'électrodéposition d'un métal ou de l'alliage, cela évite notamment la fragilisation par hydrogène du revêtement.

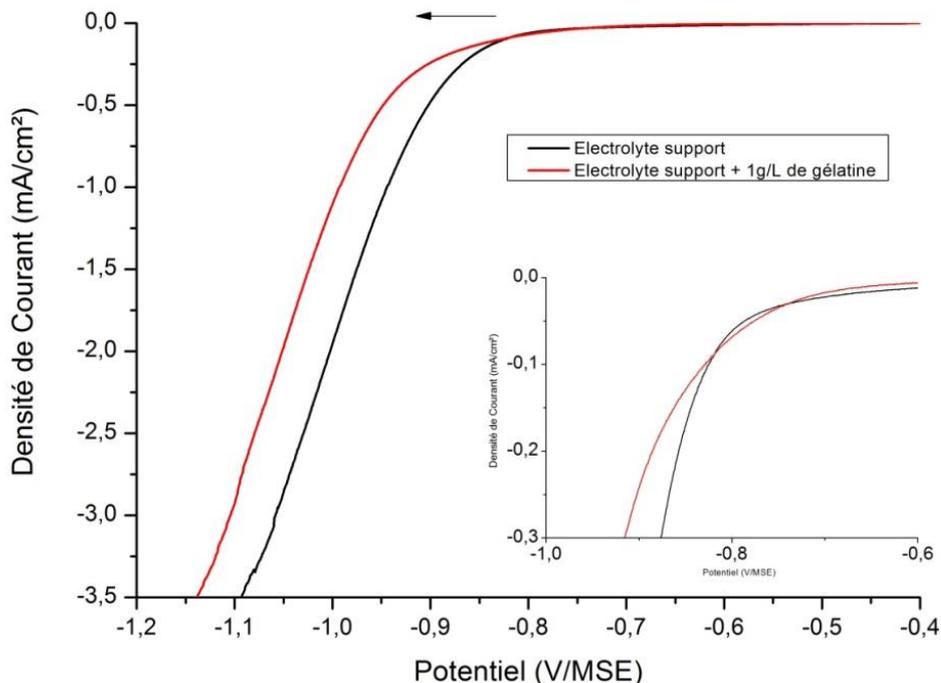


Figure 56 : Influence de la gélatine à une concentration de 1 g/L sur les courbes de polarisation de l'électrolyte support contenant $[H_2SO_4] = 0.6M$ et $[Na_2SO_4] = 0.5M$

II.2. Etude du comportement Cu(II)

Les ions cuivriques sont apportés grâce à un sel de sulfate de cuivre (II). Certaines études ont montré que les ions Cu(II) peuvent se réduire suivant deux réactions (Eq. 16 et 17) d'oxydoréduction [17-19] :



La première étape (équation 16) étant la réaction la plus lente du mécanisme de réduction, elle devient donc l'étape cinétiquement déterminante. La réduction d'ions métalliques sur un substrat peut faire intervenir deux processus :

- UPD : déposition en sous potentiel
- OPD : déposition en sur potentiel

Des auteurs [19-20] ont déterminé, pour ces processus sur un substrat de platine polycristallin, des valeurs de potentiel de réduction $E_{\text{CuUPD}} = -0,26 \text{ V/MSE}$ et $E_{\text{CuOPD}} = -0,46 \text{ V/MSE}$. A partir de ces hypothèses, on peut se focaliser sur l'étude de la réduction du cuivre en présence et en l'absence d'additifs organiques.

II.2.1. Etude du potentiel libre

Le potentiel libre est mesuré avant chaque courbe de polarisation. Cette expérience permet de vérifier l'état de surface du substrat de platine et de détecter tout défaut de préparation de surface (polissage ou décapage). Ce potentiel, rappelons-le, dépend de la nature du métal et de la composition de la solution.

Une étude du potentiel libre (figure 57), pendant 30 minutes, est effectuée pour déterminer l'influence de la gélatine sur le potentiel libre, et donc sur l'interface électrolyte/électrode.

Le potentiel libre du substrat de platine polycristallin dans la solution d'ions cuivriques en l'absence d'additifs est égal à $105 \pm 25 \text{ mV/MSE}$. Dès lors que la gélatine se trouve dans la solution d'ions cuivriques à une concentration de 1 g/L, le potentiel libre est décalé vers des valeurs plus négatives. Il est de $55 \pm 20 \text{ mV/MSE}$ en présence de gélatine. Cette modification de potentiel est donc liée à la présence de gélatine dans la solution d'ions cuivriques.

Cette diminution du potentiel libre illustre la modification de l'interface par la présence des molécules de gélatine : la double couche électronique est alors transformée.

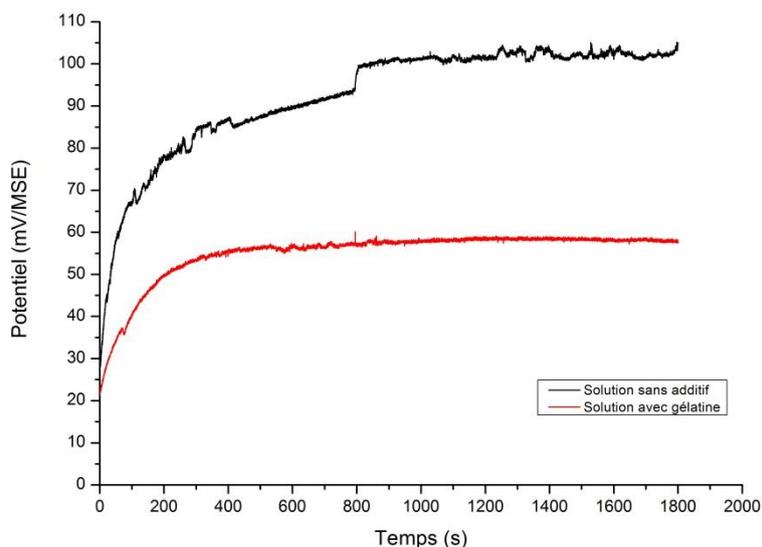
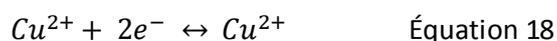


Figure 57 : Etude du potentiel libre en fonction du temps pour une solution contenant l'électrolyte support et les ions cuivriques (noir) et pour une solution contenant l'électrolyte support, les ions cuivriques et la gélatine à une concentration à 1 g/L (rouge)

II.2.2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est effectuée dans la plage de potentiel de 0,2 à -1,1 V par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux sur des substrats de platine pour des solutions avec et sans gélatine (1 g/L). Les voltamogrammes obtenus pour les ions cuivriques sont présentés sur la figure 58.

Dans la solution sans additif (-) à pH 1, la densité de courant cathodique commence à augmenter à un potentiel de -0,55 V/MSE et atteint un maximum de -1,3 mA / cm² à environ -0,7 V/MSE formant le pic de réduction j_c . Du potentiel -0,55 V/MSE jusqu'à -0,63 V/MSE, le processus cathodique est sous contrôle d'activation, alors que de -0,63 V/MSE à -0,71 V/MSE, il existe un contrôle cinétique mixte. La formation du pic j_c correspond à la réduction de cuivre selon la réaction (18) :



Après -0,71 V/MSE, la densité de courant diminue à -0,3 mA / cm² avec un plateau et devient contrôlée par le transport de masse. Le plateau peut être associé à une diminution de la concentration en ions cuivriques, la croissance étant contrôlée par la diffusion [21-22]. L'augmentation de la densité de courant, à un potentiel plus négatif ($E = -0,85$ V/MSE), est attribuée à la réduction du proton suivant l'équation 1. La réduction des protons est contrôlée par le transfert de charge.

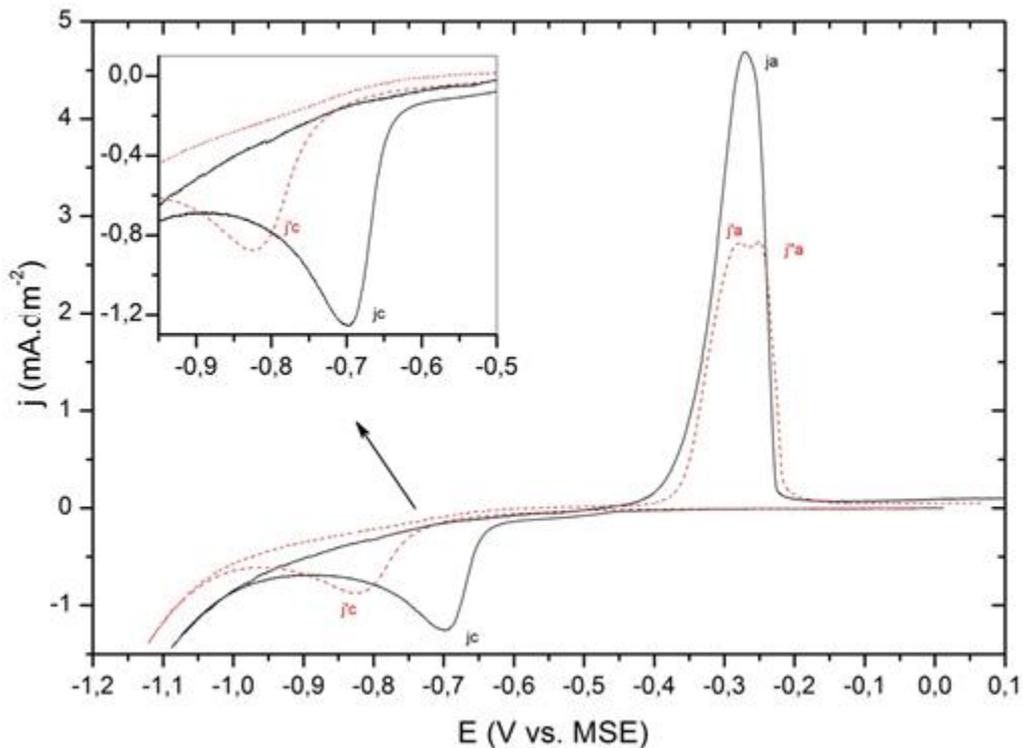


Figure 58 : Courbes de voltamétrie cyclique d'une solution contenant l'électrolyte support, H_2SO_4 et les ions cuivriques sans additif (noir) et avec gélatine à 1 g/L (rouge), $v=10$ mV/s

Lors du balayage retour, la densité de courant cathodique diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle puis un courant anodique est observé. Le courant anodique augmente pour former un pic j_a à $E = -0,3$ V/MSE, qui correspond à la réaction 4 dans le sens inverse (oxydation du cuivre). Le courant d'oxydation de Cu apparaît du fait de la réversibilité du couple Cu(II)/Cu. Après ce pic, le courant chute à zéro, indiquant l'achèvement de l'oxydation associée à la dissolution de l'ensemble du cuivre métallique déposé à la surface de l'électrode de platine.

Le potentiel d'équilibre de Nernst du couple redox Cu/Cu (II) est $-0,361$ V/MSE à 298K (tableau 20), potentiel différent de l'apparition du dépôt de cuivre indiquant la présence d'une surtension.

Dans le cas de la solution contenant la gélatine comme additif (---), le voltamogramme cyclique présente les caractéristiques suivantes: un courant cathodique est négligeable dans le domaine de potentiel de $-0,65$ V/MSE à 0 V/MSE. En continuant le balayage de potentiel dans le sens négatif, un pic cathodique j'_c est observé. L'addition de gélatine à l'électrolyte diminue l'intensité du pic de réduction $j'_c = -0,9$ mA/cm² pour une valeur de potentiel $E = -0,82$ V/MSE. La réduction du cuivre en présence d'additif est déplacée vers un potentiel plus négatif que la réduction sans additif, signifiant une inhibition de la réaction ou la présence d'une surtension.

Lorsque la gélatine est ajoutée, la réaction de formation de dihydrogène se produit aussi à un potentiel plus négatif ($E = -0,93 \text{ V/MSE}$). Cette augmentation de la surtension est due à l'effet inhibiteur de la gélatine sur le dégagement H_2 , déjà observée précédemment lors de l'étude de l'électrolyte support (figure 56). En présence de gélatine, une surtension est nécessaire pour que les mécanismes de nucléation et de croissance puissent avoir lieu.

Lorsque le sens de balayage du potentiel est inversé, deux pics anodiques, j'_a et j''_a , apparaissent à des potentiels de $-0,3 \text{ V/MSE}$ et $-0,25 \text{ V/MSE}$. Le premier pic j'_a est attribué à la réaction d'oxydation du cuivre (équation 4 dans le sens inverse). Les différentes hypothèses quant au second pic j''_a sont :

- l'oxydation de complexes Cu-gélatine
- l'oxydation des espèces de cuivre libres
- l'oxydation des ions en état complexé ou adsorbé. Ce pic peut aussi être attribué à la désorption de la gélatine, et donc dû à la modification de la surface de platine [23].
- le cuivre peut aussi être déposé sous la forme de deux phases lors de la polarisation cathodique, qui se dissocieraient lors de l'oxydation.

Pour l'électrolyte sans gélatine, une densité de courant cathodique limite est atteinte ($j = -1,3 \text{ mA/cm}^2$) pour $E = -0,7 \text{ V/MSE}$, tandis que la densité de courant de réduction des pics de cuivre diminue ($j = -0,9 \text{ mA/cm}^2$) lorsque de la gélatine est ajoutée, ce qui indique un effet inhibiteur de la gélatine sur la réduction des ions cuivriques. Ces observations conduisent à proposer deux hypothèses:

- un effet de complexation possible entre Cu^{2+} et la gélatine [12-13], ce qui conduit à un retard de la cinétique d'électrodéposition.
- une éventuelle adsorption de l'additif sur le substrat de platine, dû au blocage des sites actifs, inhibant le processus de croissance des cristaux du cuivre.

II.2.3. Influence de la concentration en gélatine sur l'électrodéposition de cuivre

Pour vérifier l'hypothèse d'une complexation entre Cu^{2+} et la gélatine, l'étude de la concentration en gélatine dans l'électrolyte contenant les ions cuivriques devrait permettre de déterminer si les ions Cu^{2+} peuvent former des complexes électroactifs avec la gélatine, se traduisant par la présence d'autres pics cathodiques proches du potentiel de réduction du cuivre. Les courbes de polarisation (figure 59) sont utilisées pour définir les caractéristiques de l'électrodéposition de cuivre et identifier la présence de Cu (II) et des complexes Cu(II)-gélatine. La réduction du cuivre est influencée par la concentration en gélatine présente en solution (figure 59). Un pic cathodique est observé pour la

solution sans additif à $E = -0,71 \text{ V/MSE}$. La concentration en gélatine influe sur la position du pic cathodique mentionné, qui est décalée négativement avec l'augmentation de la concentration en gélatine ($E = -0,82 \text{ V/MSE}$). Cependant, en présence de 5 g/L de la gélatine, la valeur de la densité de courant atteinte lors du pic cathodique est plus faible ($j = -0,6 \text{ mA/cm}^2$) que pour la solution sans additif ($j = -0,9 \text{ mA/cm}^2$). Plus la concentration en gélatine augmente (de $0,5$ à 5 g/L), plus la densité de courant du pic cathodique diminue. Aucun autre pic de réduction n'est visible lorsque la gélatine est présente en solution. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'influence significative de complexes électroactifs entre la gélatine et les ions cuivriques. Cette interprétation ne permet pas d'affirmer que le phénomène de complexation est absent. Effectivement, il est possible que la complexation soit un mécanisme minoritaire ne faisant pas intervenir d'espèces électroactives. Le milieu acide à $\text{pH } 1$ ne favorise pas la formation de complexes.

Dès lors que la concentration en gélatine augmente, le potentiel de réduction des ions cuivriques est déplacé vers des valeurs plus négatives, signifiant un blocage des sites actifs présents sur le substrat de platine, et nécessitant plus d'énergie pour favoriser l'électrodéposition du cuivre. Ce blocage peut être dû à la formation d'un film de gélatine adsorbée à la surface du platine.

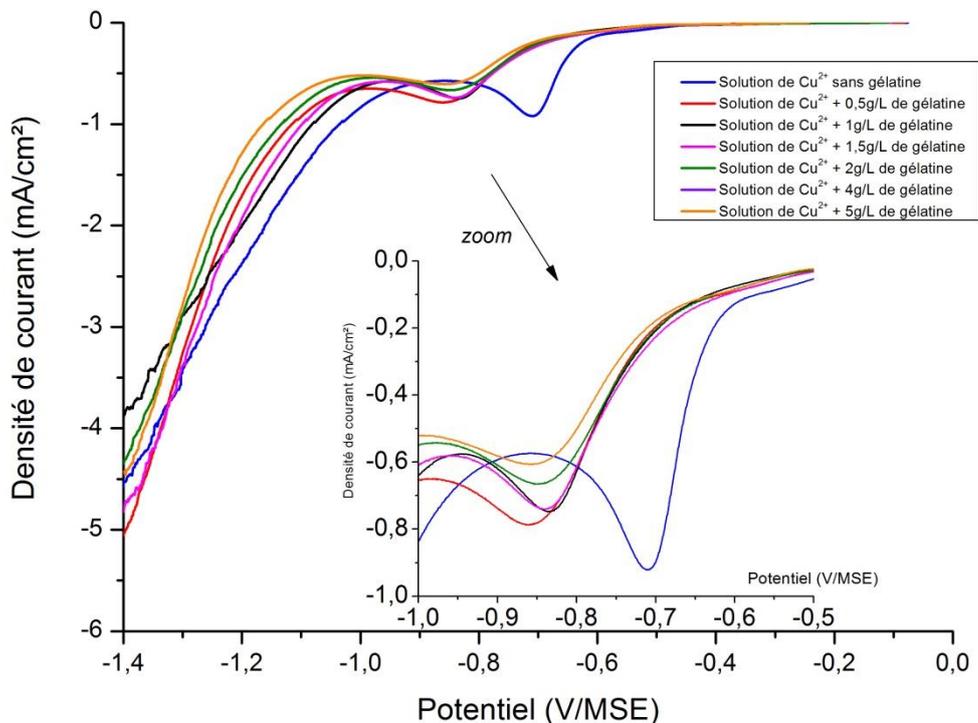


Figure 59 : Courbes de polarisation contenant Na_2SO_4 , H_2SO_4 , CuSO_4 et une concentration variable en gélatine : 0 g/L (bleu), $0,5 \text{ g/L}$ (rouge), 1 g/L (noire), $1,5 \text{ g/L}$ (rose), 2 g/L (verte), 4 g/L (violet) et 5 g/L (orange), $v = 10 \text{ mV/s}$

II.2.4. Microbalance à quartz couplée à l'électrochimie

La microbalance à quartz couplée à l'électrochimie permet de mesurer la masse de cuivre obtenue par électrodéposition et d'étudier l'influence de la gélatine sur le dépôt.

Des comportements similaires sur la figure 60 sont observés en électrochimie pour la solution sans additifs et en présence de gélatine, avec des valeurs de potentiel différentes, comme observées précédemment. Les courbes peuvent être divisées en deux régions.

Sans gélatine, dans la première région (-0,1 à -0,35 V/MSE), aucune variation de la masse n'est visible. Dans la deuxième région de -0,35 V à -0,25 V/MSE, une variation de masse caractéristique d'une augmentation de l'épaisseur est observée ; elle correspond à la formation d'un dépôt de Cu et est corrélée au pic cathodique. L'épaisseur du dépôt continue à évoluer jusqu'à -0,8 V/MSE. A partir de ce potentiel, deux réactions ont lieu simultanément : dépôt de cuivre (équation 4) et dégagement de dihydrogène (équation 1). La formation du revêtement se fait alors selon une croissance tridimensionnelle (typiquement le mode de croissance décrit par Stranski-Krastanov).

Quand la gélatine est ajoutée, le pic cathodique atteint son intensité maximale au potentiel $E = -0,75$ V/MSE, où le dépôt de cuivre s'effectue (variation de masse présente). De plus, la croissance du dépôt semble s'effectuer en deux temps ; deux légers changements de pente sont observés à $E = -0,67$ V/MSE et $E = -0,8$ V/MSE. Pour la solution contenant la gélatine, la courbe de polarisation indique que le dépôt de cuivre débute à un potentiel de $E = -0,67$ V/MSE. Lors de l'étude de la variation de masse, l'épaisseur sur le substrat de platine augmente à partir du potentiel $E = -0,5$ V/MSE. Cette variation de masse peut être liée à la présence d'un film de gélatine qui s'adsorbe à la surface de platine, ou à la formation d'adatoms de cuivre sur la surface. Ces adatoms (ions cuivreux à l'état intermédiaire) peuvent former une couche suivant le mode de croissance de Frank-Van der Merwe (couche par couche) [24,25].

Cependant, l'épaisseur du revêtement est plus faible pour un temps donné avec la solution contenant de la gélatine (0,72 μm), par rapport à la solution sans additifs (1,35 μm). Même s'il n'y a pas formation de complexes, la gélatine a une influence sur l'épaisseur du dépôt de cuivre et conduit à des changements des mécanismes de nucléation et de croissance cristalline.

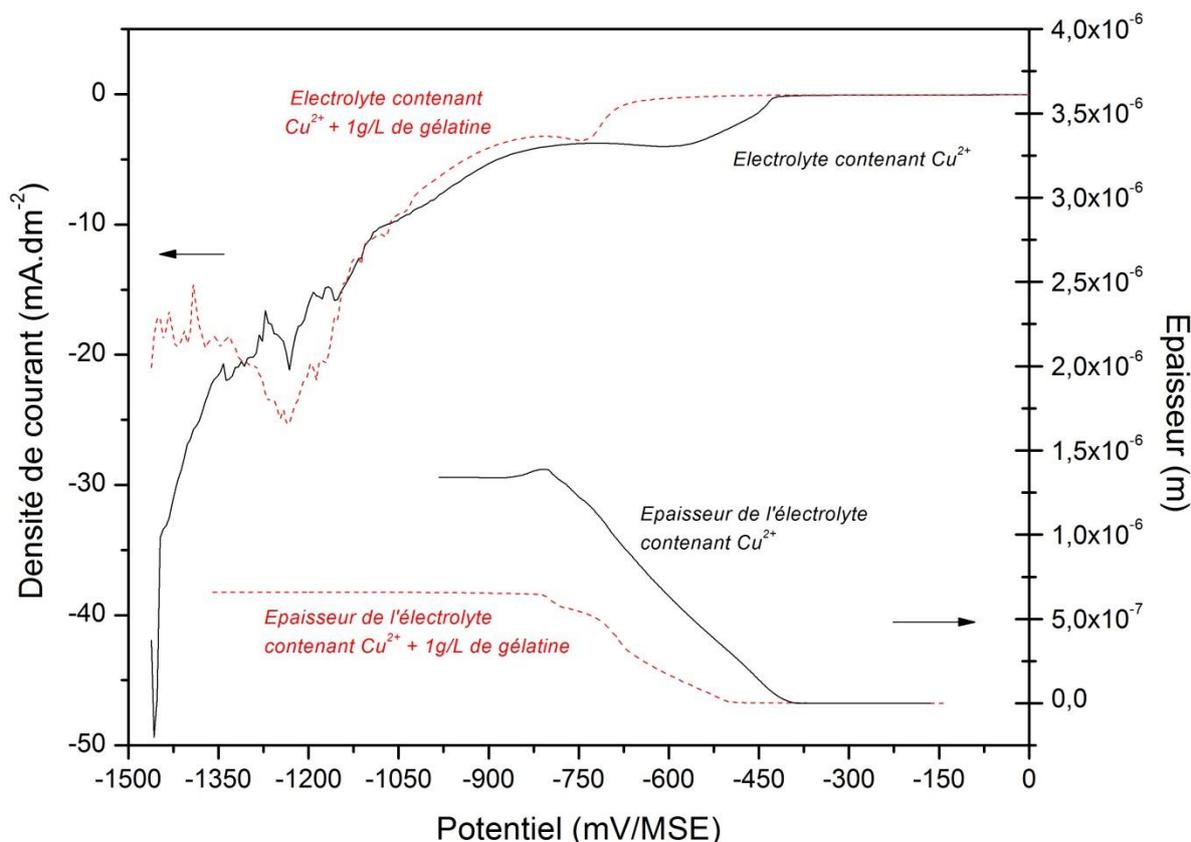


Figure 60 : Courbes de polarisation cathodique couplée à l'étude de la variation d'épaisseur (microbalance à quartz) pour une solution contenant Cu^{2+} sans gélatine (noire), et pour une solution contenant Cu^{2+} + 1g/L gélatine (rouge)

Le courant électrique est défini comme la quantité de charges circulant pas unité de temps : si une mesure toutes les δt secondes du courant circulant dans le potentiostat donne une valeur de I_i ampères, alors le nombre de charges (en mole) fournies au système au cours de l'électrodéposition est [24-28]:

$$C = \frac{\sum I_i \delta t}{F} \quad \text{Eq 19}$$

Puisque dans le cas de l'électrodéposition du cuivre (II), il faut 2 électrons pour réduire un atome de Cu^{2+} . La masse de cuivre déposée est alors établie par l'équation suivante [24-28]:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{\sum I_i \delta t}{F} \times \frac{M_{\text{Cu}}}{2} \quad \text{Eq 20}$$

où M_{Cu} est la masse molaire du cuivre (63,546 g/mol).

L'étude de la masse de cuivre déposée permet de déterminer le taux de recouvrement sur le substrat de platine [26-28]. Au potentiel cathodique $E = -0,5$ V/MSE et sans gélatine, la masse adsorbée sur le cristal de quartz recouvert de platine est de 27,1 ng. A partir de ce résultat, le nombre de couches de cuivre formées sur la surface du cristal est déterminé grâce à l'équation suivante [19]:

$$n_{mc} = \left(\frac{m_{ads} \cdot N_a \cdot S_{atome}}{M_{Cu} \cdot S_{cristal}} \right) \quad \text{Eq 21}$$

Avec n_{mc} le nombre de couches formées, m_{ads} la masse adsorbée (en g), M_{Cu} la masse molaire du cuivre (63,546 g/mol), N_a le nombre d'Avogadro, S_{atome} la surface d'un atome de cuivre ($S_{atome} = 2,059 \cdot 10^{-15}$ cm², sachant que le rayon atomique d'un atome de cuivre vaut 0,128 nm) et $S_{cristal}$ la surface totale du cristal (0,205 cm²).

Dans ce cas précis ($E = -0,5$ V/MSE), la valeur de n_{mc} est de 2,6 : le nombre de couches de cuivre formées serait environ de 3 couches en l'absence de gélatine. Dès lors qu'on ajoute la gélatine à l'électrolyte, le nombre de couches de cuivre formées est modifié : 1,86 (soit environ 2 couches) pour une masse adsorbée de 19,5 ng à un potentiel cathodique $E = -0,72$ V/MSE.

La gélatine inhibe donc la formation des couches de cuivre sur le substrat de platine, ceci confirme le blocage des sites actifs par l'additif lors de la croissance cristalline du dépôt de cuivre.

II.2.5. Dépôt

L'électrodépôt est effectué à potentiel constant dans le bain contenant l'électrolyte support et l'espèce électroactive Cu(II) à $E = -0,95$ V/MSE pendant 30 minutes. Ce potentiel est choisi de façon à déposer une quantité significative de Cu sans interférence du dégagement de dihydrogène. L'influence de la gélatine est étudiée à une concentration optimale de 1 g/L.

Sans gélatine, le micrographe MEB (Fig. 61 (a)) montre une croissance sous forme d'agrégats (quelques μm à 50 μm) de forme allongée. Les nodules conservent leur forme générale allongée, mais ont tendance à germer dans les clusters sur certains sites préférentiels, en émettant l'hypothèse d'une nucléation progressive. Le revêtement de cuivre présente des dendrites, ce qui implique que la formation de ce dépôt est limitée par la diffusion des ions depuis la solution.

En présence de gélatine (Fig. 61 (b)), le revêtement de cuivre a une morphologie différente et est formée de cristallites de taille similaire (5 à 10 μm), et homogène sur toute la surface. Ces nodules ont tendance à être interconnectés, et sont devenus très denses, ce qui laisse supposer une nucléation instantanée. **La gélatine a donc un rôle d'affineur de grains, modifiant le mode de nucléation.**

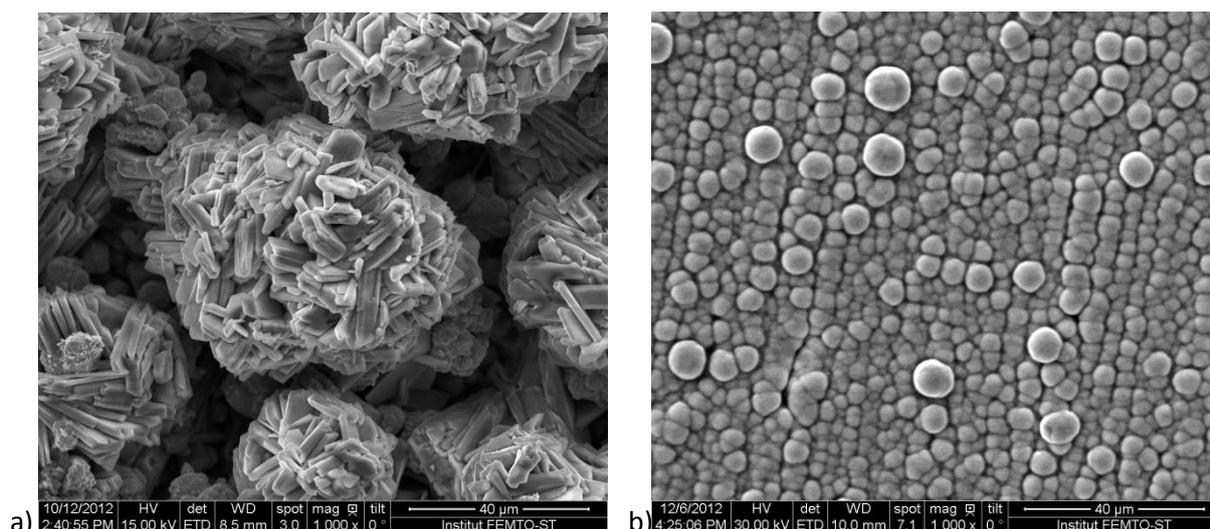


Figure 61 : Images Microscopiques (MEB) obtenues à un grossissement $\times 1000$ de Cuivre électrodéposé sur substrat de platine à -0.95 V/MSE pendant 30 minutes à partir d'une solution de $0,5M$ de sulfate de sodium, de $0,6M$ d'acide sulfurique (pH 1) avec $0,04$ M de $CuSO_4$ sans (a) et avec gélatine à 1 g/L (b)

II.2.6. Conclusion

D'un point de vue électrochimique, un dépôt de cuivre peut s'effectuer à partir du potentiel $E = -0,6$ V/MSE en l'absence d'additif. Dès lors qu'on ajoute de la gélatine, le dépôt de cuivre nécessite d'appliquer des potentiels plus négatifs, supérieurs à $E = -0,7$ V/MSE. La présence de gélatine conduit à des dépôts moins épais et modifie la morphologie des revêtements de cuivre, affinant la taille des cristallites, et homogénéisant le dépôt. D'autres analyses seraient à effectuer pour déterminer le mode de nucléation par des analyses des transitoires ou une étude aux premiers instants par analyses AFM, ou autre.

Deux hypothèses ont été vérifiées:

- **un effet de complexation possible entre Cu^{2+} et la gélatine** [12-13], ce qui conduit à un retard de la cinétique d'électrodéposition. Cependant, aucun autre pic cathodique n'a été observé lors de l'étude de l'influence de la concentration en gélatine sur l'électrodéposition de cuivre. Compte tenu des conditions de travail très acides (pH 1), et une faible teneur en additif, le phénomène de complexation est minoritaire, et n'apparaît donc pas sur les résultats électrochimiques.
- **une éventuelle adsorption de l'additif sur le substrat de platine**, dû au blocage des sites actifs, inhibant le processus de croissance des cristaux du cuivre. Cette hypothèse est plausible, sachant que la microbalance à quartz et les images MEB permettent de démontrer que la gélatine a une influence sur la nucléation et la croissance du revêtement de cuivre.

II.3. Etude du comportement Sn(II)

II.3.1. Etude du potentiel libre

Comme pour l'étude électrochimique du comportement du Cu (II), un suivi du potentiel libre est illustré sur la figure 62 pour l'électrolyte de sulfate d'étain (II).

On note que le potentiel libre du platine plongeant dans la solution contenant seulement l'électrolyte support et les ions stanneux est de -0,32 V/MSE. La présence de gélatine a une influence sur la composition de la solution et donc sur les équilibres à l'interface. Le potentiel libre de la solution en présence de gélatine est d'autant plus faible que la concentration en gélatine augmente dans le milieu. Le tableau 21 permet d'illustrer cette augmentation du potentiel libre et donc de la modification de l'interface.

Solutions (électrolyte support + Sn ²⁺)	Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 1g/L gélatine	Sn ²⁺ + 2g/L gélatine	Sn ²⁺ + 4g/L gélatine
Potentiel libre (V/MSE)	-0,32	-0,36	-0,37	-0,39

Tableau 21 : Valeurs du potentiel libre mesuré dans une solution contenant l'électrolyte support et l'espèce électroactive Sn(II) sans gélatine et en présence de 1g/L, 2g/L et 4g/L de gélatine

II.3.2. Courbes de polarisation cathodique

Pour comprendre l'effet de la gélatine, une première étude est réalisée en traçant les courbes de polarisation cathodique en présence de l'électrolyte support et les ions stanneux apportés par une solution de sulfate d'étain (II).

Le balayage en potentiel a été effectué de 0 V/MSE à -1,7 V/MSE à une vitesse de balayage de 10 mV/s ; la figure 62 illustre ces courbes sans et avec additif à une concentration de 1 g/L, pH 1, sur substrats de platine.

Dans la solution sans additif (-), la densité de courant cathodique commence à augmenter à un potentiel de -0,90 V/MSE et atteint un maximum de -1,75 mA/cm² à -0,98 V/MSE. A partir du potentiel libre, le processus cathodique est sous contrôle d'activation, et à partir du potentiel -0,9 V/MSE, il existe un contrôle cinétique mixte. A partir de cette tension, il y a formation d'un pic de réduction, qui correspond à la réduction de l'étain selon la réaction suivante (équation 22) :



Après -0,98 V/MSE, la densité de courant diminue, d'où la présence d'un pic et non d'un plateau, celle-ci est associée à un appauvrissement des ions stanneux à l'interface de l'électrode de travail.

Ensuite, l'augmentation de la densité de courant en valeur absolue, à un potentiel plus négatif ($E = -1,2$ V/MSE), est attribuée à l'évolution de l'hydrogène comme réaction parasite (équation 15).

Dans la solution avec additif (-), l'allure de la courbe de polarisation cathodique est similaire à celle sans additif. Une seule différence est à signaler : la densité de courant du pic cathodique atteint un maximum de $-1,25$ mA/cm², valeur plus faible qu'en absence de gélatine. De ce fait, il est nécessaire d'étudier par la suite l'influence de la concentration en gélatine sur l'électrodéposition des ions stanneux afin d'étudier les réactions électrochimiques susceptibles de se produire.

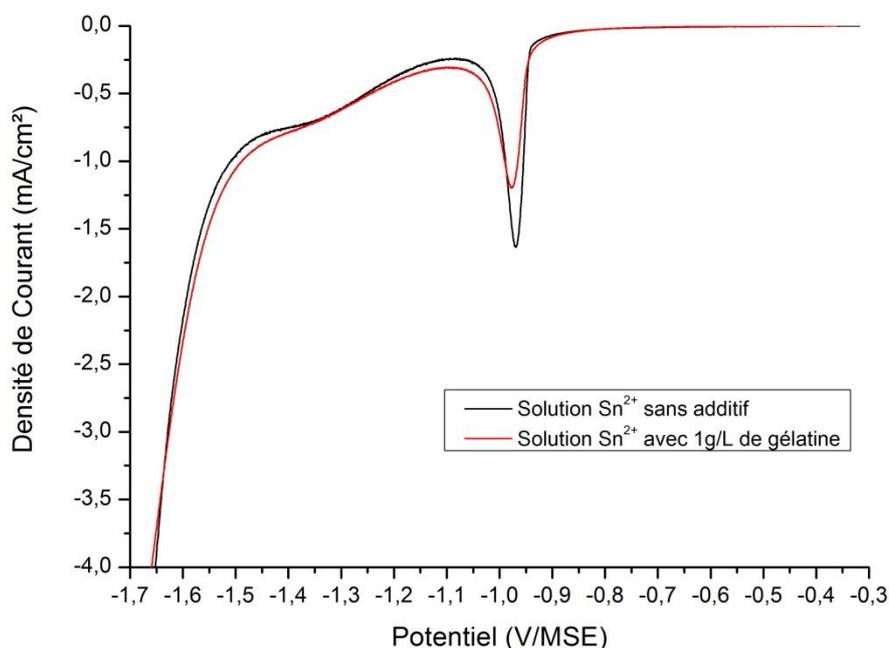


Figure 62 : Courbes de polarisation cathodique d'une solution contenant l'électrolyte support (Na_2SO_4 , H_2SO_4) et les ions stanneux à une concentration de $0,04\text{M}$ en présence (rouge) ou non (noire) de 1g/L de gélatine, $v = 10$ mV/s

II.3.3. Influence de la concentration en gélatine sur l'électrodéposition d'étain

L'étude de la concentration en gélatine dans l'électrolyte contenant les ions stanneux peut donner des informations sur l'éventuelle formation de complexes électroactifs entre Sn^{2+} et la gélatine, se traduisant par la présence d'autres pics cathodiques lors de l'étude électrochimique. Les courbes de polarisation (figure 63) sont utilisées pour définir les caractéristiques de l'électrodéposition d'étain et identifier les réactions électrochimiques présentes avec Sn (II) et des complexes Sn(II)-gélatine.

Sur la figure 63, la réduction de l'étain est influencée par la concentration en gélatine présente en solution ($0,5$ g/L à 4 g/L). Un pic cathodique est observé pour la solution sans additif à $E = -0,98$ V/MSE. La concentration de la gélatine n'influe pas sur la position du pic cathodique mentionné, contrairement au cas de l'électrodéposition du cuivre où le pic cathodique est décalé négativement

avec l'augmentation de la concentration en gélatine (figure 59). Cette information signifie que la présence de gélatine en solution n'agit pas sur la surtension nécessaire pour électrodeposer les ions stanneux sur le substrat de platine.

Plus la concentration en gélatine augmente, plus la densité de courant du pic cathodique diminue. Aucun autre pic de réduction n'est visible lorsque la gélatine est présente en solution, on en déduit qu'il n'y a donc pas de formation de complexes électroactifs qui se forment entre la gélatine et les ions stanneux. Cette interprétation ne permet pas d'affirmer que le mécanisme de complexation est absent, mais sûrement minoritaire par rapport au phénomène d'adsorption évoqué auparavant.

Les fluctuations aux fortes densités de courant (en valeur absolue) sont causées par la génération de dihydrogène.

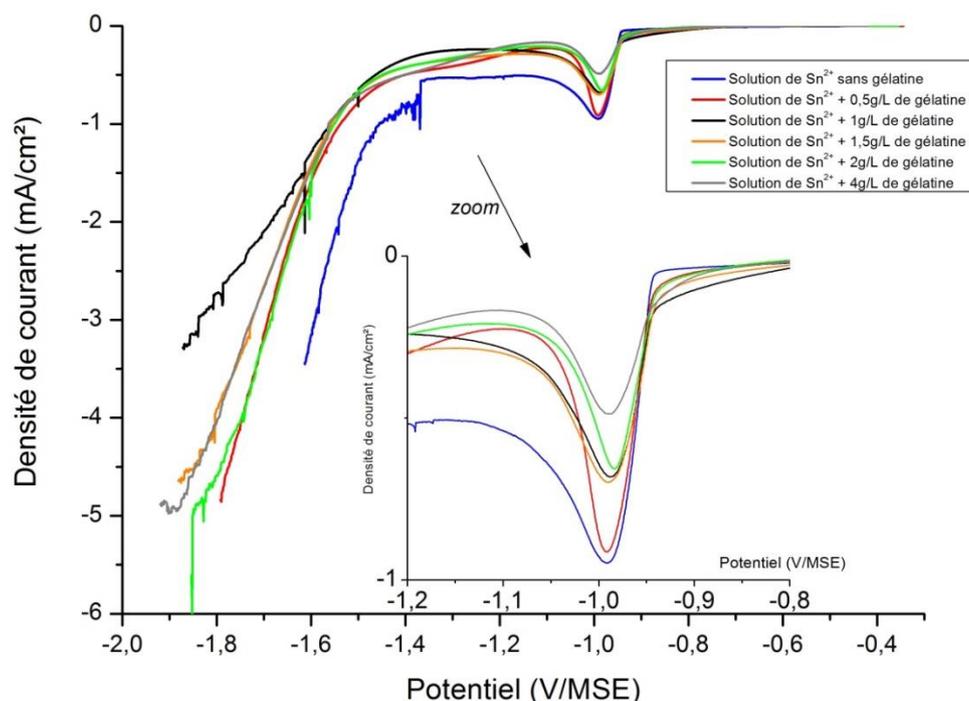


Figure 63 : Courbes de polarisation cathodique de la réduction des ions stanneux en présence de l'électrolyte support sans et avec différentes concentrations en gélatine : 0,5 g/L (rouge), 1g/L (noire), 1,5g/L (orange), 2g/L (vert) et 4 g/L (gris), $v = 10 \text{ mV/s}$

III.3.4. Dépôts

Des dépôts d'étain ont été réalisés à partir de solutions sans et avec gélatine, puis analysés afin d'étudier l'influence de la gélatine sur leur morphologie. L'électrodépôt d'étain a été effectué sur substrat de platine à une tension de $E = -1,1 \text{ V/MSE}$ pendant 30 minutes. Les images MEB obtenues sont regroupées sur la figure 64.

Le dépôt d'étain réalisé en absence de gélatine est structuré sous formes d'aiguilles. La croissance de ce dépôt est typique des whiskers d'étain présents en surface, connus dans le domaine de l'électronique.

Les dépôts d'étain réalisés en présence de 1g/L de gélatine sont constitués de germes en forme de grains, et en surface, les aiguilles ne sont plus présentes. De plus, le dépôt est plus homogène. Comme dans le cas de l'électrodéposition du cuivre (II), la gélatine agit sur le mode de nucléation et modifie la morphologie des revêtements d'étain. **La gélatine a un effet d'affineur de grains lors de l'électrodéposition.**

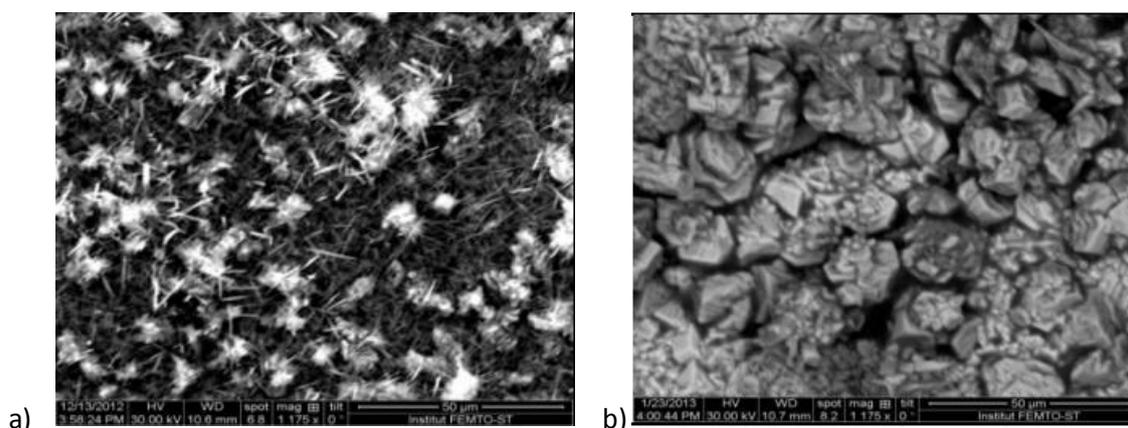


Figure 64 : Images Microscopiques (MEB) obtenues à un grossissement $\times 1175$ d'étain électrodéposé sur substrat de platine à $-1,1$ V/MSE pendant 30 minutes à partir d'une solution de $0,5$ M de sulfate de sodium, de $0,6$ M d'acide sulfurique (pH 1) avec $0,04$ M de SnSO_4 , sans (a) et avec gélatine à 1 g/L (b)

III.3.5. Conclusion

Un dépôt d'étain peut s'effectuer à partir du potentiel $E = -0,9$ V/MSE, avec des conditions opératoires optimales à $E = -1,1$ V/MSE sans l'interférence de la réduction des protons. Ces conditions peuvent être utilisées en l'absence mais aussi en présence de gélatine puisque le potentiel de réduction n'est pas modifié. La gélatine a une influence sur la morphologie des revêtements d'étain ; elle évite la formation de whiskers et homogénéise le dépôt.

III. Etude électrochimique du système binaire Cu-Sn

Après avoir étudié séparément les systèmes électrochimiques partiels, et analysé l'influence de la gélatine sur l'électrodéposition du cuivre (II) et de l'étain (II), l'étude du système binaire peut être réalisée par voie électrochimique. Dans un premier temps, les conditions expérimentales d'élaboration de l'alliage CuSn sont précisées, suivies de l'étude électrochimique de l'électrodépôt Cu-Sn. La caractérisation des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des Rayons X (DRX) est ensuite réalisée en fonction du potentiel de réduction imposé ; l'objectif est de comprendre les mécanismes d'électrodéposition des alliages en présence ou non de gélatine.

III.1. Etude du potentiel libre

Le potentiel libre du substrat de platine polycristallin dans la solution d'ions cuivriques et d'ions stanneux en l'absence d'additifs est égal à -145 ± 15 mV/MSE (tableau 22). La présence des ions cuivriques et des ions stanneux modifie la valeur de potentiel libre de référence, différentes des systèmes élémentaires partiels.

Tableau 22 : Valeurs des potentiels libres des différentes solutions contenant les espèces métalliques électroactives seules et associées.

Solutions (Electrolyte support + espèces métalliques)	Solutions contenant Cu^{2+}	Solutions contenant Sn^{2+}	Solutions contenant $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$
Potentiel libre (mV/MSE)	105 ± 25	-320 ± 25	-145 ± 15

III.2. Alliages Cuivre-Etain sans additifs

L'étude individuelle des différentes espèces métalliques permet d'identifier les différents pics de réduction de l'alliage Cuivre-étain par la réalisation de courbes de polarisation cathodique. La figure 16 visualise les courbes de polarisation de Cu (II), Sn (II) et du mélange élaborés à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Le pic cathodique du cuivre intervient à un potentiel de $-0,7$ V/MSE et le pic de l'étain intervient à $E = -0,98$ V/MSE. Effectivement, en superposant les différentes courbes de polarisation des systèmes individuels (Cu(II) et Sn (II)) et du système binaire (alliage Cu-Sn), les pics cathodiques sont superposables pour la solution contenant Cu(II) et Sn(II), identifiant la réduction des ions cuivriques et des ions stanneux (figure 65). A partir du potentiel de $E = -1,3$ V/MSE, le dégagement de dihydrogène est majoritaire.

La différence de potentiel de réduction entre les deux métaux est d'environ 0,3 V. Or, pour former un alliage, il est nécessaire d'avoir un écart de potentiel inférieur à 0,2 V ; c'est pourquoi, il est nécessaire d'ajouter des additifs pour faire varier les surtensions, ou modifier les potentiels de réduction des métaux (formation de complexes). Dans notre cas, la gélatine est ajoutée et son influence est étudiée sur les potentiels de réduction des deux métaux.

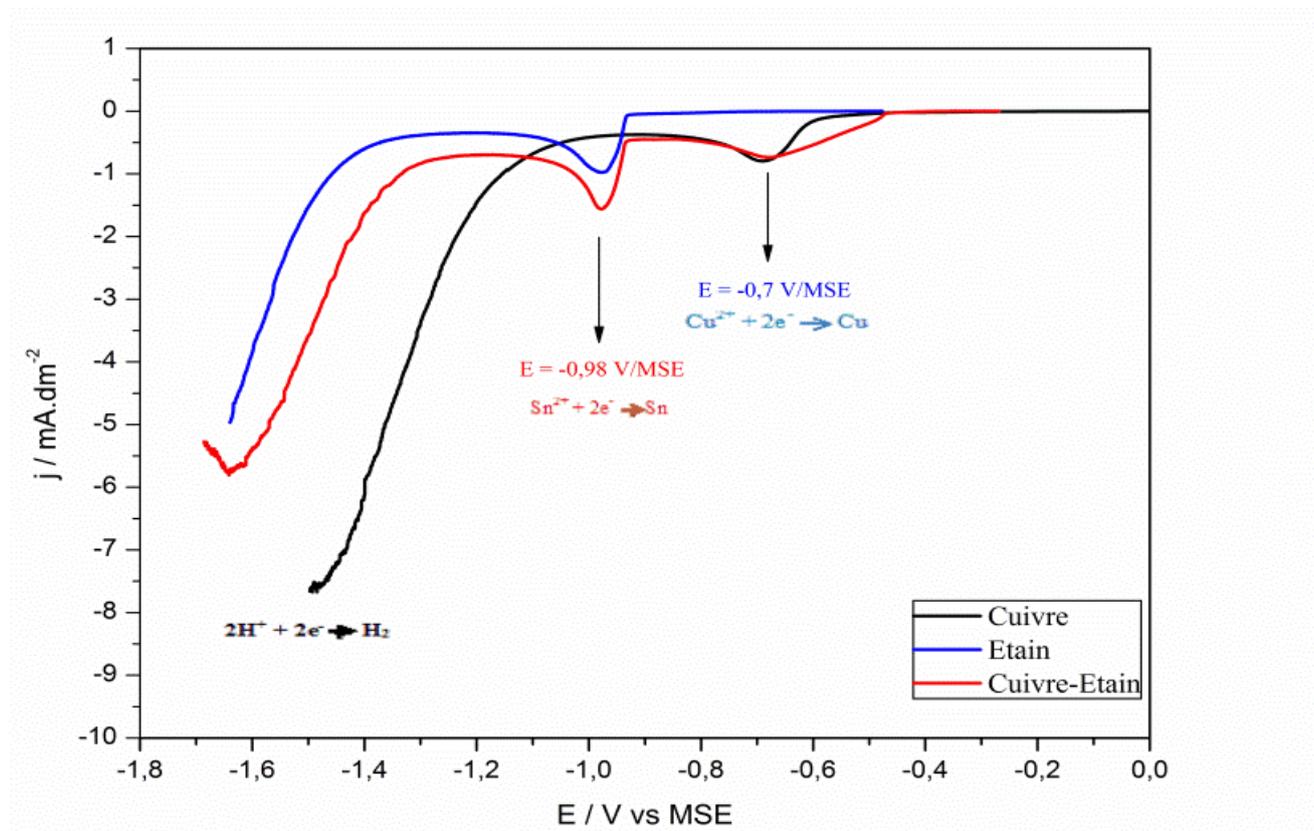


Figure 65 : Courbes de polarisation cathodique obtenues pour les solutions d'ions cuivriques, d'ions stanneux et pour une solution d'ions cuivriques et stanniques sur substrat de platine, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV/s}$

III.3. Influence de la gélatine

III.3.1. Potentiel libre

Comme pour les systèmes élémentaires partiels, une étude du potentiel libre (figure 66) a été effectuée pour la solution contenant les deux espèces métalliques électroactives afin de déterminer l'effet de la gélatine sur ce potentiel libre.

Dès lors que l'on ajoute la gélatine dans la solution à une concentration de 1 g/L , le potentiel libre est modifié, et décalé vers des valeurs plus négatives. Le potentiel libre est égal à $-325 \pm 20 \text{ mV/MSE}$ en présence de gélatine. Ces observations ont été constatées pour toutes les solutions contenant une ou deux espèces électroactives. Cette diminution du potentiel est donc liée à la modification de l'interface en présence de gélatine dans l'électrolyte.

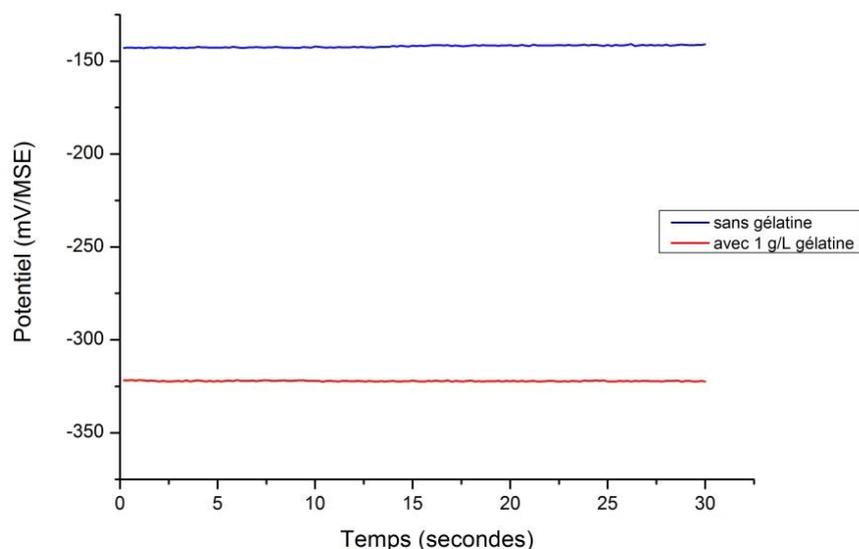


Figure 66 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans une solution contenant l'électrolyte support et les deux espèces métalliques électroactives (Cu^{2+} et Sn^{2+}) en absence (bleu) et en présence de 1 g/L de gélatine (rouge)

III.3.2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est effectuée dans la plage de potentiel de -0,2 à -1,55 V par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercureux sur des substrats de platine pour des solutions avec et sans gélatine (1g/L). Les voltamogrammes obtenus sont illustrés sur la figure 67 et les descriptions par rapport aux densités de courant sont faites en fonction de leurs valeurs absolues.

Sans additif, la courbe de polarisation cathodique correspond à la réduction des ions cuivriques (I_c) puis à la réduction des ions stanneux (II_c). Dès qu'il y a augmentation de la densité de courant à partir du potentiel $E = -1,1 \text{ V/MSE}$, le dégagement de dihydrogène est prédominant.

Lors du balayage retour, la densité de courant cathodique diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle et le courant devient anodique. Le courant anodique augmente pour former un premier pic I_a à $E = -0,95 \text{ V/MSE}$, qui correspond à la dissolution du revêtement d'étain préalablement déposé. Le courant d'oxydation de Sn apparaît du fait de la réversibilité du couple Sn(II)/Sn . Après ce pic, le courant chute à zéro, indiquant l'achèvement de l'oxydation associée à la dissolution de l'étain métallique déposé à la surface de l'électrode de platine. Un deuxième pic anodique II_a apparaît à partir du potentiel $E = -0,47 \text{ V/MSE}$ suivi d'un troisième pic III_a très proche et de même intensité à $E = -0,32 \text{ V/MSE}$. Ces deux pics peuvent être associés à l'oxydation de deux phases du cuivre métallique.

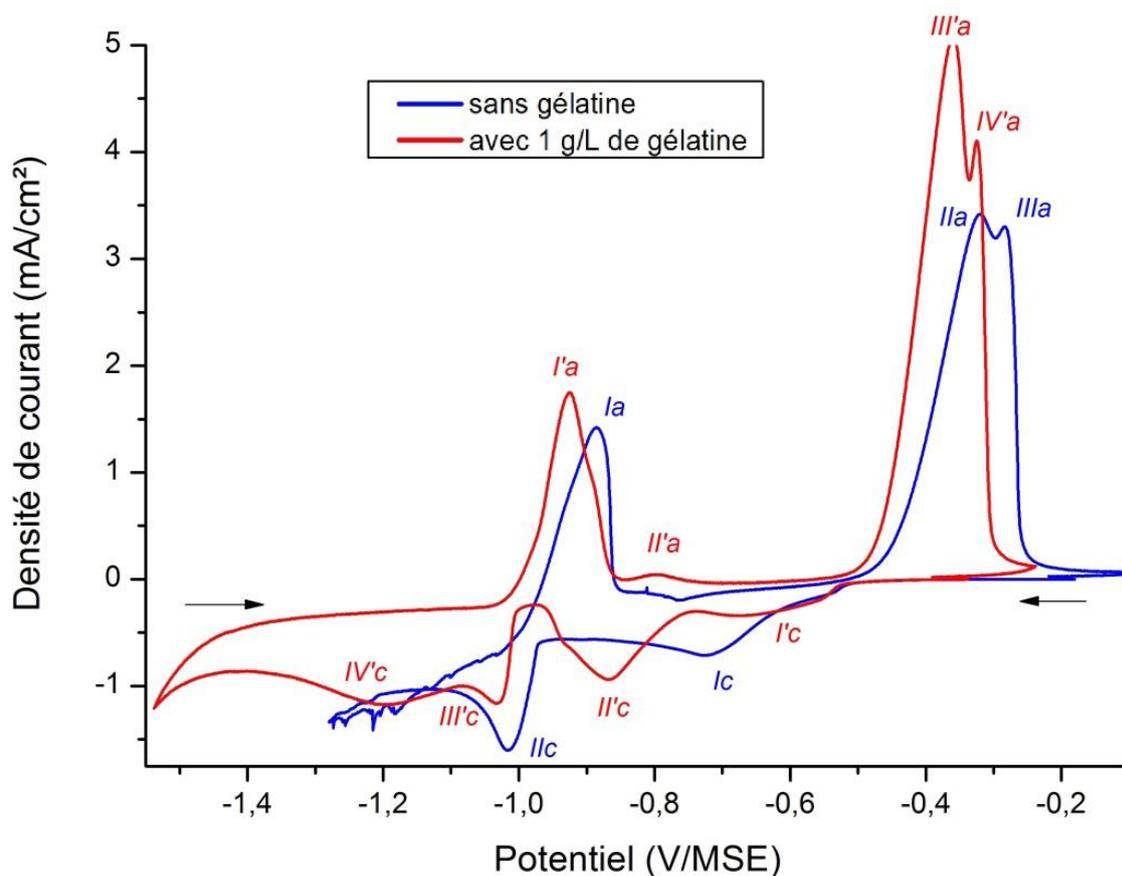


Figure 67 : Voltammogrammes cycliques montrant l'influence de la gélatine à une concentration à 1 g/L d'une solution contenant l'électrolyte support (Na_2SO_4 , H_2SO_4) et les deux espèces métalliques, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV/s}$

Dans le cas de la solution avec de la gélatine comme additif (---), le voltammogramme cyclique présente des caractéristiques différentes (tableau 4) provenant des données de la figure 18. Compte tenu des conditions expérimentales, en milieu acide ($\text{pH} = 1$) et sans excès d'additif, le phénomène de complexation est minoritaire et non visible lors des études électrochimiques précédentes pour les systèmes partiels élémentaires.

Le tableau 23 récapitule les caractéristiques électrochimiques des domaines cathodique et anodique de l'électrolyte en présence de gélatine, associées aux phénomènes les plus vraisemblables.

	Pics	Potentiel où l'intensité est maximale	Densité de courant du pic	Observations
Domaine Cathodique	I' _c	-0,6 V/MSE	-0,4 mA/cm ²	Formation de cuivre métallique sous deux phases (l'une associée au cuivre et seul et l'autre attribué à l'alliage CuSn) - éventuelle réduction d'un complexe électroactif Cu(II)-gélatine
	II' _c	-0,7 V/MSE	-1 mA/cm ²	
	III' _c	-1 V/MSE	-1,1 mA/cm ²	Réduction de l'étain sous deux phases (l'une associée à l'étain seul et l'autre attribué à l'alliage CuSn) - éventuelle réduction de complexes Sn(II)-gélatine
	IV' _c	-1,2 V/MSE	-1,1 mA/cm ²	
Domaine Anodique	I' _a	-1 V/MSE	1,8 mA/cm ²	Oxydation de l'étain sous deux phases (l'une associée à l'étain seul et l'autre attribué à l'alliage CuSn) ou éventuelle oxydation de complexes Sn(II)-gélatine
	II' _a	-0,95 V/MSE	0,2 mA/cm ²	
	III' _a	-0,38 V/MSE	5 mA/cm ²	Oxydation du cuivre sous deux phases (Cuivre résiduel de l'alliage CuSn et cuivre seul) ou éventuelle oxydation de complexes Cu(II)-gélatine
	IV' _a	-0,3 V/MSE	4 mA/cm ²	

Tableau 23 : Données électrochimiques résumant les pics obtenus dans le domaine cathodique et dans le domaine anodique

III.3.3. Dépôts

Des revêtements Cuivre-Etain ont été réalisés à partir de solutions sans et avec gélatine, puis analysés afin d'étudier l'influence de la gélatine sur leur morphologie. L'électrodépôt CuSn a été effectué sur substrat de platine à une tension de $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 30 minutes. Le choix du potentiel optimal de réduction est effectué afin de pouvoir comparer à un même potentiel la réduction de l'alliage CuSn en présence et en absence d'additifs. Les images MEB obtenues sont regroupées sur la figure 68.

Sans additif, on retrouve une structure en aiguilles en extrême surface de l'alliage Cuivre-Etain, typique des whiskers d'étain, indiquant que l'électrodéposition d'étain s'effectue préférentiellement à l'extérieur et non dans le revêtement. Des composés intermétalliques se forment lors de l'électrodéposition. Puisque le volume de la maille n'a pas changé pour contenir les atomes supplémentaires, il en résulte une contrainte qui provoque la sortie de l'étain sous forme de whiskers. La partie cuivre du revêtement est caractérisé par des cristallites, facilement visibles et qui présentent une rugosité importante. Le dépôt sans additif n'est donc pas uniforme.

En présence de 1g/L de gélatine, la morphologie du revêtement de cuivre-étain obtenu dans les mêmes conditions est totalement différente : le revêtement est constitué de grains, et en surface, les aiguilles ne sont plus présentes. Le dépôt est plus homogène, et la taille des nodules est affinée. Comme dans le cas de l'électrodéposition du cuivre et de l'étain, **la gélatine agit sur le mode de**

nucléation lors de la formation de l'alliage se traduisant par une modification de la morphologie. La gélatine a un effet d'affineur de grains.

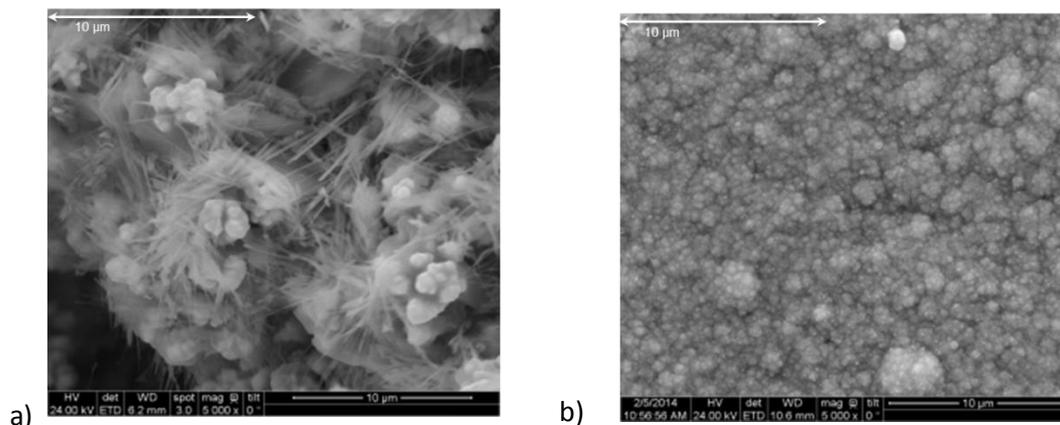


Figure 68 : Images Microscopiques (MEB) obtenues à un grossissement $\times 5000$ de l'alliage Cuivre-étain électrodéposé sur substrat de platine à $-1,3$ V/MSE pendant 30 minutes à partir d'une solution de $0,5M$ de sulfate de sodium, de $0,6M$ d'acide sulfurique (pH 1) avec $0,04 M$ de $CuSO_4$ et de $SnSO_4$ sans (a) et avec gélatine à 1 g/L (b)

III.3.4. Conclusion

En résumé, l'alliage CuSn sans additif peut être élaboré à partir d'un potentiel cathodique $E = -1,1$ V/MSE jusqu'à $E = -1,4$ V/MSE. Les conditions opératoires dans cette étude ont été fixées à $E = -1,3$ V/MSE. Cependant, la différence de potentiel de réduction entre les deux métaux est supérieure à $0,2$ V, ce qui signifie que la formation d'un alliage est difficile, avec le risque de codépôt. Dès lors qu'on ajoute la gélatine dans l'électrolyte, la différence de potentiel de réduction des deux métaux est diminuée et est inférieure à $0,2V$, indiquant la formation plus facile d'un alliage. Le potentiel de déposition optimal pour les alliages Cuivre-Etain en présence de gélatine est $E = -1,3$ V/MSE. La gélatine a une influence sur l'électrodéposition des revêtements Cuivre-Etain : elle modifie la morphologie des revêtements, en évitant la formation de whiskers et en affinant les dépôts.

Des hypothèses sur le phénomène de complexation ont été émises suite à l'apparition de pics cathodiques lors de l'électrodéposition des revêtements Cuivre-Etain. Pour vérifier si la formation de complexes est à considérer, il est nécessaire de s'intéresser à des molécules plus simples présentes dans la gélatine : ses acides aminés.

III.4. Influence de la glycine

La glycine, un des principaux acides aminés de la gélatine, est répandue pour son effet complexant lors de l'électrodéposition de métaux.

III.4.1. Potentiel libre

La présence de glycine modifie peu le potentiel libre de l'électrode de platine : sans glycine, il est de -145 ± 15 mV et avec glycine, il est de -160 ± 25 mV. La composition de la solution est modifiée quand on ajoute la glycine mais cela n'a pas d'influence significative sur les valeurs de potentiels libres.

III.4.2. Voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes illustrés sur la figure 69 permettent de montrer l'influence de la glycine sur l'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain. Les potentiels de réduction des métaux se trouvent à des valeurs $E_{Cu} = -0,7$ V/MSE pour la réduction du cuivre, et $E_{Sn} = -0,98$ V/MSE pour la réduction de l'étain. La glycine n'a pas d'influence sur les valeurs des potentiels de réduction de chacun de ces métaux, contrairement à la gélatine. La glycine n'a donc pas la même action que la gélatine lors de l'électrodéposition des revêtements cuivre-étain.

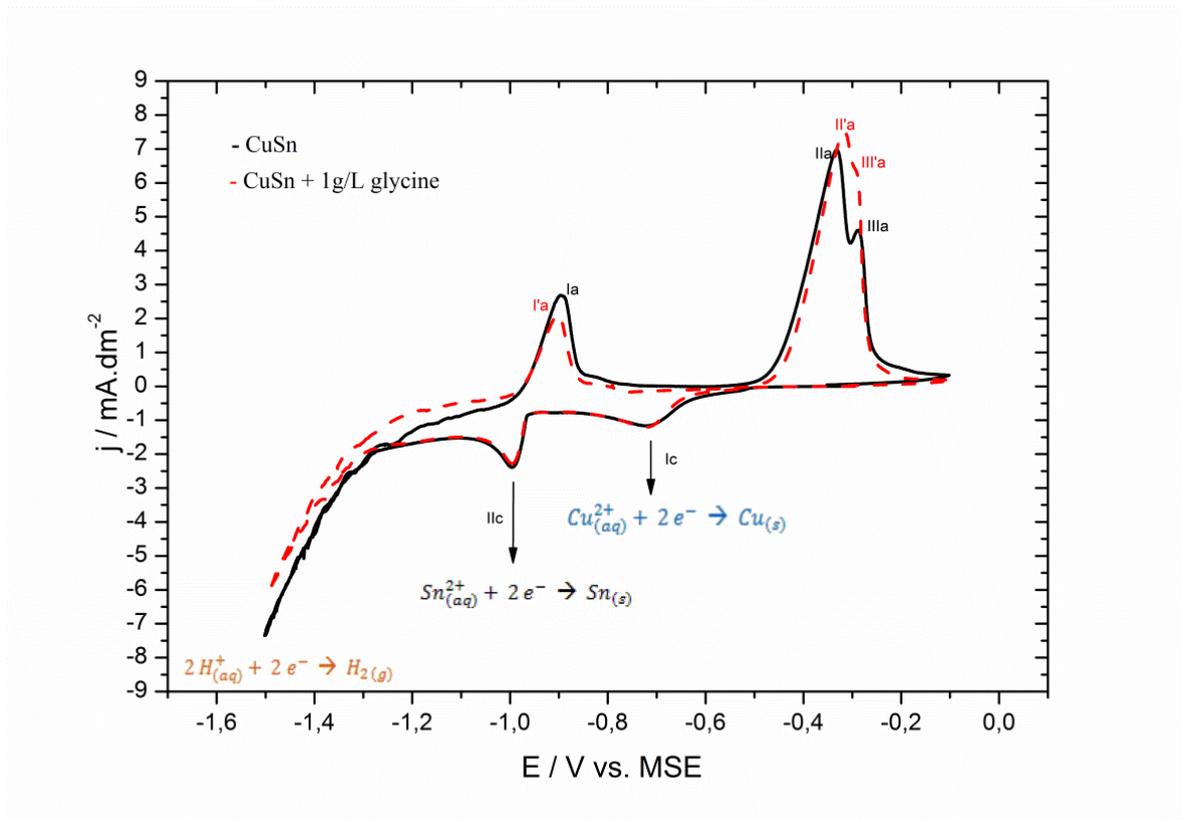


Figure 69 : Voltamogrammes cycliques montrant l'influence de la glycine à une concentration à 1 g/L d'une solution contenant l'électrolyte support et les deux espèces métalliques, vitesse de balayage $v = 10$ mV/s

III.4.3. Effet de la concentration

La voltamétrie cyclique est effectuée dans la plage de potentiels de $-0,1$ à $-1,5$ V/MSE sur des substrats de platine pour des solutions contenant différentes concentrations en glycine. Les voltamogrammes obtenus sont illustrés sur la figure 70 et les descriptions par rapport aux densités

de courant sont faites en fonction de leurs valeurs absolues. Sur la polarisation cathodique, la réduction des ions cuivriques n'est pas influencée par la présence de glycine. A partir de 2 g/L de glycine, le potentiel de réduction de l'étain se décale vers des potentiels plus négatifs. Cette modification peut être associée à une éventuelle complexation entre les ions stanneux et la glycine.

Compte-tenu du pH du milieu, cette complexation sera cependant limitée.

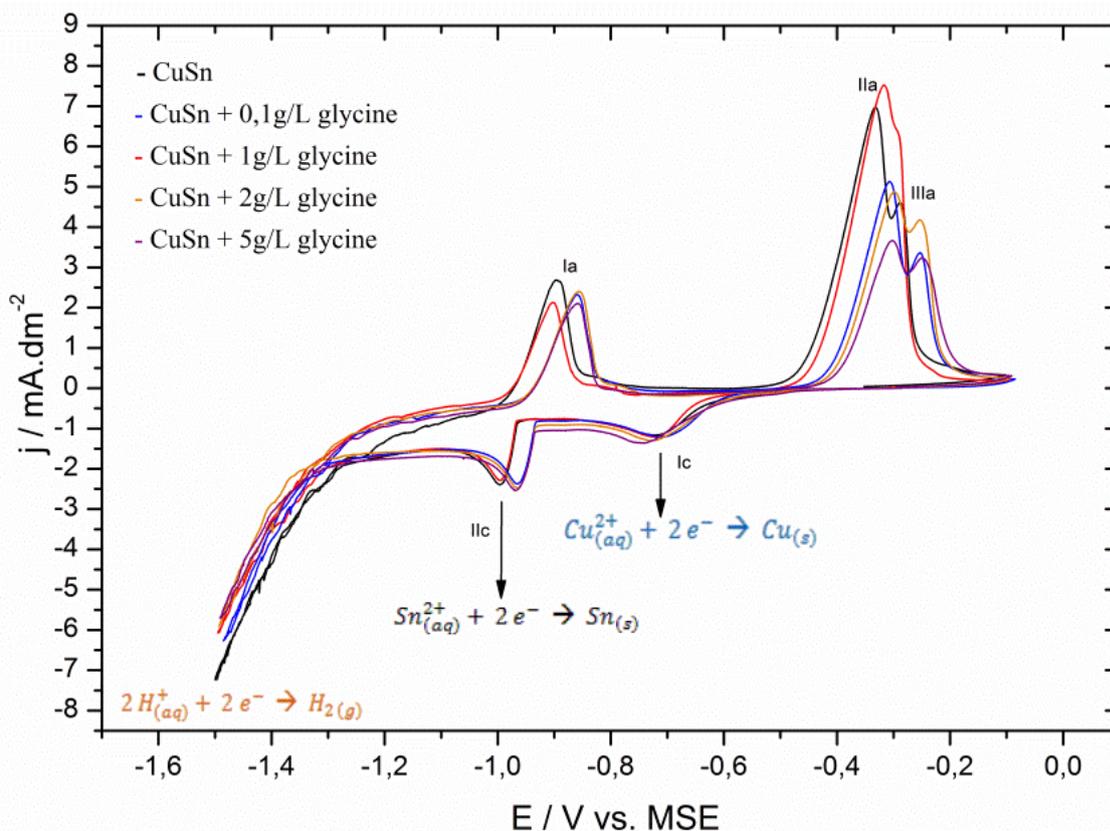


Figure 70 : Voltamétrie cyclique de l'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain en présence de l'électrolyte support sans (noir) et avec différentes concentrations en glycine : 0,1 g/L (bleu), 1g/L (rouge), 2g/L (orange) et 5 g/L (violet)

III.4.4. Dépôts

Des revêtements Cuivre-Etain ont été réalisés à partir de solutions sans et avec additif, puis analysés afin d'étudier l'influence de la glycine sur leur morphologie. L'alliage a été effectué sur substrat de platine à une tension de $E = -1,1$ V/MSE pendant 30 minutes.

Les images MEB obtenues sont regroupées sur la figure 71.

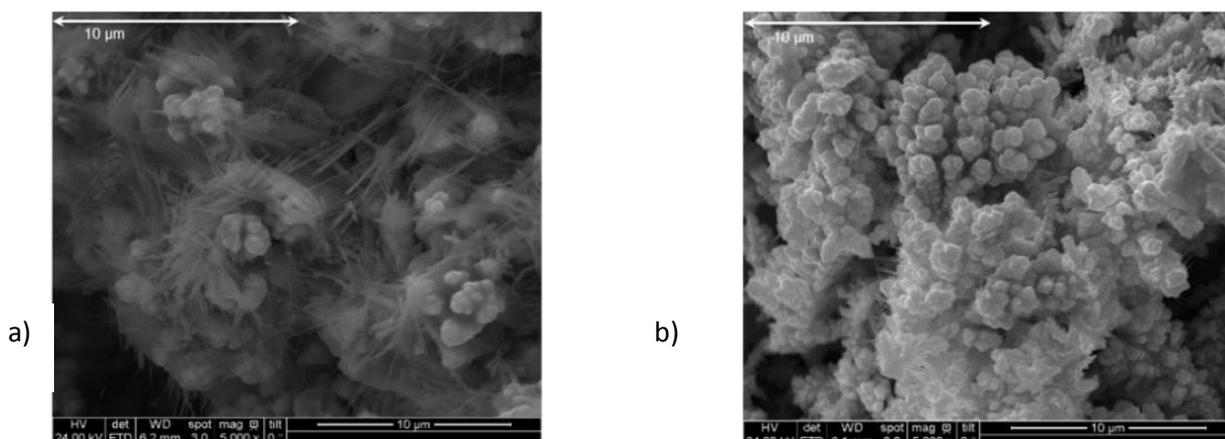


Figure 71 : Images Microscopiques (MEB) obtenues à un grossissement x 5000 de l'alliage CuSn électrodéposé sur substrat de platine à -1,1 V/MSE pendant 30 minutes à partir d'une solution de 0,5M de sulfate de sodium, de 0,6M d'acide sulfurique (pH 1) avec 0,04 M de CuSO_4 et de SnSO_4 sans (a) et avec glycine à 1 g/L (b)

L'alliage Cuivre-Etain réalisé sans additif présente en extrême surface des aiguilles que l'on peut relier aux whiskers d'étain. En présence de 1g/L de glycine, la morphologie du revêtement obtenu dans les mêmes conditions est différente : le revêtement est constitué de germes sous forme de nodules. **L'effet de la glycine rend la microstructure du dépôt beaucoup plus fine et dense**, comme pour la gélatine.

III.5. Influence des autres acides aminés

L'étude réalisée avec la gélatine montre que ce mélange agit sur l'électrodéposition du cuivre seul, de l'étain seul ainsi que sur l'électrodéposition de l'alliage Cuivre-Etain. Après l'étude de la glycine, qualifiée de complexant, l'acide glutamique, la proline et l'hydroxyproline, autres acides aminés majeurs dans la gélatine, ont été étudiés.

L'étude de l'influence de la concentration de ces acides aminés n'a pas permis d'établir un phénomène de complexation entre l'acide aminé et les espèces métalliques. Compte-tenu du milieu très acide, le phénomène d'adsorption serait donc majoritaire. Aucun des autres acides aminés n'a montré les mêmes résultats obtenus en électrochimie qu'avec la solution de gélatine complète. L'adsorption de celle-ci peut être due aux propriétés spécifiques de la protéine, associant tous ces acides aminés, et non un en particulier.

IV. Etude chronologique à différents potentiels de déposition

IV.1. Influence du potentiel sur la composition chimique par Fluorescence X

L'évolution de la composition du dépôt CuSn pour un temps de 10 min et pour différents potentiels de déposition est étudiée par analyse Fluorescence X (tableau 24), pour une solution contenant Cu^{2+} et Sn^{2+} sans gélatine. La composition chimique du dépôt varie en fonction du potentiel imposé, ce qui implique que durant l'élaboration du revêtement, la croissance est également modifiée.

La gélatine influe également sur ce résultat. Comme le prévoient les études électrochimiques, aux premiers potentiels imposés associés aux potentiels de réduction du cuivre ($E = -0,6 \text{ V/MSE}$ et $E = -0,75 \text{ V/MSE}$), la teneur en étain est très faible dans le revêtement CuSn en absence d'additif. A partir de $E = -0,95 \text{ V/MSE}$, la teneur en étain augmente jusqu'à atteindre 28% d'étain dans le revêtement. En absence de gélatine, et avec des concentrations métalliques en Cu (II) et en Sn (II) à 0,04M, on obtient alors une composition du revêtement de 33 % en étain, et de 67 % en cuivre à un potentiel de $E = -1,3 \text{ V/MSE}$. Le revêtement a une importante teneur en cuivre, dans les conditions opératoires définies dans notre étude en absence d'additif.

En présence de gélatine, la composition chimique du revêtement est modifiée. On a la présence d'étain dès le potentiel $-0,6 \text{ V}$, soit la formation de l'alliage Cu-Sn. Dès lors qu'on impose un potentiel plus important en valeur absolue, la teneur en étain augmente dans le dépôt jusqu'à dépasser celle en cuivre. A $E = -1,3 \text{ V/MSE}$, la teneur en étain est équivalente à 52 % et celle en cuivre à 48%. La gélatine influe donc sur la composition chimique de l'alliage, favorisant l'électrodéposition d'étain dans l'alliage.

$E_{\text{déposition}}$ (V/MSE)		-0,6	-0,75	-0,95	-1,2	-1,3
Sans additif	Cu	100 %	94%	88 %	72 %	67 %
	Sn	-	6 %	12 %	28 %	33 %
Avec 1 g/L de gélatine	Cu	98 %	95 %	82 %	61 %	48 %
	Sn	2 %	5 %	18 %	39 %	52 %

Tableau 24 : Evolution de la composition chimique des revêtements Cuivre-Etain en absence de gélatine et en présence de gélatine obtenus par chronoampérométrie à différents potentiels de réduction

IV.2. Etude structurale par analyses DRX

Tous les revêtements élaborés à différents potentiels ont fait l'objet d'une analyse par Diffraction des Rayons X suivant le protocole décrit dans le chapitre 4, partie I. Les diffractogrammes des revêtements Cu-Sn en absence et en présence de gélatine sont présentées sur les figures 72 et 73,

respectivement. Une comparaison de ces deux diffractogrammes à un potentiel de déposition de $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ est présentée en annexe 4.

Sans gélatine, de nombreuses phases de l'alliage apparaissent. Pour des revêtements élaborés à $E = -0,65 \text{ V/MSE}$, seule la phase de cuivre est distincte par une maille cubique faces centrées. Au potentiel $E = -0,95 \text{ V/MSE}$, une phase caractéristique du cuivre seul est toujours visible, une phase d'étain apparaît. Une phase caractéristique du revêtement Cu-Sn est présente et notée (Cu,Sn). La phase (Cu,Sn) est assimilée à la phase β pour les alliages Cu_3Sn composés de 25 à 26.5 poids% en étain. Cette phase diminue dès lors que la teneur en Sn augmente. C'est pourquoi, l'alliage de phase η - Cu_6Sn_5 est visible à des potentiels plus cathodiques (à partir de $E = -1,2 \text{ V/MSE}$), dès que la teneur en étain augmente dans le revêtement. Une autre phase $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$ de l'alliage se distingue également au-delà de $E = -1,2 \text{ V/MSE}$.

En absence d'additif, la formation de l'alliage est difficile et de nombreux composés intermétalliques se forment lorsque l'électrolyte ne présente pas d'additif. De plus, à partir du potentiel $E = -1,3 \text{ V/MSE}$, la présence d'une phase seule d'étain est identifiée en plus des autres phases, validant la présence des whiskers d'étain observés par images MEB en extrême surface.

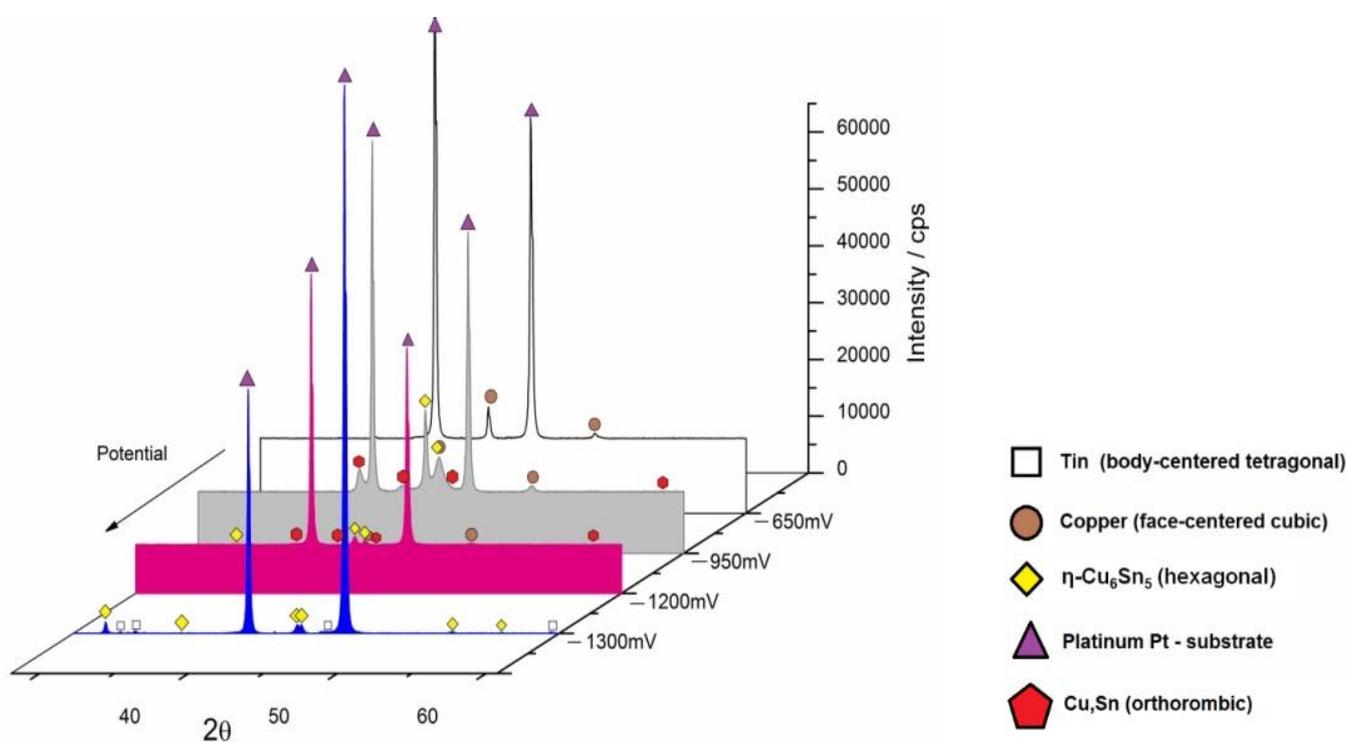


Figure 72 : Diffractogrammes montrant l'évolution de la composition structurale des revêtements Cuivre-Etain en absence de gélatine en fonction du potentiel appliqué pendant 30 minutes.

En présence de gélatine, le mécanisme est plus compliqué. Le réseau cristallin du cuivre à maille cubique est présent dès le potentiel $E = -0,65 \text{ V/MSE}$. A partir du potentiel $E = -0,8 \text{ V/MSE}$, la phase de l'alliage $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ obtenue présente une substitution des atomes de cuivre par des atomes d'étain dans le réseau de cuivre. Entre les potentiels $-0,9 \text{ V/MSE}$ et -1 V/MSE , le réseau qui se forme est complexe. Deux réseaux de l'alliage sont distincts dont l'un est celui de la phase du cuivre et l'autre est celui du cuivre-étain de phase η avec une déformation du réseau causée par la substitution des atomes de cuivre par ceux d'étain. Ces résultats sont en accord avec les résultats électrochimiques obtenus lors de l'étude des pics cathodiques et anodiques.

Dès qu'on a atteint le potentiel $E = -1,2 \text{ V/MSE}$, la phase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ devient prédominante, la maille est hexagonale et résulte d'un étirement de la maille du réseau cubique du cuivre. La présence de gélatine modifie la largeur des raies à mi-hauteur sur les diffractogrammes, ce qui signifie que la taille des grains évolue. Cette observation est confirmée par le calcul de la taille des cristallites de la maille CuSn à un potentiel égal à $E = -1,3 \text{ V/MSE}$. Pour un angle $2\theta = 53,53^\circ$ du réseau CuSn, la taille des cristallites sans gélatine est équivalente à 30 nm , contrairement à la valeur obtenue de 20 nm en présence de gélatine. En présence de gélatine, la taille des cristallites est affinée, ce qui confirme les résultats obtenus en microscopie électronique.

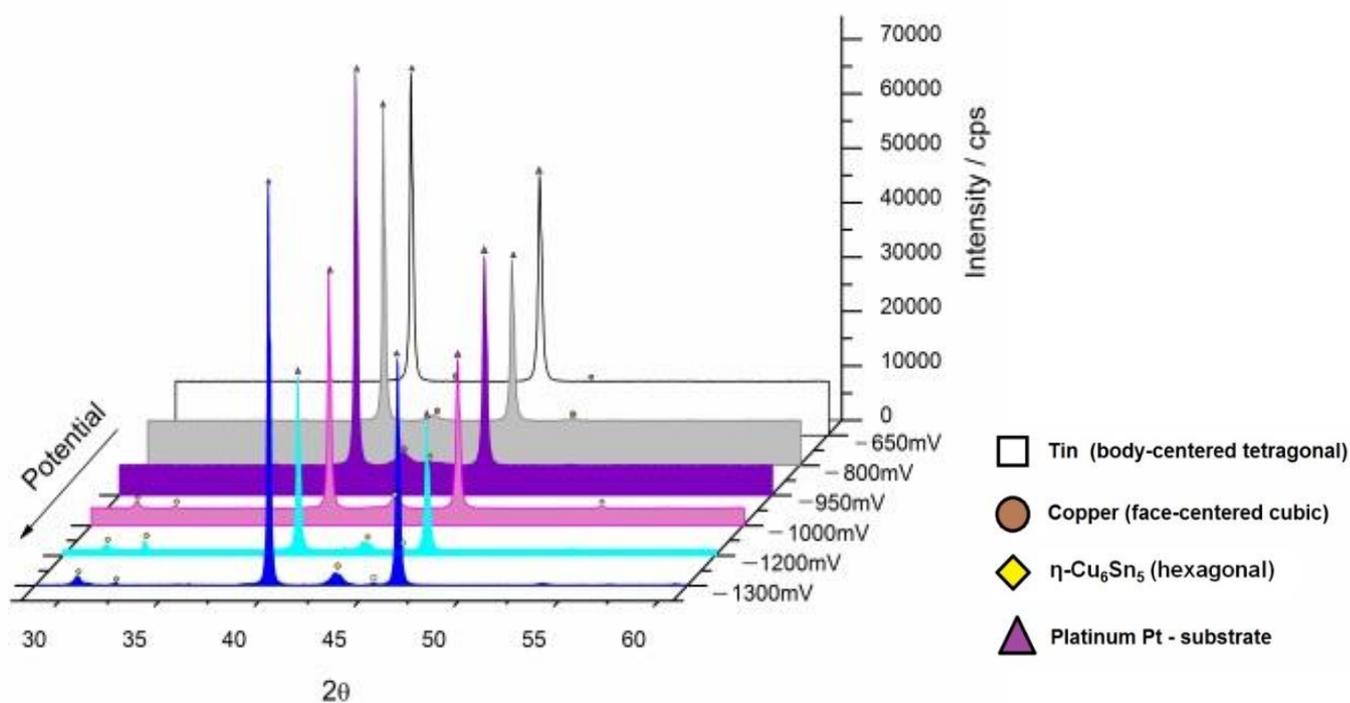


Figure 73 : Diffractogrammes montrant l'évolution de la composition structurale des revêtements Cuivre-Etain en présence d'une concentration de 1g/L en gélatine en fonction du potentiel appliqué pendant 30 minutes.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les réactions électrochimiques des ions cuivriques, des ions stanneux, et de la combinaison de ces deux espèces métalliques. L'étude électrochimique réalisée ici est riche en informations ; le tableau 25 répertorie les valeurs caractéristiques de chaque système lors de l'étude électrochimique.

Tableau 25 : Valeurs caractéristiques lors de l'analyse électrochimique pour chaque solution étudiée

Paramètres étudiés ($v=10$ mV/s)		Electrolyte support sans gélatine	Solution Cu^{2+} sans gélatine	Solution Sn^{2+} sans gélatine	Solution de référence ($Cu^{2+} + Sn^{2+}$)	Solution ($Cu^{2+} + Sn^{2+}$) + 1 g/L gélatine
Pics Cathodiques	1 ^{er} pic cathodique $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	-	-0,7 V/MSE -1,15 mA/cm ²	-	-0,7 V/MSE -1 mA/cm ²	-0,53 V/MSE -0,5 mA/cm ²
						-0,85 V/MSE -1 mA/cm ²
	2 ^{ème} pic cathodique $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-	-	-0,98 V/MSE -1,65 mA/cm ²	-0,98 V/MSE -1,7 mA/cm ²	-1 V/MSE -1,2 mA/cm ²
						-1,2 V/MSE -1,25 mA/cm ²
	3 ^{ème} pic cathodique $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0,75 V/MSE	-0,96 V/MSE	-1,4 V/MSE	-1,3 V/MSE	-1,4 V/MSE

La présence de gélatine dans la solution modifie les réactions électrochimiques des différents systèmes simples ou binaires. L'ajout de la gélatine entraîne les modifications suivantes :

- Une diminution du potentiel libre du substrat dès l'immersion de celui-ci dans la solution contenant l'additif ;
- Un déplacement du potentiel d'électrodéposition du cuivre d'environ 0,15 V/MSE vers des valeurs cathodiques
- Une diminution des couches formées de cuivre (3 à 2)
- L'apparition de nouveaux pics cathodiques lors de l'étude électrochimique
- Une modification de la morphologie des revêtements : absence de whiskers d'étain et homogénéité du revêtement

- L'affinement de la taille des nodules du revêtement
- Une augmentation de la teneur en étain dans les revêtements
- Une apparition d'une seule phase de l'alliage Cu_6Sn_5

La gélatine a donc un effet sur l'électrodéposition des revêtements cuivre-étain et plus précisément sur les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline. La gélatine ralentit le processus de déposition de cuivre et moins celui de l'étain, et permet de rapprocher l'écart de potentiel entre les deux métaux de l'alliage (cuivre et étain).

Un autre phénomène a montré son influence dans cette étude électrochimique : l'éventuelle adsorption de la gélatine sur le substrat de platine. La formation instantanée d'une couche de gélatine adsorbée sur la surface du substrat de platine peut également modifier l'état de surface et provoquer les modifications observées sur les revêtements élaborés.

Références

- [1] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615 (2008) 91
- [2] B. Horvath, T. Shinohara, B. Illès, Corrosion properties of tin-copper alloys containing in aspect of tin whisker growth, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 439
- [3] C.T.J. Low, F.C. Walsh, Linear sweep voltammetry of the electrodeposition of copper from a methanesulfonic acid bath containing a perfluorinated cationic surfactant, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3050
- [4] C. Zanella, S. Xing, F. Deflorian, Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu-Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte, *Surface and Coatings Technology* (2013)
- [5] C.T.J. Low, F.C. Walsh, The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5280
- [6] E.P. Barbano, G.M. De Oliveira, M.F. De Carvalho, I.A. Carlos, Copper-tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added, *Surface and Coatings Technology* (2013)
- [7] N.M. Martyak, R. Seefeldt, Additives-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolyte, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4303
- [8] N. Pewnim, S. Roy, Electrodeposition of tin-rich Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 498
- [9] M.C. Gomez-Guillen, B. Gimenez, M.E. Lopez-Caballero, M.P. Montero, Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources : A review, *Food Hydrocolloids* 25 (2011) 1813
- [10] C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, A. Foissy, J.F. Argillier, Interactions between gelatin and sodium dodecyl sulphate : binding isotherm and solution properties, *Colloid Polymers Sciences* 282 (2004)

- [11] N. Ktari, M. Jridi, R. Nasri, I. Lassoued, H. Ben Ayed, A. Barkia, M. Nasri, Characteristics and functional properties of gelatin from zebra blenny skin, *Food Science and Technology* 58 (2014)
- [12] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallisation of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645 (2010) 94
- [13] V. Kublanovsky, K. Litovchenko, Mass transfer and mechanism of electrochemical reduction of copper (II) from aminoacetate electrolyte, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2000) 10
- [14] M.C. Esteves, P.A.A. Sumodjo, E.J. Podlaha, Electrodeposition of CoNiMo thin films using glycine as additive : anomalous and induced codeposition, *Electrochimica Acta* 56 (2011)
- [15] A. Shavorskiy, T. Eralp, K. Schlute, H. Bluhm, G. Held, Surface chemistry of glycine on Pt{111} in different aqueous environments, *Surface science* 607 (2013) 10
- [16] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Electrochemical studies of Zn underpotential/overpotential deposition on a nickel electrode from non-cyanide alkaline solution containing glycine, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5443
- [17] E. Mattsson, J.O.M. Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, *Transactions of the faraday society* 55 (1959)
- [18] J.O.M. Bokris, M. Enyo, Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions, *Transactions of the faraday society* 58 (1962)
- [19] M. Quinet, Influence de deux additifs organiques sur l'électrodéposition de cuivre : la thiourée et la saccharine, Thesis, Université de Franche-Comté (2008)
- [20] C. Alonso, M.J. Pascual, H.D. Abruna, Influence of organic adsorbates on the under and overpotential deposition of copper on polycrystalline platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 42 (1997)
- [21] S. Wen, J.A. Szpunar, Nucleation and growth of tin on low carbon steel, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2393
- [22] D. Grujicic, B. Pesis, Electrodeposition of copper : the nucleation mechanism, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901

- [23] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M Sabri, Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 265
- [24] A.I. Danilov, J.E.T. Andersen, E.B. Molodkina, Y.M. Polukarov, P. Moller, J. Ulstrup, The influence of intermediate particles on the nucleation of copper on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* 43 (1997)
- [25] M. Wünsche, H. Meyer, R. Schumacher, Formation and properties of UPD copper deposits on polycrystalline platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 40 (1995)
- [26] M. Muratsugu, F. Ohta, Y. Miya, T. Hosokawa, S. Kurosawa, N. Kamo, H. Ikeda, Quartz Crystal Microbalance for the Detection of Microgram Quantities of Human Serum Albumin: Relationship between the Frequency Change and the Mass of Protein Adsorbed, *Anal. Chem.* 65 (1993)
- [27] R. Schumacher, J.G. Gordon and O. Melroy, Observation of Morphological Relaxation of Copper and Silver Electrodes in Solution using a Quartz Crystal Microbalance, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 216 (1987)
- [28] R. Schumacher, G. Borges, K.K. Kanazawa, The Quartz Microbalance: a Sensitive Tool to probe Surface Reconstructions on Gold Electrodes in Liquid, *Surface Science* 163 (1985)

Chapitre 2 : Etude du phénomène d'adsorption de la gélatine sur un substrat polycristallin de platine

Dans le précédent chapitre, l'influence de la gélatine sur les mécanismes d'électrodéposition de l'alliage cuivre-étain a été étudiée. La présence d'une surtension permettant de rapprocher les potentiels de réduction des deux métaux peut résulter soit de la présence d'une complexation entre les espèces électroactives et la gélatine, soit de la présence d'un phénomène d'adsorption à la surface du substrat de platine.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter des compléments d'information sur les mécanismes mis en œuvre: complexation ou adsorption. Différentes techniques de caractérisation sont déployées pour identifier le phénomène d'adsorption de la gélatine, et en déduire son mécanisme.

I. Interactions électrolyte/substrat

I.1. Rappels

Si les conditions cinétiques ou énergétiques permettent à l'additif de se fixer à la surface, il y a adsorption. C'est pourquoi, il est nécessaire d'identifier les interactions présentes entre l'additif et le substrat [1-3].

L'adsorption des protéines est un processus complexe qui est déterminé par la présence d'interactions entre les différents éléments du système [4-6] :

- ✓ La protéine
- ✓ La surface
- ✓ Le milieu environnant (solvant)

En fonction des propriétés de chaque élément du système, illustrées dans le tableau 26, le phénomène d'adsorption peut être plus ou moins présent, mettant en jeu des forces spécifiques, schématisées sur la figure 74, et rappelées dans l'annexe 2.

Propriétés des protéines	Propriétés de surface	Propriétés du milieu environnant
- Point isoélectrique - Structure 3D - Nature des groupements - Liaisons hydrogène - Distribution de charge - Stabilité conformationnelle	- Composition chimique - Groupes fonctionnels - Morphologie de surface - Hydrophile/hydrophobe - Energie de surface libre - Potentiel de surface	- pH - force ionique - température/pression - conditions hydrodynamiques - concentration en protéine - composés ioniques

Tableau 26 : Différents paramètres de chaque élément du système influant le phénomène d'adsorption d'une protéine sur une surface solide

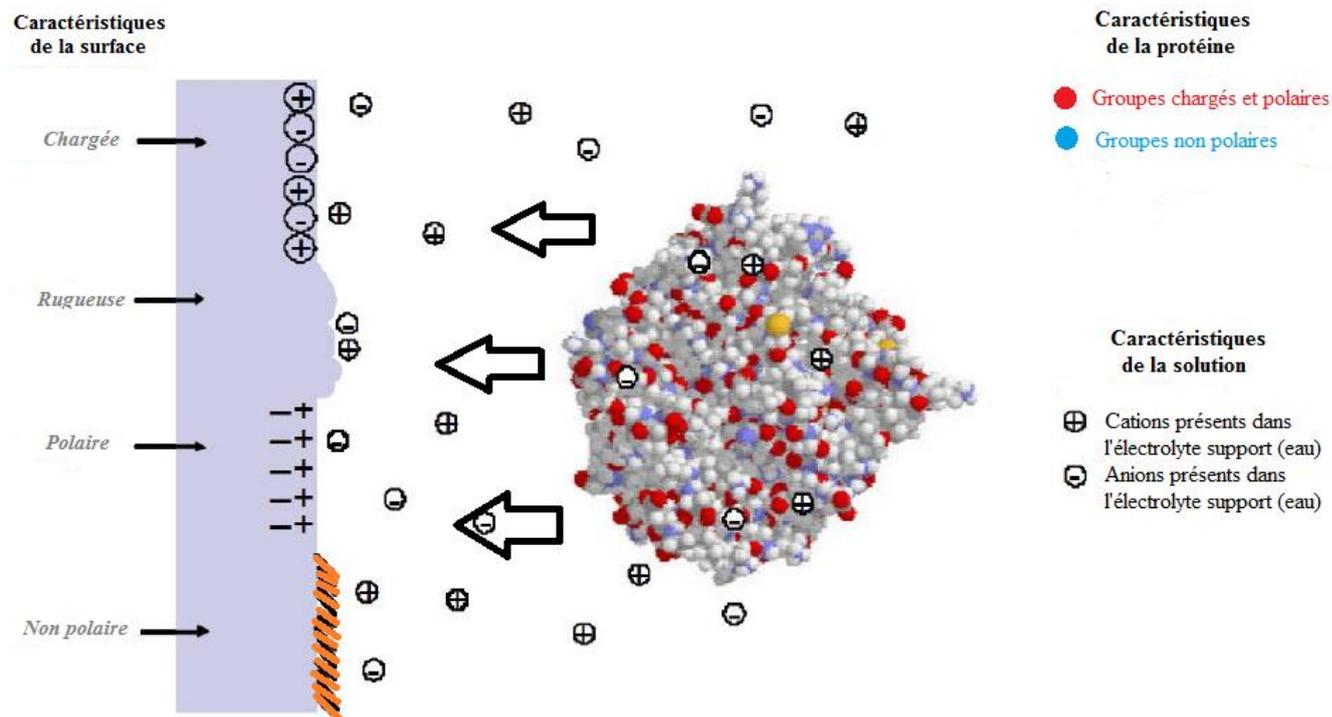


Figure 74 : Représentation des différentes caractéristiques de la surface, de la protéine et du milieu environnant pouvant modifier le processus d'adsorption [7]

1.2. Techniques mettant en évidence le phénomène d'adsorption

Il existe un certain nombre de techniques qui permettent d'évaluer l'adsorption de substances organiques, ici les protéines, sur des surfaces solides telles que les substrats de platine [8-12].

Les techniques classiques d'étude appliquées aux protéines adsorbées sont :

- La mesure des isothermes d'adsorption dans différentes conditions
- L'étude de la désorption
- L'étude de la stabilité en température des protéines adsorbées par microcalorimétrie DSC

L'étude de la structure ou la conformation des protéines adsorbées peut s'effectuer par d'autres techniques innovantes : ellipsométrie [13-14], infrarouge [15-18], fluorescence (fluorimétrie) [14, 19], ... résumées dans le tableau 27.

Techniques	Principes	Références
Microbalance à quartz (QCM)	Changement de la fréquence d'oscillation du dispositif piézoélectrique lors de l'augmentation de masse (informations sur les processus d'adsorption et de désorption)	[20]
Ellipsométrie	Changement dans l'état de la lumière polarisée à la réflexion – nécessité d'avoir une surface réfléchissante (méthode optique pour obtenir la quantité de protéines adsorbée)	[21]
Spectroscopie de fluorescence (fluorimétrie)	Modification du spectre de fluorescence de la protéine lors de l'adsorption	[13, 14, 22]
Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)	Variation du spectre d'absorption infrarouge de la protéine (information sur la structure des protéines adsorbées)	[15-18, 23]
Microscopie à force atomique (AFM)	Interactions atomiques entre la surface modifiée et la sonde de balayage (informations sur le changement structurel de la surface lors de l'adsorption)	[24]

Tableau 27 : Quelques techniques permettant d'identifier le phénomène d'adsorption [20-24]

Parmi tous ces procédés, plusieurs techniques complémentaires ont été étudiées. Tout d'abord, une étude électrochimique est réalisée afin d'étudier l'influence de l'adsorption de la gélatine sur les mécanismes d'électrodéposition d'un alliage. De ce fait, un protocole opératoire est mis au point pour réaliser une adsorption préalable de la gélatine sur la surface de platine. Ensuite, des techniques de caractérisation ont été déployées : une approche par XPS afin d'observer les modifications de la surface, et d'en identifier les groupements visibles. Cette technique a été complémentaire à la technique PM-IRRAS (proche de la technique FTIR). Des mesures d'angles de contact ont aussi été effectués afin d'étudier la mouillabilité de la surface après adsorption de la protéine.

1.3. La complexation : un phénomène minoritaire

Au vu des résultats précédents présentés dans le chapitre I partie II, la présence de gélatine modifie le processus d'électrodéposition de l'alliage Cuivre-Etain.

Comme indiqué dans la littérature [25-27], le cuivre (II) est connu pour former un complexe avec la glycine, acide aminé de la gélatine [25], à différents pH :

- CuGl^+ (pH 1,5-3)

- CuGl_2 (pH de 4 à 7,5)
- CuGl_3^- (pH > 8.5)

Le pH étant fixé à 1 tout au long de notre étude, seul le complexe CuGl^+ peut être présent dans l'électrolyte.

Les courbes de polarisation (figure 75) sont utilisées pour définir les caractéristiques d'électrodéposition du cuivre et identifier la présence de complexes Cu(II)-gélatine. Les résultats montrent la présence d'un seul pic cathodique ($E = -0,7 \text{ V/MSE}$) pour une solution sans additif, et en présence d'additif, ce pic est décalé vers des potentiels plus négatifs ($E = -0,85 \text{ V/MSE}$). Il n'y a cependant pas d'autres pics de réduction, qui indiqueraient la formation d'un complexe.

Toutefois, quand la concentration en gélatine est augmentée jusqu'à 5 g/L de gélatine (couleur rouge), la valeur de densité de courant du pic est plus faible ($j = -0,7 \text{ mA / cm}^2$) que pour la solution sans additif ($j = -0,5 \text{ mA / cm}^2$).

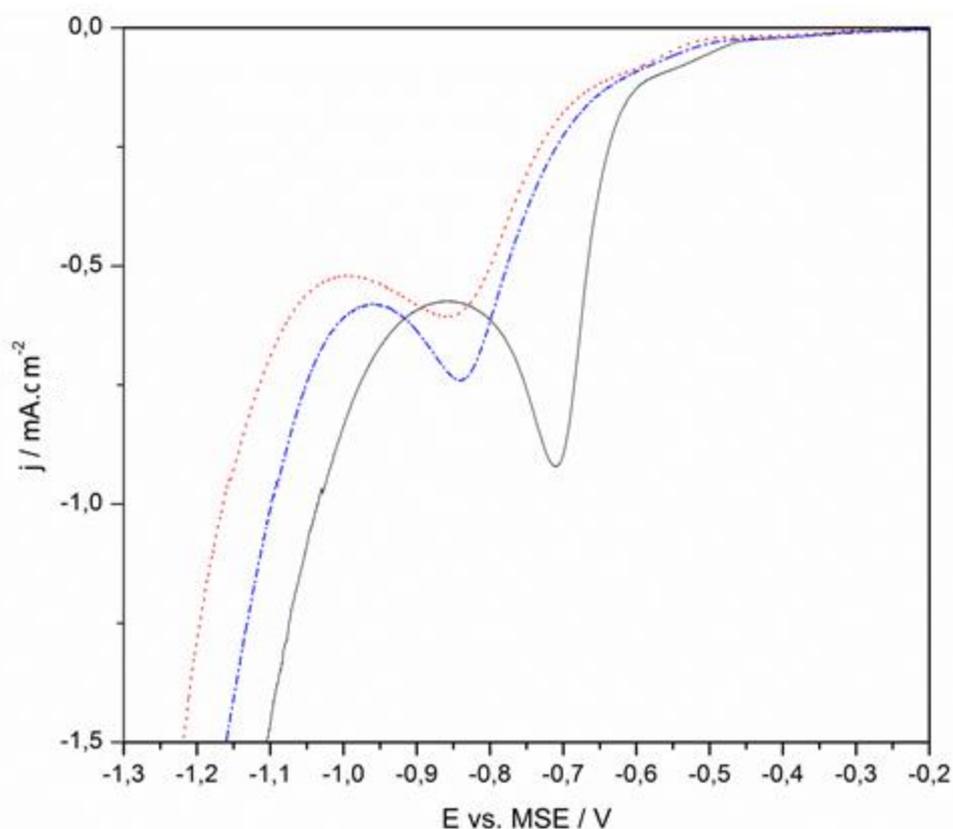


Figure 75 : Effet de la concentration de la gélatine sur les courbes de polarisation cathodique en présence de Cu^{2+} (—), de Cu^{2+} et de 1g/L de gélatine (—), et de Cu^{2+} + 5 g/L de gélatine (—). Vitesse de balayage: 10 mV / s.

Sans autres pics cathodiques, on peut conclure que les complexes entre les ions cuivriques et la gélatine n'ont pas d'influence significative lors de l'électrodéposition à pH 1. Plusieurs auteurs ont montré que la formation de complexes avec les ions cuivriques et la glycine est plus facile dans des

solutions alcalines. Kublanovsky et Litovchenko [27] ont montré que seul CuGl^+ est formé à un pH entre 1,5 et 3 dans le cas d'un excès de ligand, tandis que Saban *et al.* [28] ont montré que la gélatine subit une décomposition dans un électrolyte acide sulfurique cuivreux.

Compte tenu des conditions de travail très acides, et du fait que l'additif est présent en faible quantité, le phénomène de complexation n'est pas prédominant, et n'impacte donc pas les résultats électrochimiques.

En conséquence, nous détaillerons dans la suite de ce chapitre le phénomène d'adsorption. Comme nous l'avons vu précédemment, l'adsorption des protéines sur des surfaces solides fait intervenir un grand nombre de facteurs qui peuvent agir séparément ou simultanément. La complexité et la diversité des mécanismes d'adsorption en rendent l'étude difficile.

II. Etude électrochimique

II.1. Protocole opératoire

La méthode utilisée dans cette étude est celle qui a été utilisée par Magali Quinet *et al.* [29] lors de son étude sur l'adsorption de la thiourée sur un substrat de platine.

Le protocole est le suivant ; il est illustré sur la figure 76:

- Le substrat est un disque de platine polycristallin ($S=0,33 \text{ cm}^2$), identique à celui utilisé pour les études électrochimiques. La préparation de surface avant toute manipulation est similaires aux précédents résultats évoqués auparavant (chapitre 4, partie 1)
- Une solution contenant une concentration connue de gélatine est préparée. Puis, le platine est immergé dans cette solution, en fonction de différents paramètres (température ou temps d'immersion). Lors de cette étape, la gélatine doit s'adsorber à la surface de la pastille de platine.
- Le substrat de platine, après avoir été retiré de la solution contenant la gélatine, est rincé à l'eau ultra-pure, puis séché dans un courant d'azote.
- Pour finir, le substrat est prêt à être caractérisé par diverses techniques.

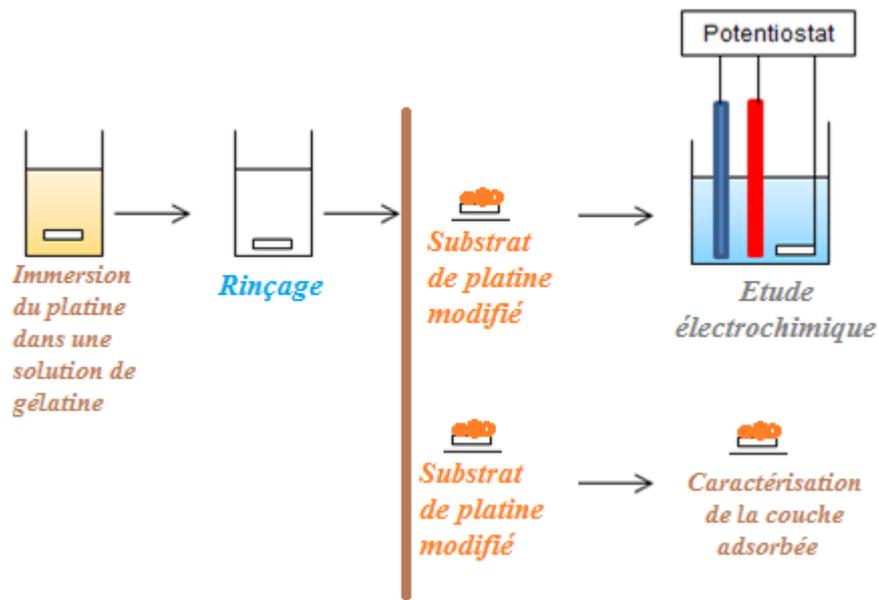


Figure 76 : Protocole pour réaliser et étudier l'adsorption de la gélatine sur substrat de platine

Deux paramètres ont été étudiés afin de mettre en place un protocole opératoire reproductible et fiable pour toute la suite de ce chapitre. Ces deux paramètres sont liés aux propriétés intrinsèques de la gélatine :

- **un chauffage à 40 °C** lors de l'immersion du substrat de platine dans la solution de gélatine (le chauffage permet la solubilisation entière de la gélatine dans l'électrolyte), ce facteur peut être déterminant pour l'étape d'adsorption en sachant qu'il peut favoriser ce phénomène ou dénaturer la protéine.
- **le mode de séchage** avant analyse (séchage par sèche-cheveux : température, séchage à l'azote) est important pour la suite afin de savoir si la température a une action sur la réversibilité de l'adsorption et elle provoque la modification de la structure que peut prendre la protéine.

La figure 77 présente les différentes courbes de polarisation cathodiques obtenues pour l'évaluation du chauffage. Pour rendre aisée toute comparaison, une étude a été faite pour le cuivre Cu(II) en l'absence de gélatine, identifiée comme référence.

Concernant l'adsorption au préalable de la gélatine, l'influence du chauffage est mise en évidence par la courbe bleue qui présente un palier accentué (entre -0,45V/MSE à -0,6 V/MSE. Le potentiel de réduction du cuivre débute à -0,6 V/MSE lorsqu'il y a chauffage, tandis que dans les deux autres cas (référence et sans chauffage), la réaction débute à un potentiel plus cathodique de -0,65 V/MSE

jusqu'à atteindre une intensité maximale de $j = -1,2 \text{ mA/cm}^2$ à $E = -0,7 \text{ V/MSE}$ pour la référence. L'intensité réduite du pic de réduction du cuivre en présence de chauffage résulte d'une inhibition des sites actifs limitant la réduction des ions Cu^{2+} . Avec cette première analyse, le chauffage de la gélatine semble limiter l'électrodéposition ultérieure du Cu(II) , ce qui n'est pas compatible avec l'objectif de l'électrodéposition du Cu . Pour la suite de l'étude, les solutions ne seront pas chauffées, ce qui permet aussi de ne pas dénaturer la protéine.

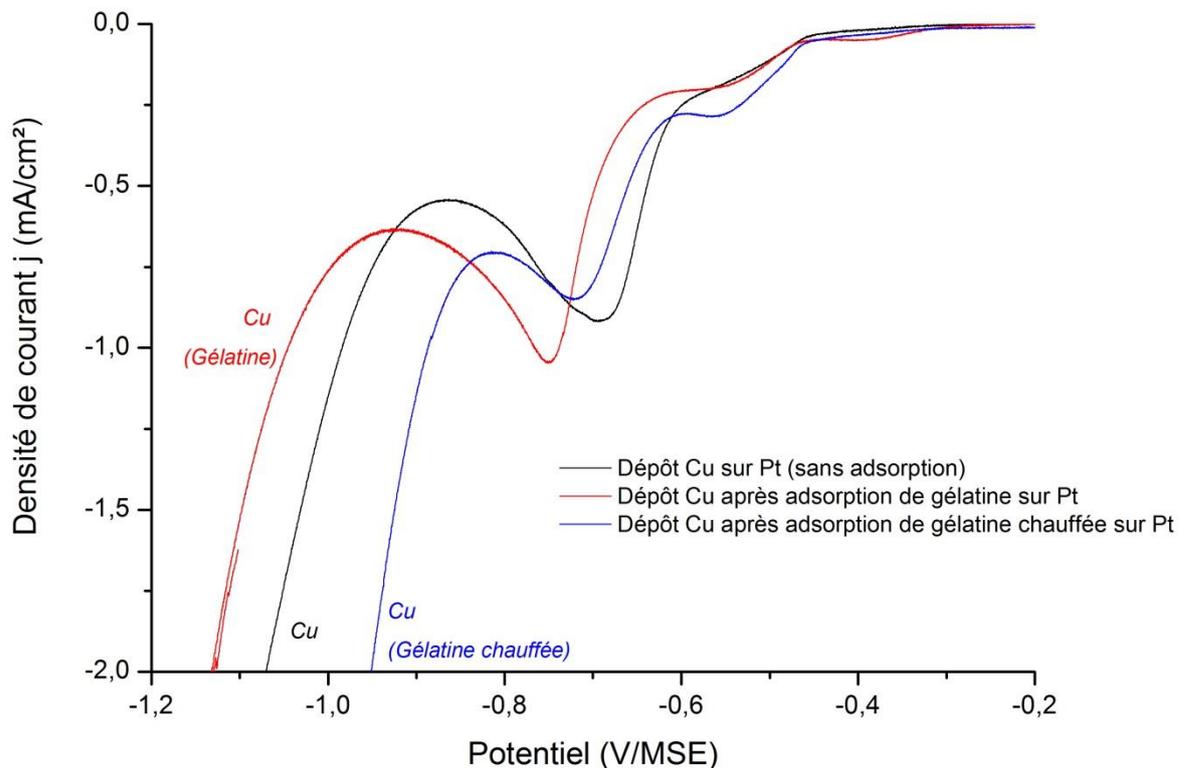


Figure 77: Courbes de polarisation cathodiques étudiant le paramètre de chauffage (température = 40°C) lors de l'électrodéposition de cuivre dans un électrolyte contenant $0,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ et $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ sur une surface de platine modifiée pendant 20 h avec 10 g/L de gélatine et non modifiée, $v = 10 \text{ mV/s}$

La figure 78 permet d'étudier le second paramètre : le mode de séchage.

Le séchage à l'azote conduit à une modification du palier de l'oxygène dissous présent entre $-0,45 \text{ V/MSE}$ et $-0,6 \text{ V/MSE}$. Cependant, pour la suite de l'étude et dans l'intention de caractériser le film de gélatine présent à la surface de platine, il va être nécessaire d'étudier en PM-IRRAS ou en XPS l'élément azote, et ce séchage peut venir perturber cette analyse. C'est pourquoi, on va privilégier par la suite le séchage par action de la température sans polluer la surface modifiée.

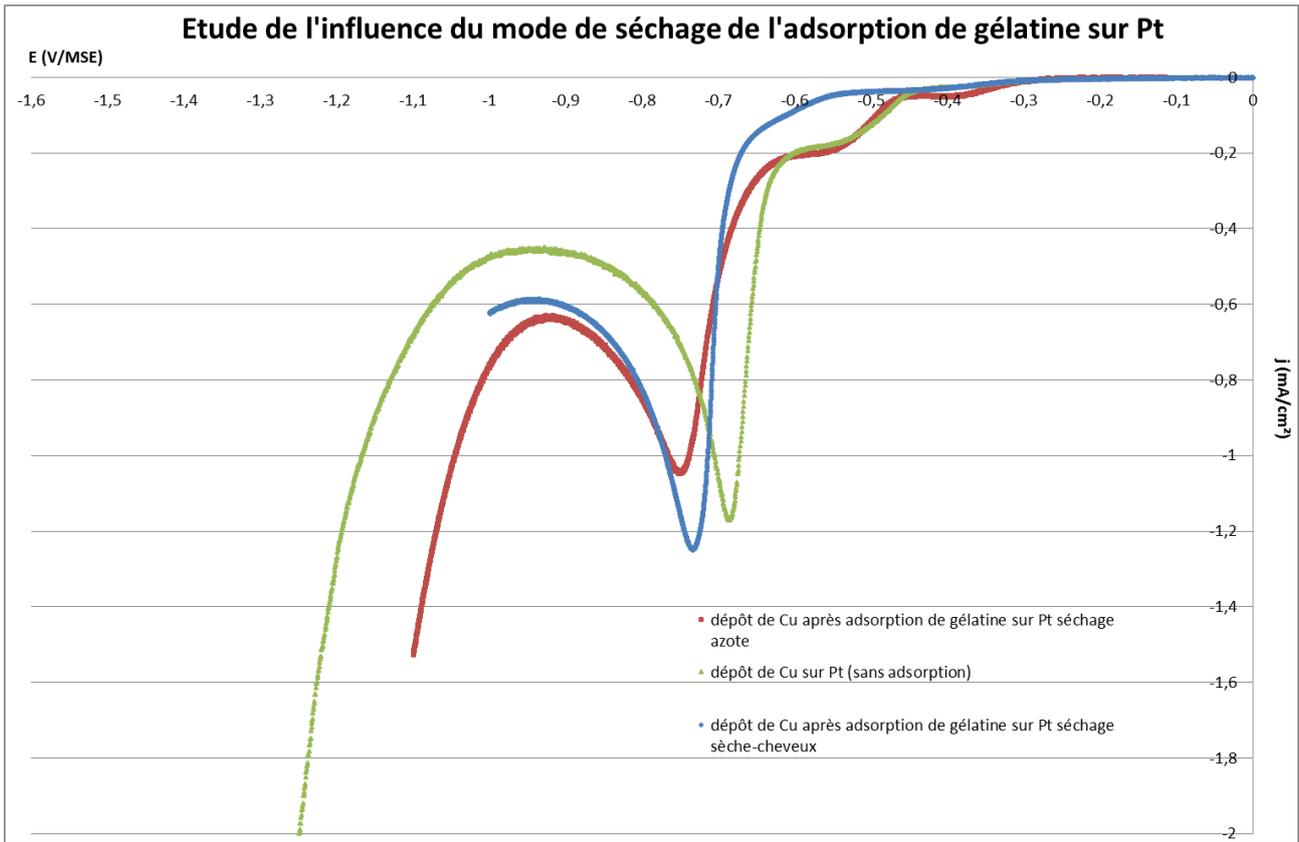


Figure 78: Courbes de polarisation cathodiques étudiant le paramètre de séchage lors de l'électrodéposition de cuivre dans un électrolyte contenant 0.6 M H₂SO₄ et 0.5 M Na₂SO₄ sur une surface de platine modifiée pendant 20 heures avec 10 g/L de gélatine et non modifiée, v = 10 mV/s

Différents paramètres sont à étudier lorsqu'un phénomène d'adsorption se produit (tableau 3):

- le temps d'immersion, qui permet d'informer sur la cinétique de la réaction (réaction instantanée ou non)
- la concentration d'équilibre de l'espèce adsorbée, qui indique l'affinité plus ou moins forte de la molécule avec la surface.

Le tableau 28 illustre les paramètres de formulation lors de l'adsorption préalable de la gélatine sur le substrat de platine.

Paramètres	Concentration	Temps d'immersion
Gélatine	De 0,5 g/L à 10 g/L	De 5 minutes à 20 heures
Electrolyte support	[Na ₂ SO ₄] = 0,5 M [H ₂ SO ₄] = 0,6 M	

Tableau 28 : Paramètres utilisés lors de l'adsorption de la gélatine sur la surface du substrat de platine

La suite de l'étude porte sur ces deux paramètres (concentration et temps d'immersion), afin de d'observer si ces facteurs ont une influence sur le mécanisme d'adsorption de la gélatine (figure 79).

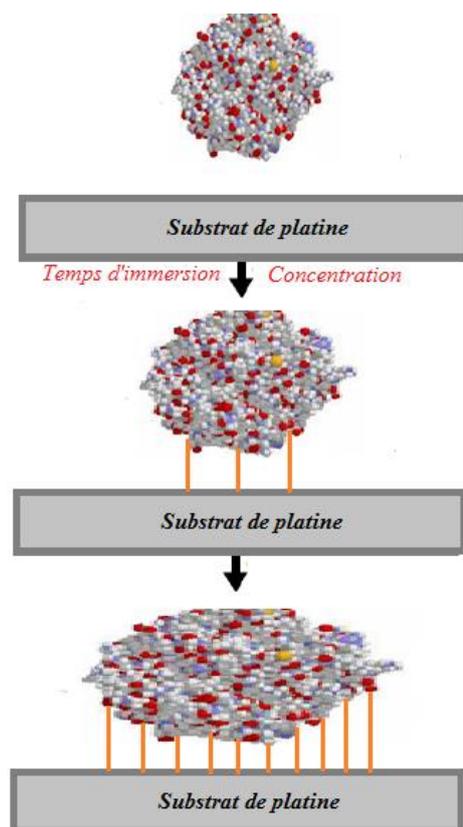


Figure 79 : Paramètres étudiés lors de l'adsorption de la gélatine : le temps d'immersion et la concentration en gélatine

II.2. Etude du potentiel libre

II.2.1. Rappels des résultats en présence de la gélatine dans l'électrolyte

Le suivi des potentiels libres en présence ou non de l'additif dans la solution de sel support ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) est réalisé pendant 30 minutes et montré sur la figure 80. Ce résultat est déjà évoqué dans le chapitre précédent.

Cependant, ceci est pour rappeler la diminution du potentiel libre en présence de gélatine dans l'électrolyte. Ce résultat a aussi été observé pour les électrolytes contenant les espèces métalliques suivantes : Cu^{2+} seul, Sn^{2+} seul ou en présence de Cu^{2+} et Sn^{2+} . L'interface électrolyte/substrat présente alors des modifications liées à la présence de l'additif.

L'objectif, par la suite, est d'illustrer l'évolution du potentiel libre sur une surface de platine modifiée par la présence de gélatine.

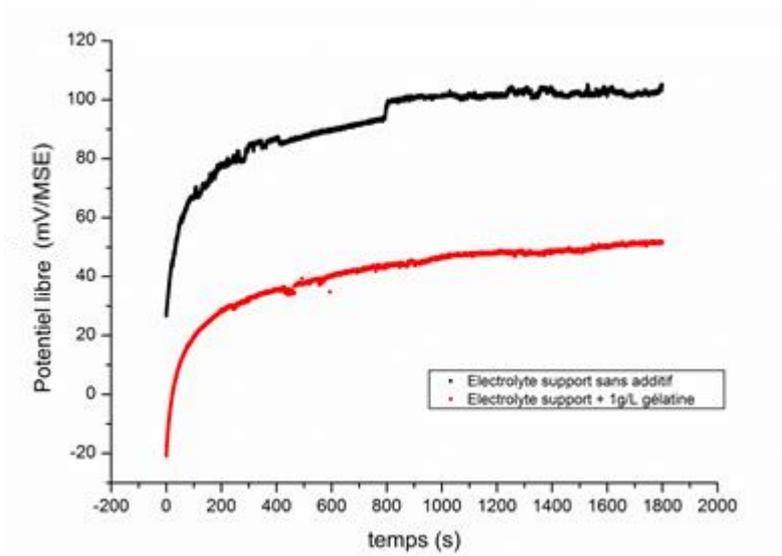


Figure 80 : Suivi du potentiel libre pendant 30 minutes dans l'électrolyte support ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) sans additif (en noir) et avec gélatine dans l'électrolyte à une concentration de 1 g/L (en rouge)

II.2.2. Adsorption au préalable de la gélatine sur le substrat

Le potentiel libre du Pt préalablement en contact avec une solution de sel support ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) avec 10 g/L de gélatine est mesuré pour différents temps d'immersion (figure 81) dans une solution contenant l'électrolyte support ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) et les espèces métalliques Cu^{2+} .

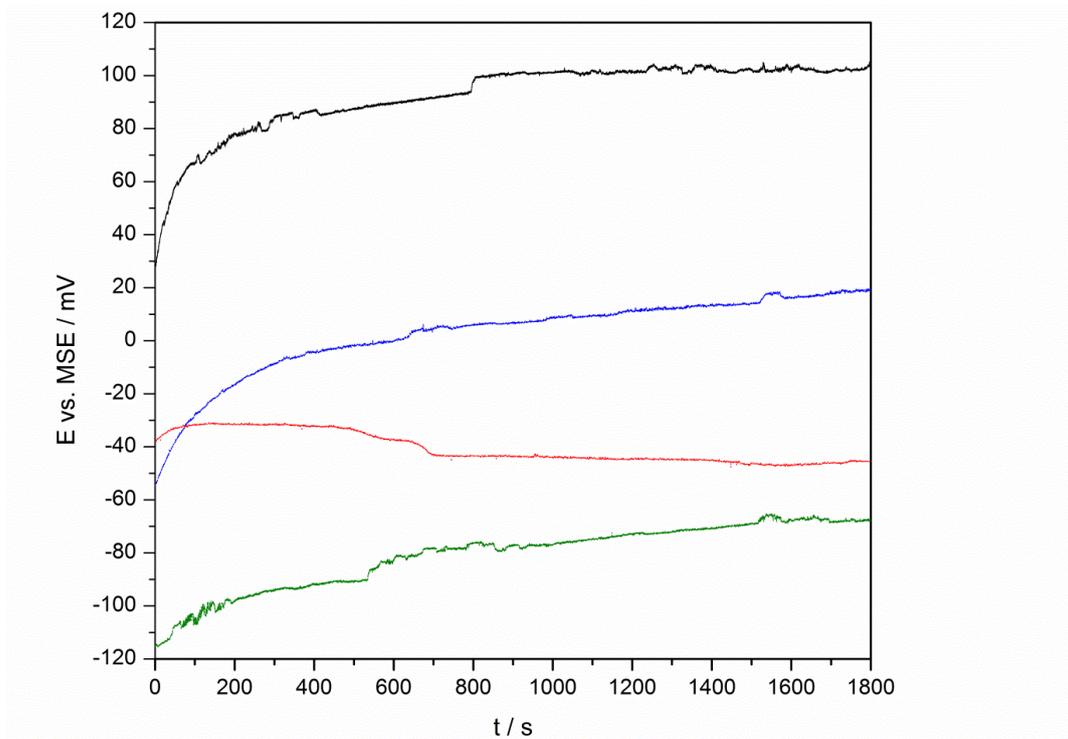


Figure 81 : Potentiels libres du substrat de platine non modifié (sans gélatine) (noir) et du substrat de platine modifiés par immersion dans une solution de 10 g/L de gélatine en fonction du temps d'immersion : 5 minutes (bleu), 15 minutes (rouge) et 20 h (vert) dans une solution contenant $H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Cu^{2+}$

Plus le temps d'immersion est grand, plus le potentiel libre diminue. Cela signifie que le temps d'immersion dans la solution contenant 10g/L de gélatine a une influence sur la modification de surface du platine. On peut aussi en déduire que le phénomène commence instantanément, puisque dès que le substrat est modifié pendant 5 minutes, le potentiel libre est déjà modifié et est plus négatif. Cette expérience permet d'obtenir des informations concernant la cinétique de réaction de l'adsorption. Les interactions entre l'additif et le substrat sont non négligeables, et l'adsorption de la gélatine se fait instantanément, dès que le substrat de platine est immergé et en contact avec l'additif.

Le potentiel libre obtenu à un temps d'immersion de 5 minutes est si similaire aux valeurs mesurées lorsque la gélatine se trouve dans l'électrolyte contenant les espèces : Cu(II), Sn(II) ou les deux éléments) : 30 ± 30 mV/MSE.

Le potentiel libre du Pt préalablement en contact avec une solution de sel support ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) avec différentes concentrations en gélatine (0 à 10 g/L de gélatine) est mesuré pour un temps d'immersion de 15 minutes (figure 82) dans une solution contenant l'électrolyte support ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) et les espèces métalliques Cu^{2+} et Sn^{2+} .

La concentration en gélatine a une influence sur les valeurs de potentiel libre. Plus la surface est modifiée au contact d'une solution concentrée en protéine, plus le potentiel libre est diminué. La gélatine modifie donc bien l'interface électrolyte/substrat.

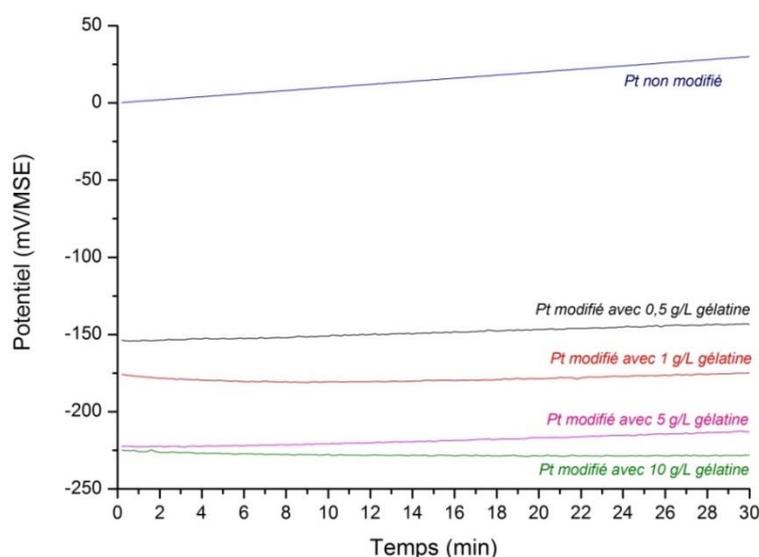


Figure 82 : Potentiels libres du substrat de platine non modifié (sans gélatine) et du substrat de platine modifié pendant 15 minutes par une solution contenant une concentration en gélatine : 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L et 10 g/L dans une solution contenant $H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Cu^{2+} + Sn^{2+}$

II.3. Courbes de polarisation

Des voltamétries cycliques ont été réalisées pour chaque solution : Cu^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$ sans modification et avec modification de la surface de platine par la gélatine. Le potentiel appliqué varie de 0 à -1.1 V/MSE et revient à 0, la vitesse de balayage est de 10 mV/s.

II.3.1. Electrolyte contenant les ions cuivriques

La figure 83 représente les courbes de polarisation de l'électrodéposition de cuivre sur une surface Pt non modifiée et sur une surface Pt modifiée préalablement dans une solution de gélatine à 10 g/L pendant 20 heures. Pour la solution contenant uniquement les cations Cu^{2+} , un seul pic anodique est obtenu. Dès que le substrat a été en contact préalable avec la gélatine, une légère diminution de l'intensité est observée, ainsi qu'un léger décalage vers des potentiels plus positifs.

Dans le domaine cathodique, un seul pic cathodique est observé dans les deux cas. Cependant, lorsque la surface de platine est modifiée par la gélatine, un décalage du pic de réduction est observé vers des potentiels plus négatifs : sans modification préalable du substrat, l'électrodéposition du cuivre débute à un potentiel de réduction de -0,7V/MSE jusqu'à atteindre une intensité maximale ($j = -1,15 \text{ mA/cm}^2$). Lorsque la surface est modifiée par la présence de gélatine, l'électrodéposition débute à un potentiel -0,75 V/MSE en atteignant une intensité maximale ($j = -1,2 \text{ mA/cm}^2$).

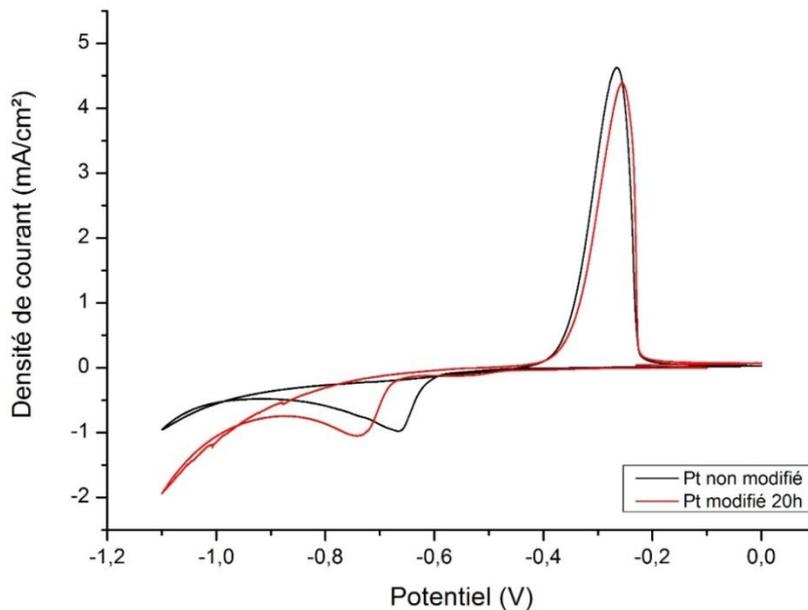


Figure 83 : Courbes de voltamétrie cyclique lors de l'électrodéposition du cuivre ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}^{2+}$) sur un substrat de platine non modifié (noir) et sur un substrat de platine modifié dans une solution de gélatine à 10 g/L pendant 20 heures (rouge), vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV/s}$

La figure 84 représente la partie cathodique des courbes de polarisation de l'électrodéposition du cuivre sur une surface de platine non modifiée, et sur une surface de platine modifiée par une solution de gélatine à 10 g/L pendant 20 heures. La vitesse de balayage a été réduite afin d'observer plus précisément les phénomènes qui ont lieu.

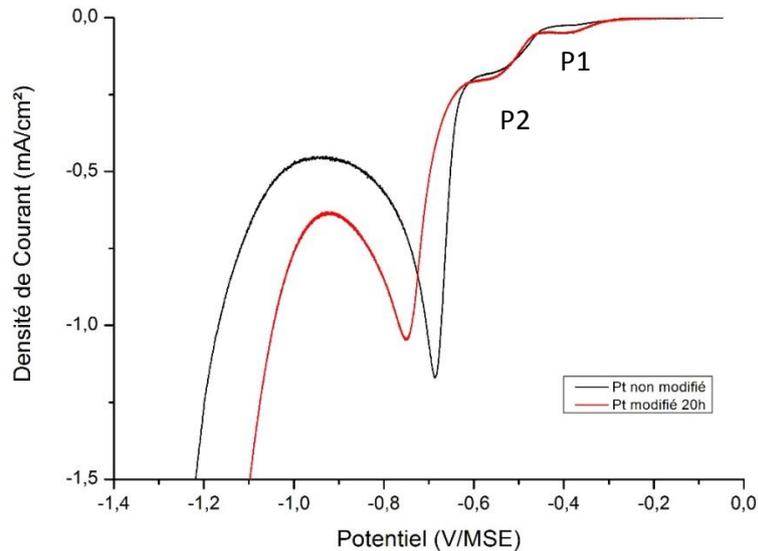


Figure 84 : Courbes de polarisation cathodiques lors de l'électrodéposition du cuivre sur un substrat de platine non modifié (noir) et sur un substrat de platine modifié dans une solution de gélatine à 10 g/L pendant 20 heures (rouge), vitesse de balayage $v = 5 \text{ mV/s}$

La figure 84 présente les pics de réduction du cuivre, dont deux premiers sous forme de plateaux qui n'apparaissent pas lorsque la vitesse de balayage est supérieure (figure 83). Le premier plateau (P1), observé entre $-0,3 \text{ V/MSE}$ et $-0,4 \text{ V/MSE}$ peut être attribué à la présence de courants de réduction dus à l'oxygène dissous présent dans la solution de cuivre. Cependant, l'autre palier (P2) observé entre les potentiels de $-0,5 \text{ V/MSE}$ à $-0,6 \text{ V/MSE}$ peut correspondre au processus UPD du cuivre, généralement proche du potentiel de $-0,5 \text{ V/MSE}$. Cette observation conduit à penser que le pic cathodique du cuivre à $0,7 \text{ V/MSE}$ est associé au processus OPD. Ces hypothèses vont dans le même sens que les résultats obtenus par Magali Quinet sur l'adsorption préalable de la thiourée sur une surface de platine lors de l'électrodéposition de cuivre [29-30].

Les deux paramètres présentés auparavant ont été étudiés pour l'électrodéposition du cuivre : le temps d'immersion et la concentration en gélatine.

Dans un premier temps, le temps d'immersion de la surface de platine dans une solution de gélatine à 10 g/L est étudié. La figure 85 présente les différentes voltamétries cycliques obtenues en fonction du temps d'immersion allant de 15 minutes à 48 heures. Un seul pic anodique (figure 85) est observé

quel que soit le temps d'immersion. Dans le cas où la surface est modifiée, un léger déplacement du pic anodique est obtenu ainsi qu'une diminution de l'intensité maximale de ce pic.

Lorsque le temps d'immersion augmente, le pic de l'électrodéposition du cuivre (figure 85) est de plus en plus déplacé vers des potentiels négatifs. Effectivement, dès que la surface est modifiée pendant 15 minutes, le potentiel de réduction est diminué de 100 mV. Pour des temps d'immersion de 15 minutes et de 20 heures, le potentiel de réduction n'est pas modifié, seule l'intensité du pic augmente lorsqu'on atteint 20 heures de temps d'immersion. Pour un temps d'immersion de 48h, le potentiel est de nouveau décalé vers des potentiels plus négatifs.

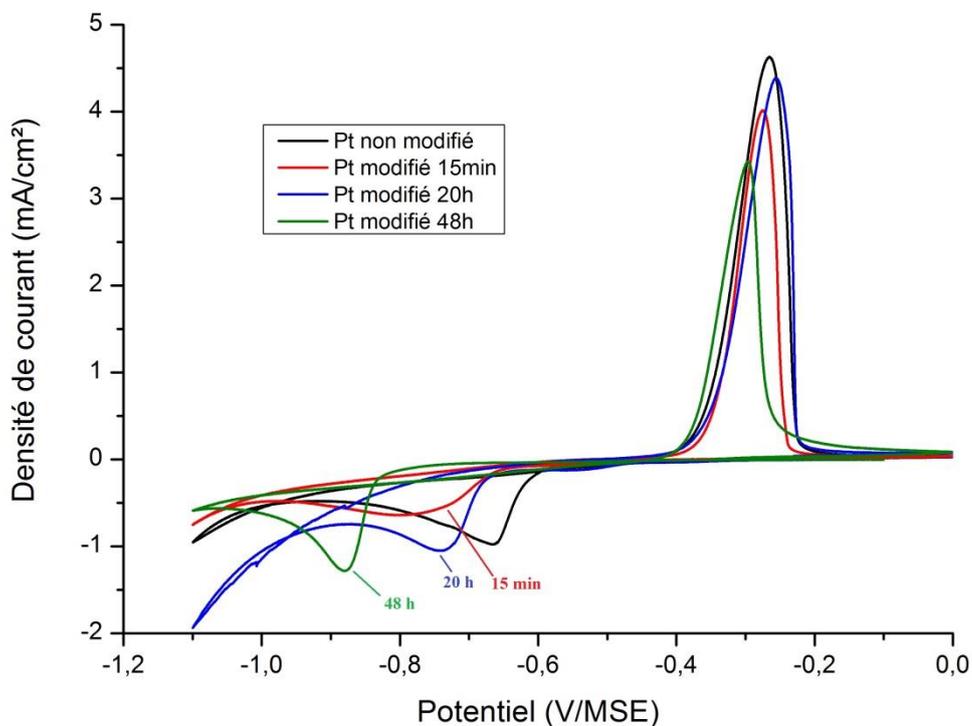


Figure 85 : Influence du temps d'immersion sur l'électrodéposition du cuivre lors des courbes de voltamétrie cyclique sur des substrats de platine non modifié (noir) et modifiés en fonction du temps d'immersion 15min (rouge), 20h (bleu) et 48h (vert) contenant 10 g/L de gélatine, vitesse de balayage 10 mV/s

La figure 86, quant à elle, montre l'effet de la concentration en gélatine présente dans la solution lors de l'électrodéposition de cuivre sur la densité de courant. L'allure générale permet de dire que la densité de courant cathodique diminue lorsque la concentration en gélatine augmente. Cette observation peut suggérer donc un phénomène d'adsorption [31]. Le recouvrement de la surface de l'électrode, noté θ , peut être déterminée selon l'équation suivante [32-33]:

$$\theta = 1 - \frac{i_{ads}}{i} \quad \text{Eq 23}$$

Où i est la densité de courant maximale atteinte par le pic de réduction sans gélatine et i_{ads} représente la densité de courant maximale atteinte par le pic de réduction en présence de gélatine dans la solution.

En annexe 5 se trouvent les figures présentant toutes les concentrations obtenues pour l'étude de la réduction du Cu (II) permettant d'établir les isothermes d'adsorption.

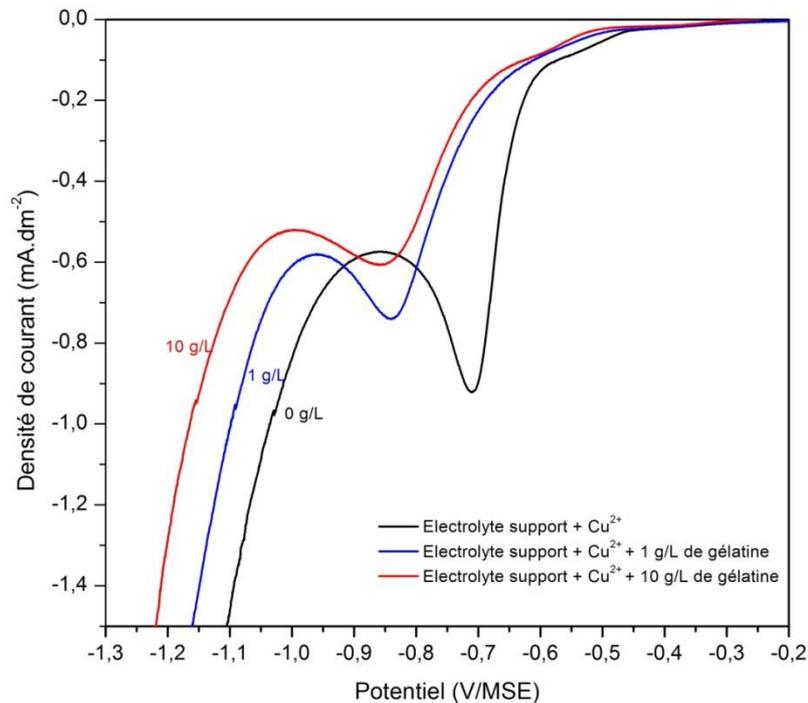


Figure 86 : Courbes de polarisation cathodique dans une solution contenant $H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Cu^{2+}$ avec différentes concentrations en gélatine 1 g/L et 10 g/L dans l'électrolyte, vitesse de balayage : 10 mV/s

II.3.2. Electrolyte contenant les ions stanneux

La figure 87 décrit les courbes de polarisation cathodique de l'électrodéposition de l'étain sur une surface de platine non modifiée, et modifiée préalablement par la présence de gélatine à 10 g/L pendant 20h. Un décalage du potentiel de réduction de l'étain est observé vers des valeurs plus négatives, comme précédemment pour l'électrodéposition de cuivre. Sur une surface de platine non modifiée, la réduction des ions Sn^{2+} atteint une intensité maximale de pic à $E = -0,98$ V/MSE. Lorsque la surface est modifiée, la valeur du potentiel où le pic atteint une intensité maximale se déplace vers des valeurs plus négatives : $E = -1,1$ V/MSE. De plus, l'intensité du pic augmente fortement. Ce décalage indique une modification de la surface par la gélatine, et peut être représentatif du phénomène d'adsorption.

En annexe 5 se trouvent les figures présentant toutes les concentrations obtenues pour l'étude de la réduction du Sn (II) permettant d'établir les isothermes d'adsorption.

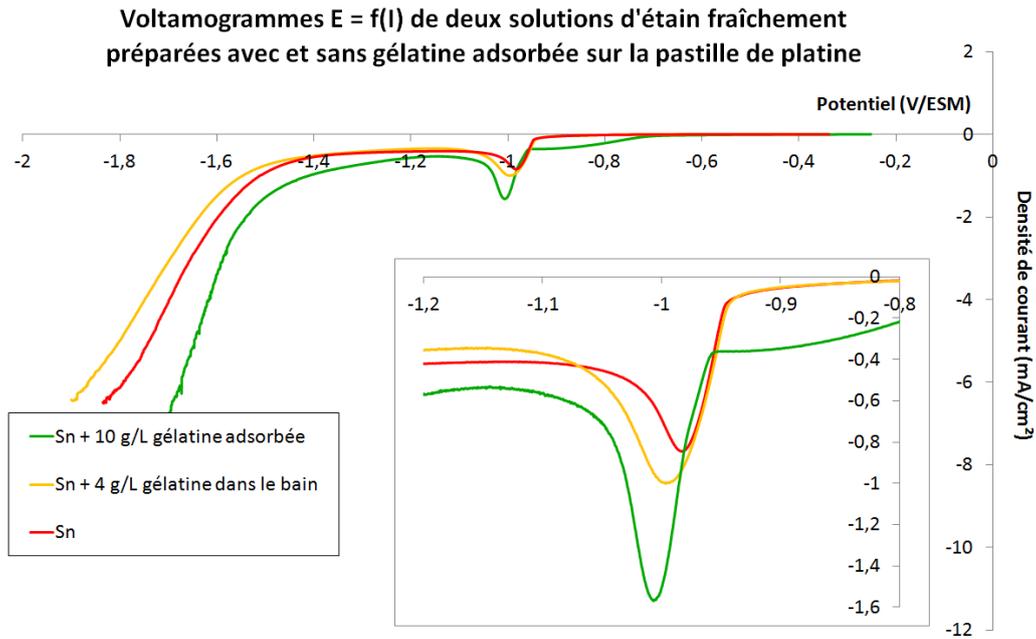


Figure 87 : Courbes de polarisation cathodique de l'électrodéposition de l'étain sur une surface de platine non modifiée, et une surface de platinée modifiée par la gélatine à 10 g/L pendant 20h, vitesse de balayage : 10 mV/s

Suite aux figures 86 et 87, on peut représenter le recouvrement de la surface de l'électrode de travail en fonction de la concentration en gélatine présente dans la solution lors de l'étude électrochimique (figure 88).

Ce taux augmente de 0,1 à 0,4 lorsque la concentration en gélatine augmente de 0,5 g/L à 10 g/L lors de l'électrodéposition du cuivre. Concernant l'électrodéposition de l'étain, le taux de recouvrement augmente de 0,1 à 0,6 dès lors que la concentration en gélatine augmente dans l'électrolyte.

La figure 88 peut être interprétée comme une isotherme d'adsorption détectée par voie électrochimique. Selon la littérature et les résultats obtenus (figure 88), les molécules de gélatine s'adsorbent sur le substrat de platine, soit par formation d'un film qui agit comme une barrière physique, ou en interagissant avec la surface et en participant aux réactions électrochimiques [34]. A partir d'une certaine concentration en gélatine en solution, le taux de recouvrement n'évolue plus jusqu'à atteindre une asymptote à 0,4 pour l'électrodéposition du cuivre et à 0,6 pour celle de l'étain.

Cela signifie que la surface est saturée, et la gélatine ne s'adsorbe plus sur le platine. Elle peut encore participer aux réactions électrochimiques mais elle ne joue plus de rôle à la surface.

C'est pourquoi le modèle d'adsorption le plus probable est celui de Langmuir, caractéristique d'une monocouche à la surface de platine.

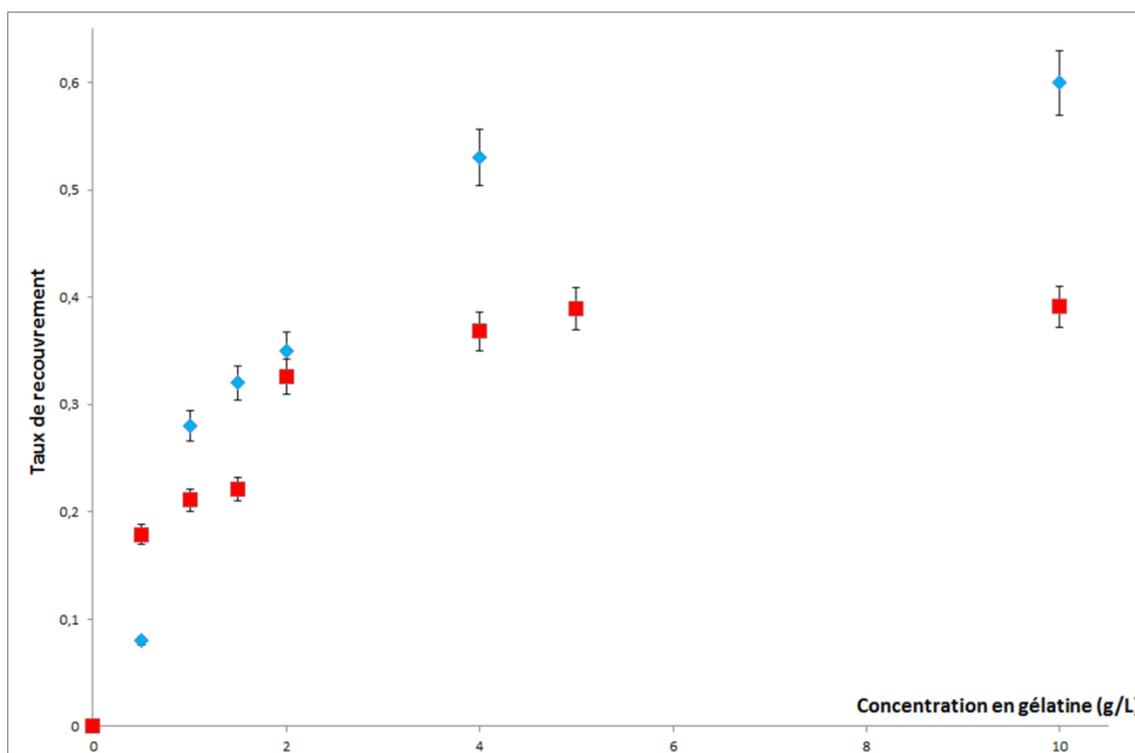


Figure 88 : Taux de recouvrement de la surface de platine en fonction de la concentration en gélatine en solution obtenus par l'étude électrochimique de la figure 12 [32-33]

Les protéines qui s'adsorbent sur des surfaces solides, comme la gélatine, adoptent une configuration spécifique à travers de nombreuses interactions (interactions hydrophobes, de Van Der Waals, des liaisons hydrogène et électrostatiques) [35-36].

La présence de gélatine à la surface induit un effet de blocage, réduisant ainsi le nombre de sites actifs présents à la surface qui diminue la réduction du cuivre (diminution de la densité de courant).

II.3.3. Electrolyte contenant les ions cuivriques et les ions stanneux

La figure 89 représente les courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition de cuivre-étain sur une surface Pt non modifiée et sur une surface Pt modifiée préalablement dans une solution de gélatine à 10 g/L pendant différents temps d'immersion : 5 min, 15 min et 20h.

On constate que, comme pour les espèces métalliques seules (Cu^{2+} et Sn^{2+}), le phénomène d'adsorption est rapide. Dès que le substrat de platine est modifié pendant 5 minutes, la réduction des ions cuivriques Cu(II) est décalée vers des potentiels plus négatifs.

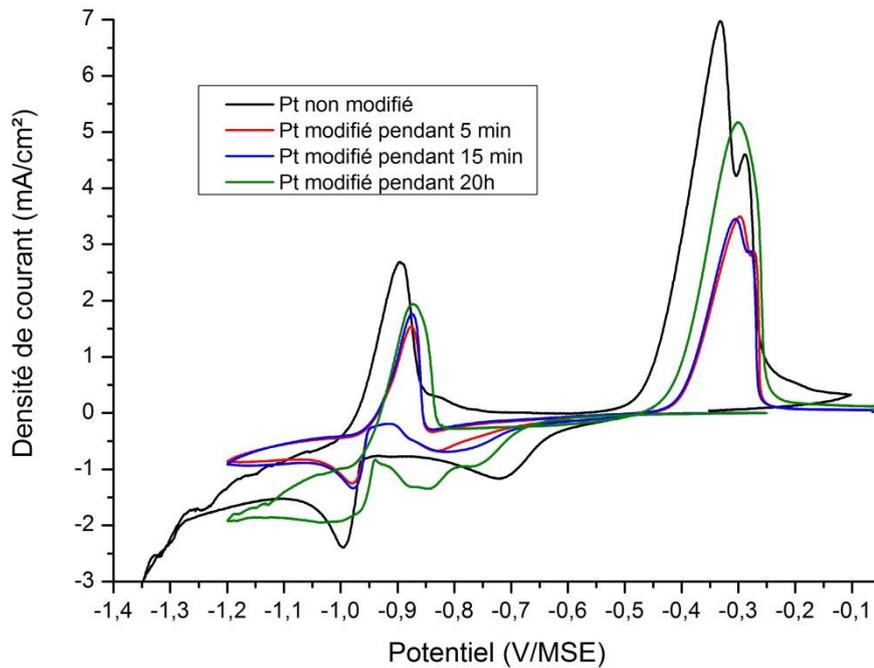


Figure 89 : Influence du temps d'immersion sur l'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain lors des courbes de voltamétrie cyclique sur des substrats de platine non modifié (noir) et modifiés en fonction du temps d'immersion 5min (rouge), 15min (bleu) et 20h (vert) contenant 10 g/L de gélatine, vitesse de balayage 10 mV/s

Les courbes de voltamétrie cyclique confirment les résultats obtenus précédemment pour les solutions contenant les espèces métalliques seules.

La gélatine préalablement en contact avec le substrat de platine s'adsorbe rapidement, dès les premiers instants : le phénomène d'adsorption de la gélatine sur Pt est très rapide.

La figure 90 représente, quant à elle, les courbes de polarisation de l'électrodéposition de cuivre-étain sur une surface Pt non modifiée et sur une surface Pt modifiée préalablement dans une solution de gélatine à différentes concentrations en gélatine : 0,5 g/L, 1 g/L et 10 g/L pendant 15 minutes.

Les courbes de polarisation confirment les résultats obtenus précédemment pour les solutions contenant les espèces métalliques seules. Le potentiel de réduction de Cu(II) est décalé vers des potentiels plus négatifs. En présence de gélatine, le potentiel de réduction du cuivre est de $-0,82$ V/MSE.

Concernant la réduction de l'étain(II), le potentiel de réduction n'est pas modifié, et toujours équivalent à $E = -0,98$ V/MSE. L'intensité du pic de réduction n'est pas modifiée.

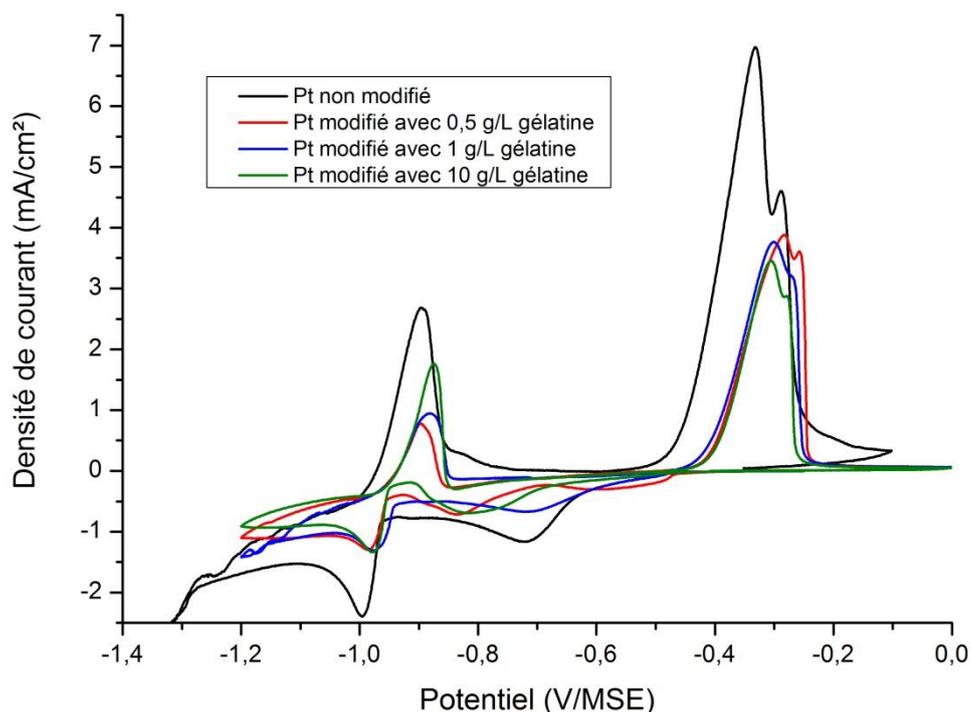


Figure 90 : Courbes de voltamétrie cyclique lors de l'électrodéposition du cuivre-étain ($H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Cu^{2+} + Sn^{2+}$) sur un substrat de platine non modifié et sur un substrat de platine modifié dans une solution de gélatine à différentes concentrations 0,5 g/L, 1g/L et 10 g/L pendant 15 minutes, vitesse de balayage $v = 10$ mV/s

II.3.4. Conclusion

Pour conclure cette étude électrochimique, la gélatine s'adsorbe à la surface de platine et diminue le potentiel libre du substrat quelle que soit la concentration en gélatine utilisée et le temps d'immersion appliqué.

Le film de gélatine adsorbé au préalable sur la surface de platine montre des effets similaires sur l'électrodéposition des métaux étudiés (Cu et Sn seuls ainsi que l'alliage) :

- Modification du potentiel libre
- Décalage du potentiel de réduction de Cu(II) et de Sn(II)
- Phénomène d'adsorption rapide

Lors de l'étude des systèmes élémentaires, le potentiel du pic de réduction du Cu(II) d'une part, de Sn(II) d'autre part, est déplacé vers des valeurs négatives. Lorsque le système des deux métaux simultanément est étudié, seul le potentiel de réduction du cuivre(II) est modifié. La présence de gélatine sur la surface de platine permet ainsi de rapprocher les deux potentiels de réduction des éléments Cu et Sn pour favoriser la formation d'un alliage.

Le temps d'immersion du substrat et la concentration en gélatine ont une influence sur l'adsorption.

Une isotherme d'adsorption peut être tracée suite à l'étude du taux de recouvrement de la surface de platine par la gélatine en fonction de la concentration. Ce résultat permet d'émettre l'hypothèse que l'allure de la courbe obtenue est similaire au modèle de Langmuir, et de supposer la formation d'une monocouche de gélatine à la surface du substrat de platine [31-36].

La caractérisation du film de gélatine adsorbée à la surface du substrat de platine fait l'objet de la suite de l'étude.

III. Caractérisation de l'adsorption de la gélatine sur le substrat de platine

Les premières études sur la structure des protéines adsorbées sur des surfaces ont été réalisées dans les années 1970 grâce à la spectroscopie infrarouge [37]. L'adsorption des protéines s'accompagne toujours de la modification de l'interface électrolyte/solide, ainsi que de la structure des protéines. L'adsorption des protéines peut avoir de nombreuses applications, il est donc nécessaire de connaître ce phénomène d'adsorption et d'en comprendre ses mécanismes.

C'est le but de cette partie en combinant plusieurs techniques d'analyse (angles de contact, PM-IRRAS, XPS, SDL) permettant de mettre en évidence le phénomène d'adsorption de la gélatine sur un substrat de platine.

III.1. Effet sur le comportement de l'interface liquide/solide

III.1.1. Mesures d'angles de contact

La gélatine est en effet connue comme étant une protéine très flexible et donc susceptible de se dénaturer à l'interface solide/liquide. Afin de discuter davantage ces résultats, des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur une surface de platine polie, préparée et non modifiée, et sur une surface de platine préalablement modifiée par la présence de gélatine. Les mesures ont été effectuées avec de l'eau déminéralisée à volume constant. La concentration en gélatine et le temps d'immersion sont les deux paramètres étudiés.

L'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat de platine avant tout traitement est de $(88 \pm 5)^\circ$ alors qu'il est de $(73 \pm 3)^\circ$ après les étapes de préparation de surface (polissage + gamme de préparation de surface). Ce résultat indique que la préparation du substrat est efficace.

La surface de platine a ensuite été immergée dans une solution de gélatine de concentration 1g/L, 5g/L et 10 g/L pendant deux temps d'immersion : 1 minute et 20 heures. Les conditions d'adsorption ont été les mêmes que précédemment (protocole opératoire). Après modification de la surface de platine, les angles de contact de l'échantillon diminuent jusqu'à $(28 \pm 3)^\circ$ et $(27 \pm 3)^\circ$ pour des solutions de 10 g/L de gélatine, avec respectivement, 1 minute et 20 heures en temps d'immersion. Les valeurs d'angles de contact obtenues sont résumées dans le tableau 29.

Dès que le seuil nécessaire de concentration est franchi, la surface est modifiée et devient de plus en plus hydrophile, indépendamment du temps de contact.

Temps d'immersion	1 minute	20 heures
Concentration en gélatine	Angle de contact $\theta (\pm 3^\circ)$	Angle de contact $\theta (\pm 3^\circ)$
Sans gélatine (électrolyte support)	73°	73°
1 g/L de gélatine	52°	55°
5 g/L de gélatine	42°	46°
10 g/L de gélatine	28°	27°

Tableau 29 : Angles de contact mesurés pour les surfaces de platine modifiées par la gélatine en fonction de la concentration en gélatine et du temps d'immersion.

Bien qu'aucune différence significative d'angles de contact n'ait été relevée pour les deux temps d'immersion, **ces mesures indiquent que l'adsorption de la protéine rend le substrat hydrophile de façon instantanée. Cette information suggère que les protéines adsorbées étalent leurs fragments hydrophobes vers la surface hydrophobe alors que les fragments hydrophiles sont éjectés vers la solution.**

Concernant la cinétique d'adsorption, le phénomène est instantané, ce résultat renforce les conclusions obtenues à partir des mesures électrochimiques (suivi du potentiel libre).

III.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge module PM-IRRAS

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique couramment utilisée et qui peut être appliquée pour étudier la structure secondaire des protéines, liée aux groupements amides [38-40]. Kumonsinki *et al.* [41] ont démontré que les résultats concernant la structure secondaire de 14 protéines couplant la spectroscopie FTIR et les données cristallographiques obtenues par DRX sont en accord. Cette technique est particulièrement utilisée pour étudier les protéines adsorbées sur les surfaces [40, 42-45]. La conformation des protéines adsorbées dépend aussi des propriétés des surfaces.

Dans notre cas, la technique infrarouge est utilisée avec le module PM-IRRAS (modulation de la polarisation), permettant ainsi d'analyser des films de couches minces. Il nous est donc possible d'en

déduire la composition chimique du film présent à la surface du substrat, et même avoir des informations sur l'orientation des molécules.

Pour déterminer la structure secondaire de la protéine, et d'après la littérature, les groupements amides I, II, et III sont les plus importants [44, 47-49] :

- **Amide I**

La bande infrarouge correspondant à la vibration du groupement amide I absorbe entre 1600 et 1700 cm^{-1} [48]. L'intensité maximale dans le groupement amide I est due à l'élongation C=O (70-85%) et à l'élongation C-N (10-20%) [38]. La nature des acides aminés présents dans la chaîne affecte sérieusement le groupement amide I qui dépend essentiellement de la structure secondaire de la protéine.

- **Amide II**

La vibration de la bande amide II absorbe de 1400 à 1500 cm^{-1} . Le pic de ce groupement est localisé aux environs de 1450 cm^{-1} qui est lié à la combinaison du groupement N-H (40-60%) et à la vibration d'élongation C-N (18-40%) [38]. L'étude amide II est affectée par les vibrations présentes dans la chaîne mais on ne peut pas en déduire des informations sur la structure secondaire.

- **Amide III**

Les signaux des vibrations du groupement amide III peuvent être visibles par infra-rouge entre 1200 et 1400 cm^{-1} . Cette vibration correspond à la combinaison des liaisons N-H et des vibrations d'élongation C-N [38]. L'étude de ces groupements est moins adaptée pour en déduire la structure secondaire des protéines adsorbées à la surface. Les signaux sont plus faibles que ceux des groupes amide I et amide II. Cependant, certaines études [50-52] ont démontré qu'il était possible d'obtenir des informations sur la structure secondaire de nombreuses protéines, en complétant avec d'autres techniques d'analyses comme l'ont prouvé Griebenow et Klibanov [53] avec des analyses DRX, par exemple.

Le tableau 30 permet d'interpréter le comportement des protéines sur les surfaces par l'étude de la structure secondaire.

Groupements	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Structure secondaire	Références
Amide I	1620-1640	Feuillets β	[54-57]
	1645-1652	Distribution aléatoire ou désordonnée	
	1650-1658	hélices α	
	1662-1690	Tour β	
Amide II	1520-1530	Feuillets β	[58-59]
	1540-1550	hélices α	
	1568	Tour β	[48,60]
Amide III	1220-1250	Feuillets β	[52]
	1250-1270	Distribution aléatoire	
	1270-1295	Tour β	
	1295-1340	hélices α	

Tableau 30 : Bandes d'absorption des différentes vibrations des groupements amides indiquant la structure secondaire adoptée par les protéines [61]

La figure 91 illustre les spectres PM-IRRAS obtenus pour une surface non modifiée, et une surface modifiée préalablement par la gélatine pendant 20 heures.

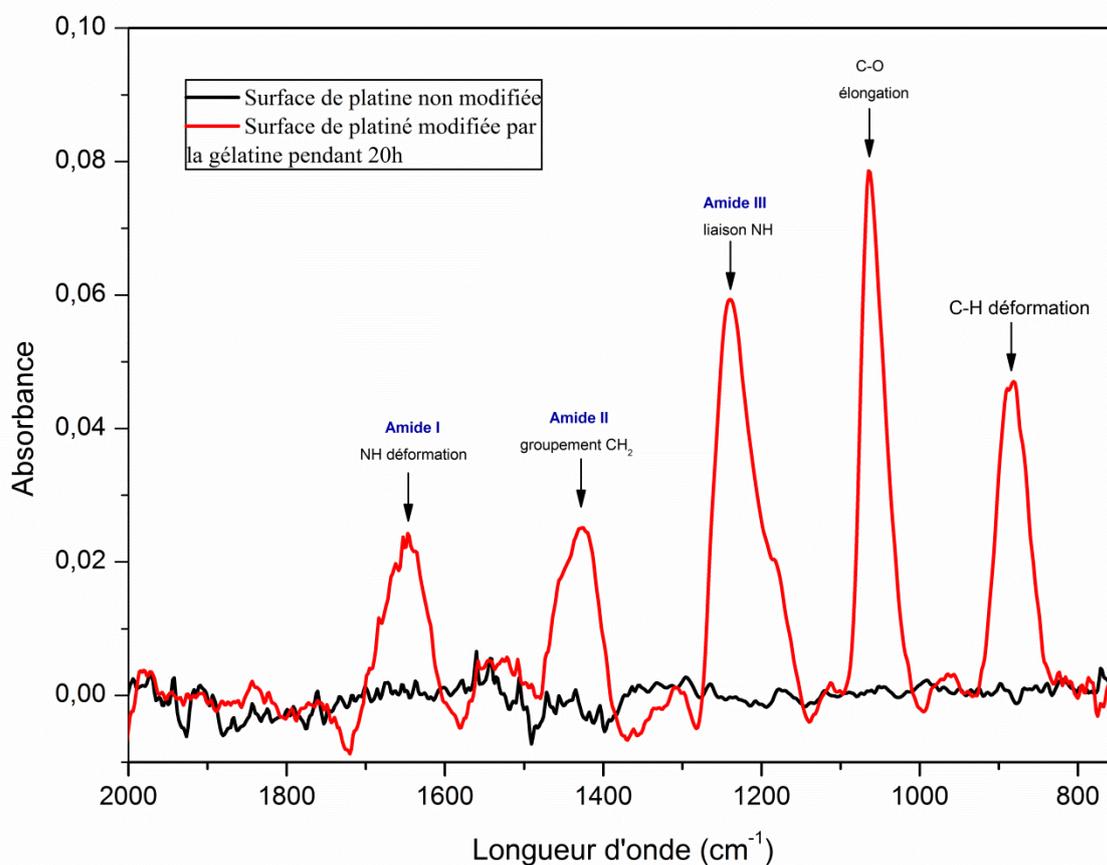


Figure 91 : Spectres PM-IRRAS obtenus pour une surface de platine non modifiée (--) et pour une surface modifiée par la gélatine à 10 g/L pendant 20 heures (--)

Notre analyse se concentre sur la région spectrale comprenant les bandes des amides, détaillées précédemment. Les vibrations des liaisons carbonyles CO se situent dans la gamme de fréquences 1660-1620 cm^{-1} , avec des contributions en phase de flexion de la liaison NH et l'étirement de la liaison CN. La gamme de fréquence 1660-1650 cm^{-1} correspond à la « structure en hélice » de la protéine et la gamme de 1640 à 1620 cm^{-1} correspond à une « structure en feuillets β ». Dans cette zone du spectre, **une structure en feuillets β peut être favorisée**. Cette structure est à confirmer avec l'étude des autres groupements amides. La région spectrale comprise entre 1568 à 1520 cm^{-1} est due à la fonction Amide II qui est provoquée par la déformation des liaisons NH. Plusieurs auteurs [48, 52] ont attribué la zone de fréquence 1500-1200 cm^{-1} à la déformation CH_2 , caractéristiques des groupes présents dans les acides gras, les protéines, les polysaccharides et les dérivés de phosphate.

L'étude du groupement amide III est plus difficile à interpréter. Néanmoins, un signal entre 1200 et 1400 cm^{-1} est visible sur le spectre lorsque la surface est modifiée indiquant la présence de liaisons NH, caractéristiques des acides aminés présents dans la gélatine. Malgré la complexité de l'étude, les auteurs Cai et Singh [52] ont détecté les structures secondaires adoptées en fonction des bandes de vibrations. Dans notre cas, **les feuillets β peuvent être à l'origine de la conformation adoptée par la gélatine sur la surface de platine suite à des bandes caractéristiques entre 1220 et 1250 cm^{-1}** .

Chaque type de structure secondaire absorbe à une fréquence spécifique [46], mais la sensibilité de la détection peut être gênée par les liaisons hydrogènes (molécules d'eau) qui absorbent aux alentours de 3400 cm^{-1} (vibrations O-H), 2125 cm^{-1} (combinaison de différentes liaisons) et 1640 cm^{-1} (liaison H-O-H). Pour l'analyse de la bande à 1640 cm^{-1} , il est difficile d'interpréter ces résultats alors que le groupement amide I absorbe entre 1600 et 1700 cm^{-1} . C'est pourquoi, lors des différentes analyses et interprétations, l'eau a été supprimé de la ligne de fond afin d'avoir l'analyse seule de la surface modifiée ou non. Ceci est visible sur la surface de platine non modifiée où il n'y a pas l'apparition de cette bande d'absorption à 1640 cm^{-1} , caractéristique de l'eau. Ainsi, les signaux analysés auparavant sont attribués de la gélatine seule, et non à l'eau.

Par conséquent, cette technique révèle la présence de différentes liaisons typiques aux groupements amides. **Lorsque la surface de platine est modifiée par la gélatine pendant un temps d'immersion de 20 heures, il y a bien un phénomène d'adsorption révélant la présence des fonctions amides N-H et des liaisons C-H, C-C sur la surface de platine.**

De plus, quelques bandes d'absorption laissent présager une structure secondaire sous forme de feuillets β adoptée par la gélatine sur la surface de platine, représentée sur la figure 92. La présence d'une intensité importante de liaisons C-H indique le fait que ces terminaisons se trouvent en

surface, pouvant ainsi induire la formation de liaisons hydrogène [55]. Cette hypothèse peut être confirmée par les analyses d'angles de contact, démontrant que la surface modifiée est plus hydrophile. De ce fait, les groupements terminaux C-H, nombreux, se situent à l'extrémité de la surface formant ainsi des liaisons hydrogène (résultat de la mouillabilité de la surface).

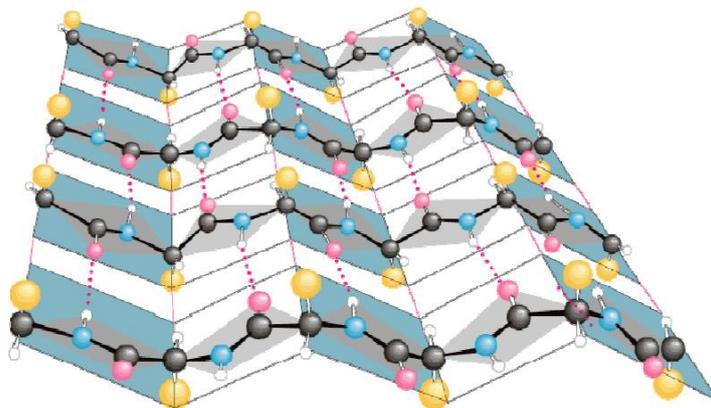


Figure 92 : Conformation adoptée par la gélatine sous forme de feuillets β

Un certain degré d'organisation structurale des chaînes alkyles en surface pour le film de gélatine adsorbée est réalisable. **Les interactions Van der Waals entre ces chaînes seraient à l'origine de ce comportement [55], la gélatine prendrait donc une conformation plus étendue sous forme de feuillets β en favorisant des points de contact plus importants entre la protéine et la surface de platine à l'image d'un polymère**, illustrée sur la figure 18. Les analyses PM-IRRAS confirment ainsi la présence des fonctions amines en surface.

La protéine adopte une conformation spécifique afin d'être le plus stable chimiquement en minimisant l'énergie libre de surface, et favorisant ainsi certaines interactions comme les liaisons Hydrogène, les attractions coulombiennes,... Ces modifications de structure suggèrent que l'interaction avec la surface représente un « stress » pour la gélatine, dont l'état se rapproche d'un état dénaturé.

III.2. Modification de l'interface par analyses des spectres XPS

L'analyse par XPS d'un échantillon ayant été mis en contact avec de la gélatine pendant 20 heures permet de mettre en évidence la présence de la protéine en surface, de déterminer si la protéine adsorbée est chimiquement modifiée, et d'estimer l'épaisseur équivalente de la couche de protéine adsorbée. Ainsi, les signaux XPS de l'azote et du carbone proviennent uniquement de la protéine.

III.2.1. Spectre général

Dans un premier temps, on procède à l'enregistrement d'un spectre « général » (figure 93) balayant l'ensemble des énergies de liaisons dans le domaine de 0 à 1400 eV. Ce spectre représente la « carte d'identité », à basse résolution de l'échantillon étudié.

Cette représentation des éléments en surface nous permet de conclure sur la bonne reproductibilité et l'efficacité de la gamme de préparation de surface appliquées sur les substrats de platine. Le substrat de platine est préparé, rincée à l'eau ultra-pure et séché avant et après modification par gélatine. La surface non modifiée montre une légère contamination de la surface par les éléments oxygène et carbone, qui peuvent être dus à l'environnement.

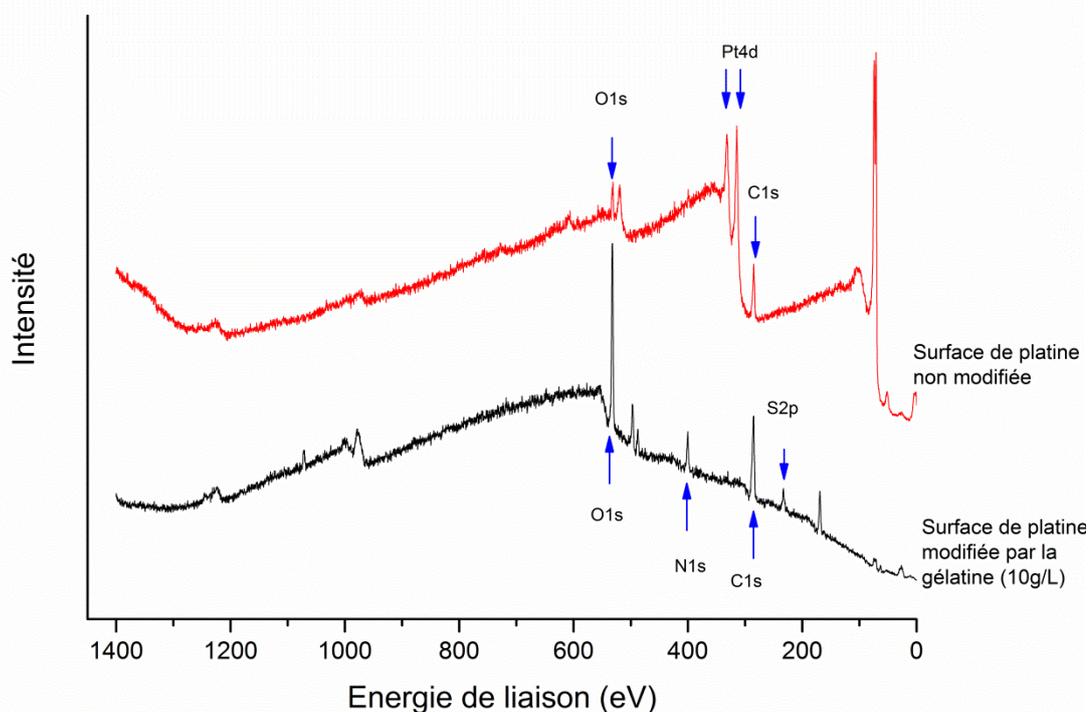


Figure 93 : Spectres généraux caractéristiques des surfaces de platine non modifiée (--) d'une part, et modifiée par de la gélatine à 10 g/L pendant 20 heures (--) d'autre part.

Les spectres XPS ont été obtenus pour la surface non-modifiée (référence) et modifiée par immersion pendant 20 h dans la solution contenant de la gélatine à 10g/L.

Le spectre général de chaque surface est représenté sur la figure 93. Pour démontrer les différents éléments contenus dans la gélatine, les intensités sont étudiées :

- l'intensité du signal O1s du platine modifié est beaucoup plus forte que celle de la surface non modifiée
- Les signaux N1s et S2p sont prononcés lorsque la surface est modifiée, alors qu'en absence d'additif il n'y a pas de détection d'azote et de soufre sur le substrat de platine.
- Après modification par la gélatine, la teneur en carbone augmente, caractéristique aussi de la présence de gélatine sur la surface de platine modifiée.
- Le spectre XPS de la surface non modifiée indique le signal de platine (signaux Pt4f et Pt4d), tandis que le spectre de référence (surface non-modifiée) ne montre pas de signaux relatifs au platine.

Ce résultat est confirmé par le rapport atomique du platine: 24% est détecté lorsque la surface du platine n'est pas modifiée qui descend à 0,4% lorsque la surface est modifiée par la gélatine.

III.2.1. Spectres à haute résolution

Des analyses à haute résolution sont effectuées pour les niveaux de cœur de certains éléments comme l'oxygène, le carbone, l'azote... En fonction des auteurs, le spectre XPS de chaque élément (carbone ou azote) peut être décomposé en de nombreuses contributions attribuées à différents types de liaisons présentes dans la molécule de gélatine. Le principe de la décomposition consiste à attribuer les pics individuels, relatifs à chaque élément chimique et à chaque état chimique, en s'approchant au mieux du spectre expérimental.

Après une analyse du spectre général, il est nécessaire de s'orienter vers la décomposition des différents éléments chimiques, et en particulier le carbone et l'oxygène. Les éléments azote et soufre sont aussi détaillés par la suite. L'étude de ces spectres va permettre d'identifier la présence de liaisons chimiques et d'identifier si la gélatine est adsorbée sur la surface de platine.

Dans un premier temps, l'étude de l'élément carbone est nécessaire. Cet atome est essentiel dans les protéines, présent dans les chaînes alkyles ou les terminaisons, avec la possibilité de liaisons hydrogène.

Name	Pos.	FWHM	L.Sh.	Area	%Area
CC/CH	284.52	1.367	GL(30)	3830.5	54.020
O-C=O	287.76	2.086	GL(30)	1687.5	23.794
CO/CN	285.87	1.309	GL(30)	1573.3	22.186

Tableau 31 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur C 1s avec Pos. : Energie de liaison (eV), FWHM : Largeur à mi-hauteur, Area : Intensité du pic, %Area : Pourcentage de l'intensité du pic de décomposition

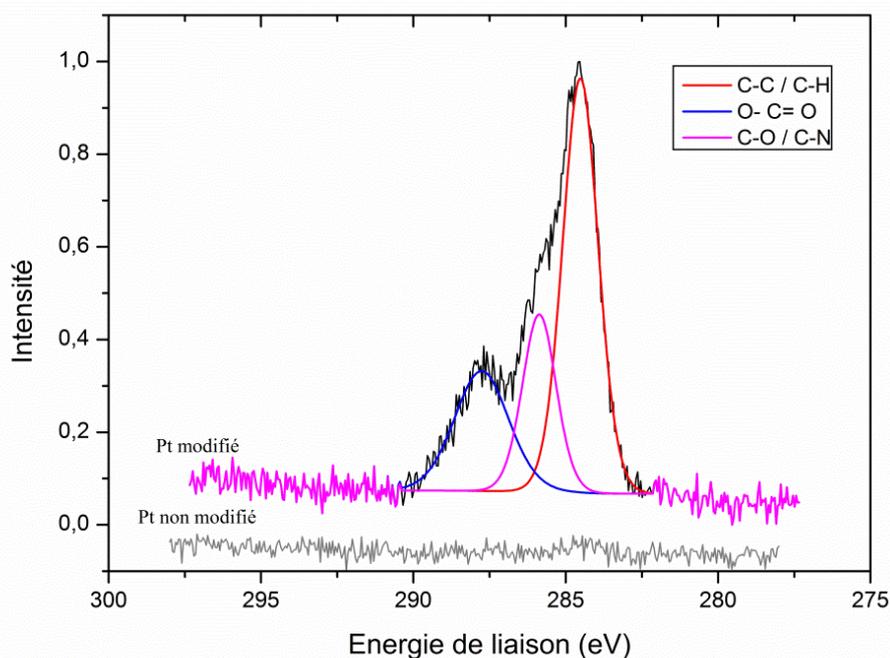


Figure 94 : Spectre de haute résolution de l'élément Carbone C1s pour une surface de platine non modifiée (gris) et une surface de platine modifiée par la gélatine pendant 20 heures (noire).

Le spectre C 1s présente une allure particulière, reflétant la contribution distincte de plusieurs environnements chimiques. Après décomposition (figure 94 et tableau 31), on retient trois pics caractéristiques de trois familles de carbone : C_1 (carbone aliphatique et aromatique C-C/C-H) à une énergie de liaison de $284,5 \pm 0,2$ eV, C_2 (carbone engagé dans des liaisons C-N, C-OH) à une énergie de liaison de $285,9 \pm 0,2$ eV et C_3 (carbone engagé dans la liaison peptidique et carboxylique) à une énergie de liaison de $287,7 \pm 0,2$ eV. Les énergies de liaison, les largeurs à mi-hauteur et le pourcentage des pics symétriques utilisés pour la décomposition en contribution C_1 , C_2 et C_3 sont présentés dans le tableau 5. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [62-69] pour le niveau de cœur C 1s du carbone. L'identification de liaisons peptidiques, suite à ce spectre, indique que la surface est modifiée par la présence de la protéine qu'est la gélatine.

Après modification de la surface, le spectre du niveau de cœur O 1s (figure 95) correspond à deux pics de décomposition d'intensités différentes, respectivement à $531,5 \pm 0,2$ eV et $532,9 \pm 0,2$ eV. Les données caractéristiques sont indiquées dans le tableau 32.

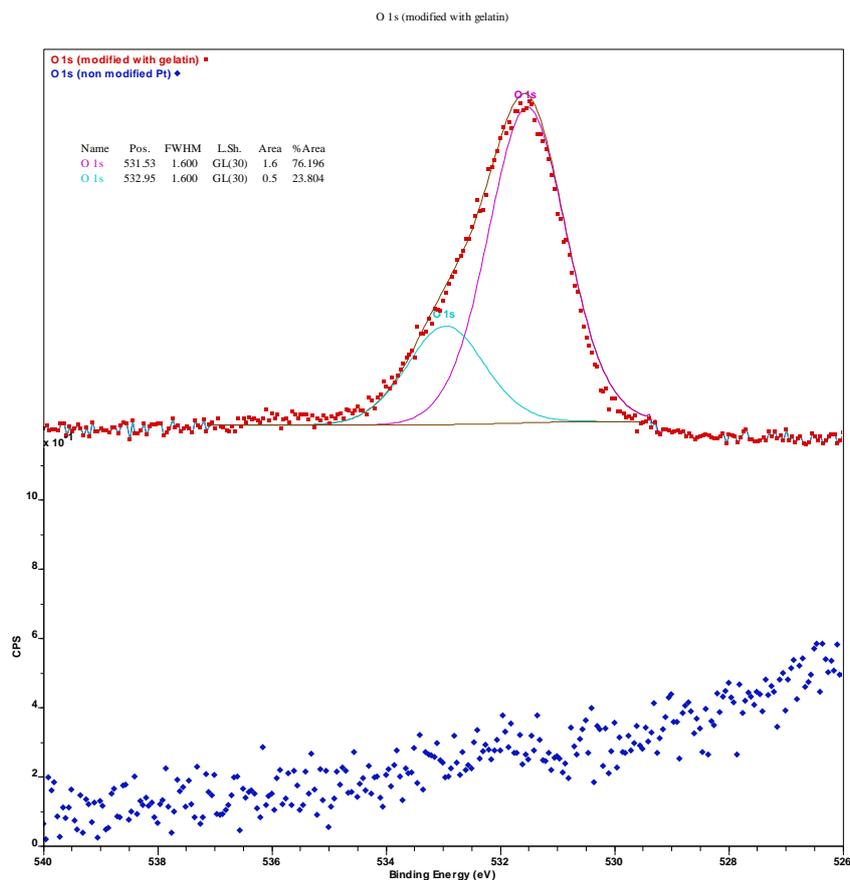


Figure 95 : Spectre de haute résolution de l'élément Oxygène O 1s pour une surface de platine non modifiée (gris) et une surface de platine modifiée par la gélatine pendant 20 heures (noire).

Name	Pos.	FWHM	L. Sh.	Area	%Area
O 1s	531.50	1.500	GL(30)	9309.1	73.245
O 1s	532.87	1.500	GL(30)	3400.7	26.755

Tableau 32 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur O 1s avec Pos. : Energie de liaison (eV), FWHM : Largeur à mi-hauteur, Area : Intensité du pic, %Area : Pourcentage de l'intensité du pic de décomposition

Cette allure de spectre est une caractéristique d'un groupe d'acide carboxylique représentant deux types d'atomes d'oxygène non-équivalent, l'un à faible énergie de liaison (531,5 eV) associé à la double liaison C=O (-COOH) et l'autre à haute énergie de liaison (532,9 eV) associé à la liaison alcool -OH (-COOH) [65,69]. Ce spectre montre l'existence de groupements hydroxyles -OH sur la surface de platine lorsqu'elle est modifiée, caractéristique de la molécule de gélatine.

Les données spectrales de l'élément Platine Pt 4f (figure 96) montrent également des changements, dus aux espèces zwitterioniques [62-69]. L'adsorption de la gélatine conduit à une diminution du signal de surface, comme on peut l'observer sur le spectre général (figure 93), et les énergies de liaison sont décalées et diminuées [65].

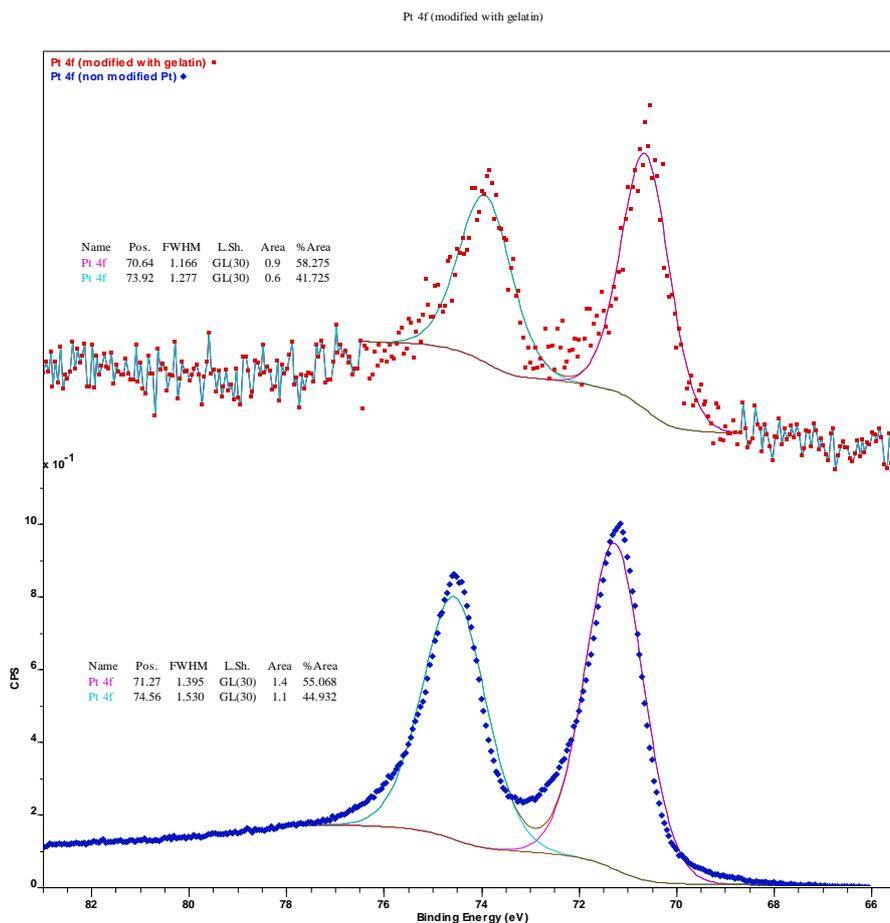


Figure 96 : Spectre de haute résolution de l'élément Platine Pt 4f pour une surface de platine non modifiée (gris) et une surface de platine modifiée par la gélatine pendant 20 heures (noire).

Concernant la surface modifiée par la gélatine, l'apparition d'autres éléments comme l'azote est nécessaire à étudier, les résultats peuvent être complémentaires aux résultats obtenus en PM-IRRAS.

Le spectre de niveau de cœur N 1s peut correspondre à deux pics de décomposition, illustré sur la figure 97. Ces pics sont difficiles à dissocier du fait des signaux très proches. La présence de ces deux pics correspond aux différents environnements chimiques de l'azote. Le signal présent à 402 eV environ est caractéristique de l'azote dans liaison peptidique entre les différents acides aminés qui composent la gélatine, ou des fonctions amines RNH_3^+ (l'énergie de liaison de l'azote dans les fonctions NH_4^+ , NO_3^- est $401.9 \pm 0,2$ eV).

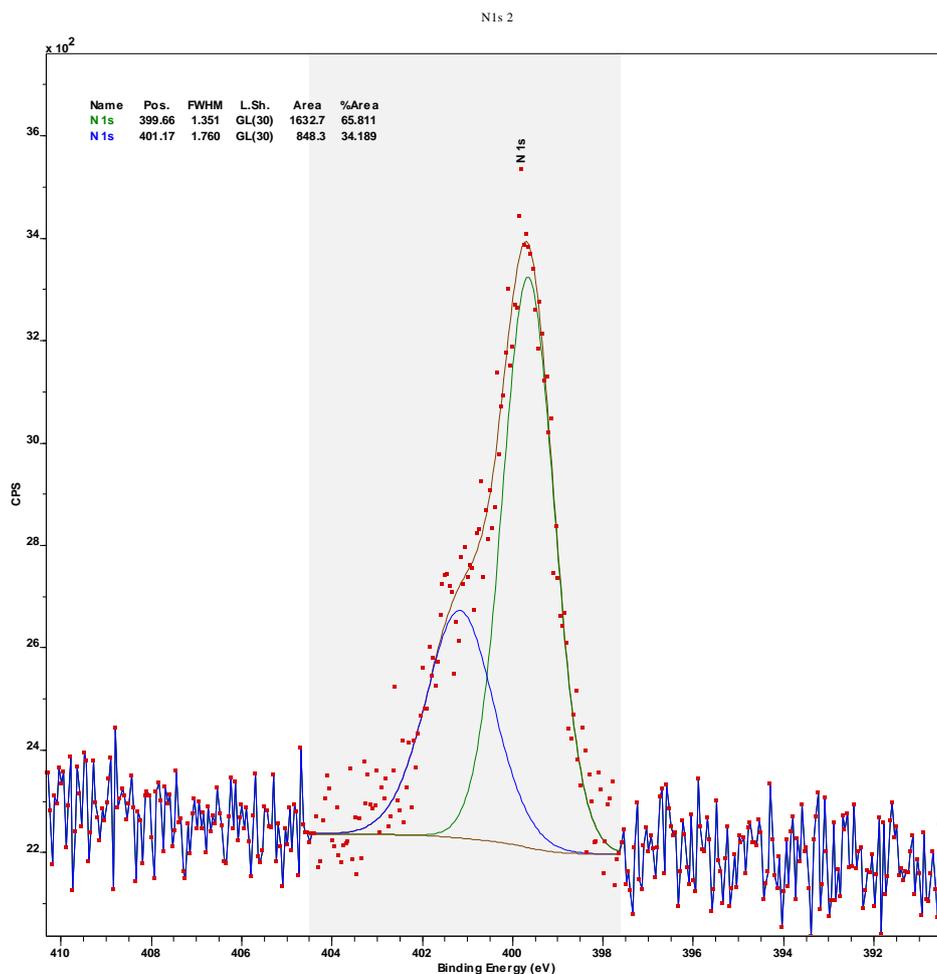


Figure 97 : Spectre de haute résolution de l'élément Azote N 1s pour une surface de platine modifiée par la gélatine pendant 20 heures.

A partir de l'intensité des pics de niveaux de cœur des éléments étudiés auparavant, les différents rapports atomiques N/C, N/O peuvent être calculés pour la gélatine adsorbée sur la surface du platine (tableau 33). Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques [70-72], calculées à partir de la composition en acides aminés présents dans la molécule de gélatine.

Rapports Atomiques (XPS)	
Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
$C_1/C_{total} = 0.465$	0.540
$C_2/C_{total} = 0.283$	0.222
$C_3/C_{total} = 0.252$	0.238
$N/C_{total} = 0.261$	0.351

Tableau 33 : Comparaison entre les rapports atomiques théoriques et expérimentaux, obtenus par analyses XPS, des éléments composant la gélatine [70-72]

Pour conclure sur les analyses des spectres XPS, des éléments chimiques sont identifiés après modification de la surface de platine par la gélatine. **L'apparition des éléments carbone (avec la présence de liaison peptidiques) ou oxygène (présence de liaison COOH) sur le platine modifié confirme la présence de gélatine à la surface.**

Dans cette étude, le taux de couverture qui permet de savoir si la gélatine s'adsorbe sur toute la surface ou préférentiellement sur certains sites est une piste de recherche qui a été explorée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Ces résultats n'ont pas permis d'obtenir des informations sur le taux de recouvrement de la surface par adsorption de la gélatine.

IV. Mode d'action de la gélatine

Les forces motrices qui facilitent l'adsorption des protéines ont été abordées par de nombreux auteurs [5, 73-75]. Elles sont essentiellement liées à la structure tridimensionnelle des protéines. Quel que soit le mécanisme et la cinétique de l'étape d'adsorption, l'adsorption des protéines ne peut avoir lieu que si l'énergie de Gibbs G du système diminue, à condition que la température et la pression soient constantes [73, 76]. La relation est représentée dans l'équation suivante :

$$\Delta_{ads} G = \Delta_{ads} H - T \cdot \Delta_{ads} S < 0 \quad \text{Eq 24}$$

où $\Delta_{ads} H$ et $\Delta_{ads} S$ sont respectivement les différences d'enthalpie et d'entropie après et avant adsorption.

Dans cette étude, le facteur temps apparaît, de quelques minutes à de nombreuses heures, ce qui a permis d'étudier le système à l'équilibre, mais aussi le système dès le début du phénomène d'adsorption. Cependant, le phénomène de désorption et la réversibilité ne sont pas étudiés durant ce projet. D'après la littérature, plusieurs études [77-79] ont analysé le phénomène de désorption de protéines sur une surface en modifiant le facteur temps, et ont montré que la quantité de protéines désorbées dépend du temps de contact initial entre la protéine et la surface : plus ce temps de contact est long (quelques minutes à quelques heures), plus la quantité de protéines désorbées est faible jusqu'à atteindre un phénomène d'adsorption irréversible [77, 78, 80]. Ces observations font apparaître la notion de dynamique de l'adsorption, autrement dit, la protéine évolue au cours du temps (état plus stable énergétiquement), ce qui diminue sa capacité à se désorber [4, 80-81].

Des modèles d'adsorption sont énumérés (annexe III) pour étudier le phénomène d'adsorption d'une protéine. Norde [82-84] propose un modèle caractéristique d'une adsorption initiale rapide et réversible de la protéine, suivie par une phase plus lente de changements conformationnels de la protéine adsorbée entraînant ensuite une adsorption irréversible [77, 80, 85-87]. D'après le modèle de Norde, l'adsorption des protéines dépend du point isoélectrique et de la stabilité de la structure de la protéine d'une part, de la charge et de l'hydrophobicité de la surface d'autre part, illustré par le tableau 34.

La stabilité de la structure prend en considération les modifications structurales des protéines adsorbées. Dans le tableau 34, deux notions sont importantes à définir :

- Une **protéine dure** subit peu de modifications structurales lors de l'adsorption sur une surface solide.
- Une **protéine molle** perd une partie de sa structure lors du phénomène d'adsorption et de ce fait, sa température de dénaturation est faible (Modèle revu par Czeslik).

Protéine	Surface hydrophile		Surface hydrophobe
	+	-	
Dure/Charge +	Non adsorption	Adsorption	Adsorption
Dure/Charge -	Adsorption	Non adsorption	Adsorption
Molle/Charge +	Adsorption	Adsorption	Adsorption
Molle/Charge -	Adsorption	Adsorption	Adsorption

Tableau 34 : Prédications d'adsorption des protéines sur la surface selon le modèle de Norde en fonction des différents paramètres de la protéine et de la surface [76]

Norde conclut sur le fait que toute protéine s'adsorbe sur une surface hydrophobe et que l'adsorption des protéines augmente avec l'hydrophobicité de la surface. De ce fait, les interactions hydrophobes sont prédominantes par rapport aux effets de répulsion électrostatiques et deviennent le mécanisme majeur de l'adsorption des protéines sur ces surfaces.

V. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent d'identifier le phénomène d'adsorption de la gélatine sur la surface solide de platine. Suite à certaines déductions ou hypothèses, et en suivant le modèle de Norde, un mécanisme d'action de l'adsorption de la gélatine sur la surface de platine peut être proposé. Les étapes individuelles du processus d'adsorption de la gélatine à l'interface solide/liquide sont représentées schématiquement sur la figure 98 :

- 1) **Le transport de la molécule de protéine** à partir de la solution vers la surface par convection et diffusion, influencée par le potentiel électrostatique de la surface solide et par le point isoélectrique de la protéine, se fait de **manière instantanée**.
- 2) *L'interaction de la protéine avec la surface* se produit du fait de la diminution de l'énergie de Gibbs dans le système. A cette étape, le phénomène peut encore être réversible, mais pour notre cas, **les protéines interagissent à travers une multitude de zones de contact**. La nature de la protéine intervient aussi lors de ce processus (nature des acides aminés, taille de la molécule, composition).

- 3) L'étape suivante est **la restructuration moléculaire de la protéine sur la surface**. Il est probable que les protéines subissent une modification de leurs structures secondaires et/ou tertiaires. Les résultats PM-IRRAS ont montré qu'une des conformations adoptées est en feuillets β , favorisant des points d'ancrage entre la gélatine et la surface de platine [88]. De plus, l'étude électrochimique permet d'établir une isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir, induisant la formation d'une monocouche à la surface du substrat de platine polycristallin. Outre la présence des forces de Van Der Waals, il y a aussi des interactions électrostatiques et hydrophobes qui peuvent contribuer au processus. **La conformation de la gélatine en feuillets β peut être liée à la déshydratation des chaînes latérales hydrophobes et à la surface.**
- 4) Enfin, selon le modèle repris par Haye et Czeslik, lors de l'étalement des protéines sur les surfaces solides et lorsque la gélatine est dépliée, elles présentent beaucoup plus d'interactions avec la surface (liaisons stables), qui devient irréversible.

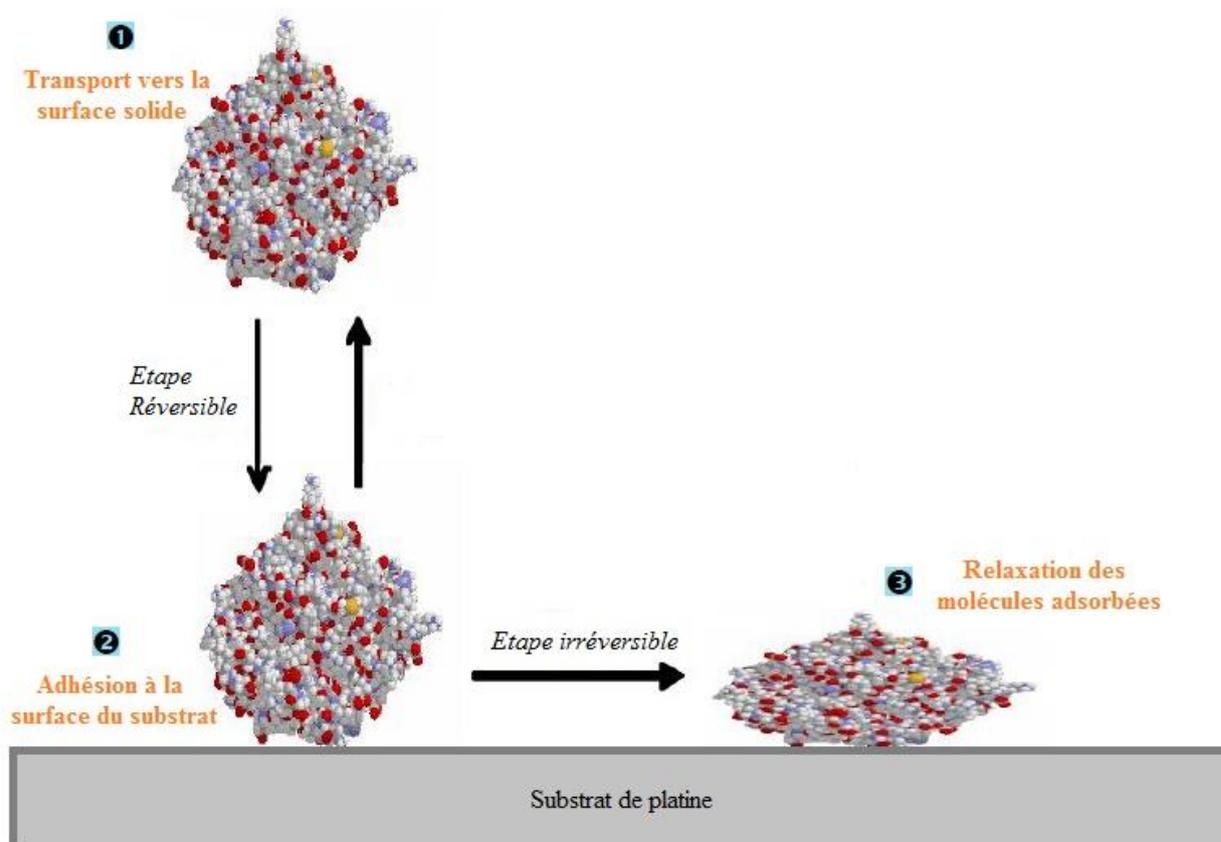


Figure 98 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption d'une protéine

Références

- [1] S. Wang, C. Ted Lee Jr. Protein secondary structure controlled with light and photoresponsive surfactants, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006)
- [2] A. M. Lesk, *Introduction to Protein Science: Architecture, Function and Genomics*, Oxford University Press, Oxford/New-York, 2004
- [3] S.E. Bondos, Methods for measuring protein aggregation, *Current Analytical Chemistry* 2 (2) (2006) 157-170
- [4] K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 91 (3) (2001)
- [5] W. Norde, Driving forces for protein adsorption at solid surface, in *Biopolymers at Interfaces, Surfactant Science Series*, M. Malmsten, Editor. Marcel Dekker, Inc.: Stockholm, Sweden, 2003
- [6] D.J. Barlow, J.M. Thornton, Ion-pairs in proteins, *Journal of Molecular Biology* 168 (4) (1983)
- [7] F. Höök, Development of a novel QCM technique for protein adsorption studies. Thesis, Chalmers University of Technology and Göteborg University, Sweden, 1997
- [8] J. Kong, S. Yu, Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures, *Acta Biochimica et Biophysica Sinica* 39 (8) (2007)
- [9] Q. Yang, Y. Zhang, M. Liu, M. Ye, Y. Zhang, S. Yao, Study of fibrinogen adsorption on hydroxyapatite and TiO₂ surfaces by electrochemical piezoelectric quartz crystal impedance and FTIR-ATR spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* 597 (1) (2007)
- [10] K.D. Dobson, P.A. Connor, A.J. McQuillan, Monitoring hydrous metal oxide surface charge and adsorption by STIRS, *Langmuir* 13 (10)(1997)
- [11] P. Roach, D. Farrar, C.C. Perry, Surface tailoring for controlled protein adsorption : effect of topography at the nanometer scale and chemistry, *Journal of the American Chemical Society* 128 (12) (2006)
- [12] N. Brandes, P. B. Welzel, C. Werner, L.W. Kroh, Adsorption-induced conformational changes of proteins onto ceramic particles : differential scanning calorimetry and FTIR analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (1) (2006)

- [13] T. Arnebrant, K. Barton, T. Nylander, J. Colloid Interface Sci. 119 (1986) 383.] [E.E. Farndon, E. Man, S.A. Campbell, F.C. Walsh, Trans. Inst. Met. Finish. 75 (1997)
- [14] M.C.L. Maste, W. Norde, A.J.W.G. Visser, J. Colloid Interface Sci. 196 (1997) 224
- [15] E.E. Farndon, E. Man, S.A. Campbell, F.C. Walsh, Trans. Inst. Met. Finish. 75 (1997)
- [16] D.J. Fink, R.M. Gendreau, Quantitative surface studies of protein adsorption by infrared spectroscopy: I. Correction for bulk concentrations, Analytical Biochemistry 139 (1984) 140-148
- [17] U. Dembereldorj, E.-O. Ganbold, J.-H. Seo, and al., Conformational changes of proteins adsorbed onto ZnO nanoparticle surfaces investigated by concentration-dependent infrared spectroscopy, Vibrational Spectroscopy 59 (2012) 23-28
- [18] R. J. Hamers, X. Wang, R. Franking, R. Ruther, C. Stavis, Chapter 3 - Infrared spectroscopy for characterization of biomolecular interfaces, In Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy, edited by C.M. Pradier Y.J. Chabal, Elsevier, Amsterdam (2011)
- [19] N. Pareek, T. Gillgren, L.J. Jönsson, Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses, Bioresource Technology 148 (2013) 70-77
- [20] N. Chandrasekaran, S. Dimartino, C.J. Fee, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2013) 1674
- [21] T. Arnebrant, K. Barton, T. Nylander, J. Colloid Interface Sci. 119 (1986) 383
- [22] M.C.L. Maste, W. Norde, A.J.W.G. Visser, J. Colloid Interface Sci. 196 (1997) 224
- [23] E.E. Farndon, E. Man, S.A. Campbell, F.C. Walsh, Trans. Inst. Met. Finish. 75 (1997)
- [24] D.C. Cullen, C.R. Lowe, J. Colloid Interface Sci. 166 (1994) 102.
- [25] M.C. Gomez Guillen, B. Gimenez, M.E. Lopez Caballero, M.P. Montero, Food Hydrocoll. 25 (2011) 1813
- [26] J.C. Ballesteros, E. Chaïnet, P. Ozil, G. Trjo, Y. Meas, J. Electroanal. Chem. 645 (2010) 94
- [27] V. Kublanovsky, K. Litovchenko, J. Electroanal. Chem. 495 (2000) 10
- [28] M.D. Saban, J.D. Scott, R.M. Cassidy, Metall. Mat. Trans. B 23B (1992) 125

- [29] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, Adsorption of thiourea on polycrystalline platinum: influence on electrodeposition of copper, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 3108
- [30] M. Quinet, Influence de deux additifs organiques sur l'électrodéposition de cuivre : la thiourée et la saccharine, Thesis, Université de Franche-Comté (2008)
- [31] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M. Sabri, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 265
- [32] M.A.M. Ibrahim, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 745
- [33] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S.M.L. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 112
- [34] G.M. Schmid, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2582
- [35] K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, *J. Biosci. Bioeng.* 91 (2001) 233
- [36] G.M. Brown, G.A. Hope, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 293
- [37] T. Matsui, S. Tanaka, T. Akaike, Y. Sakurai, Y. Nitadori, K. Katakao, T. Tsuruta, Study of plasma proteins adsorbed on polymer surfaces by Fourier Transform Infrared Spectrometry, *Journal of Bioengineering* 2 (1978) 539
- [38] A. Barth, C. Zscherp, What vibrations tell us about proteins, *Quarterly Reviews of Biophysics* 35 (2002)
- [39] D.M. Byler, H. Susi, Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra, *Biopolymers* 25 (1986)
- [40] W.K. Surewicz, H.H. Mantsch, New insight into protein secondary structure from resolution enhanced infrared spectra, *Biochemica and Biophysica Acta* 952 (1988)
- [41] T.F. Kumosinski, J.J. Unruch, Quantization of the global secondary structure of globular proteins by FTIR spectroscopy : comparaison with X-ray crystallographic structure, *Talanta* 43 (1996)
- [42] M. Jackson, H.H. Mantsch, The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure, *Critical reviews in biochemistry and molecular biology* 30 (1995)
- [43] W.K. Surewicz, H.H. Mantsch, D. Chapman, Determination of protein secondary structure by Fourier transform infrared spectroscopy: a critical assessment, *Biochemistry* 32 (1993)

- [44] J. Bandekar, Amide modes and protein conformation, *Biochimica and Biophysica Acta*, 1120 (1992)
- [45] M.S. Braiman, K.J. Rothschild, Fourier-transform infrared techniques for probing membrane protein structure, *Annual review of Biophysics and Biophysical Chemistry* 17 (1988)
- [47] M. Jackson, H.H. Mantsch, The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure, *Critical reviews in biochemistry and molecular biology* 30 (1995)
- [48] S. Krimm, J. Bandekar, Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins, *Advances in Protein Chemistry* 38 (1986)
- [49] K. Griebenox, A.M. Santos, K.G. Carrasquillo, Secondary structure of proteins in the amorphous dehydrated state probed by FTIR spectroscopy, *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy* (2005)
- [50] S. Cai, B.R. Slingh, Theory and basic principles – determination of the secondary structure of proteins from amide I and amide III infrared bands using partial least square method, *ACS Symposium Series* 750 (2000)
- [51] S. Cai, B.R. Slingh, A distinct utility of the amide III infrared band for secondary structure estimation of aqueous protein solution using least squares methods, *Biochemistry* 43 (2004)
- [52] S. Cai, B.R. Singh, Identification of beta-turn and random coil amide III infrared bands for secondary structure estimation of proteins, *Biophysical Chemistry* 80 (1999)
- [53] K. Griebenow, A.M. Klibanov, Lyophilization-induced reversible structural changes of proteins, *Proceedings of the National Academy Science* 92 (1995)
- [54] J. Buijs, W. Norde, Changes in the secondary structure of adsorbed IgG and F(ab)₂ studied by FTIR spectroscopy, *Langmuir* 12 (1996)
- [55] P.I. Haris, F. Seveercan, FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media, *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic* 7 (1999)
- [56] R. Khurana, A.L. Fink, Do parallel beta-helix proteins have a unique Fourier transform infrared spectrum, *Biophysical Journal* 78 (2000)
- [57] H.H. Mantsch, A. Perczel, M. Hollosi, G.D. Fasman, Characterization of beta-turns in cycli hexapeptides in solution by Fourier-transform IR spectroscopy, *Biopolymers* 33 (1993)

- [58] L.K. Tamm, S.A. Talulian, Infrared spectroscopy of proteins and peptides in lipids bilayers, *Quarterly reviews of biophysics* 30 (1997)
- [59] J.O. Speare, T.S. Rush, IR spectra of cytochrome c denaturated with deuterated guanidine hypochloride show increase in β sheet, *Biopolymers* 72 (2003)
- [60] D.J. Lacey, N. Wellner, F. Beaudoin, J.A. Napier, P.R. Shewry, Secondary structure of oleosins in oil bodies isolated from seeds of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.), *Biochemical Journal* 334 (1998)
- [61] A. Bouhekka, Adsorption of BSA protein on silicon, germanium and titanium dioxide investigated by in-situ ATR-IR spectroscopy, Thesis, Université d'Oran (2013)
- [62] D. Briggs, John T. Grant, Surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy, *Surface Spectra*, IMPublications, 2003.
- [63] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, V. Jasulaitienė, R. Juskenas, Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and micromolar amounts of halides, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3067
- [64] J. Xu, T.D. Li, X.-L. Tang, C.-D. Qiao, Q.-W. Jiang, Effects of aggregation behavior of gelatin in aqueous solution on the grafting density of gelatin modified with glycidol, *Colloids And Surfaces B : Biointerfaces* 95 (2012) 201
- [65] A. Shavorkiy, T. Erlap, K. Schlute, H. Bluhm, G. Held, Surface and chemistry of glycine on Pt{111} in different aqueous environments, *Surface Science* 607 (2013) 10
- [66] S. Dhabal, T.B. Gosh, On the interfacial composition and microstructure of vapor deposited bi-layer thin film of Sn-Cu on glass substrate, *Applied Surface Science* 211 (2003) 13
- [67] D. Zheng, Z. Gao, X. He, F. Zhange, L. Liu, Surface and interface analysis for copper phtalocyanine (CuPc) and indium-tin oxide (ITO) using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Applied Surface Science* 211 (2003) 24
- [68] X. Liang, S. Peng, Y. Lei, C. Gao, N. Wang, S. Liu, D. Fang, Effect of L-glutamic acid on the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery, *Electrochimica Acta* 95 (2013) 80
- [69] J.F. Silvain, J. Chazelas, S. Trombert, Copper electroless deposition on NiTi shape memory alloy: an XPS study of Sn-Pd-Cu growth, *Applied Surface Science* 153 (2000) 211

- [70] J.R. Brown, Structure of Bovin Serum Albumine, Fed. Proc. 34 (1975)
- [71] J.-B. Lhoest, M.S. Wagner, C.D. Tidwell, D.G. Castner, Characterization of adsorbed protein films by time of flight secondary ion mass spectrometry, Journal of Biomedical Materials Research, 57 (2001)
- [72] C.D. Tidwell, D.G. Castner, S.L. Golledge, and al., Static time-of-flight secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of adsorbed albumin and fibronectin films, Surface and Interface Analysis 31 (2001)
- [73] C. A. Haynes and W. Norde, Globular proteins at solid/liquid interfaces, Colloids and Surfaces B : Biointerfaces 2 (1994)
- [74] C. A. Haynes and W. Norde, Structures and Stabilities of Adsorbed Proteins, Journal of Colloid and Interface Science 169 (1995)
- [75] W. Norde, Driving forces for protein adsorption at solid surfaces, Macromolecular Symposia, 103 (1996)
- [76] W. Norde, My voyage of discovery to proteins in flatland...and beyond, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces 61 (2008)
- [77] M.E. Soderquist, A.G. Walton, Structural changes in proteins adsorbed on polymer surfaces, Journal of Colloid and Interface Science 75 (1980)
- [78] P. Frantz, S. Granick, Kinetics of polymer adsorption and desorption, Physical Review Letters 66 (1991) 899
- [79] J. McColl, G.E. Yakubov, J.J. Ramsden, Complex desorption of mucin from silica, Langmuir 23 (2007)
- [80] M. Van der Veen, M.C. Stuart, W. Norde, Spreading of proteins and its effect on adsorption and desorption kinetics, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces 54 (2007)
- [81] M. Rabe, D. Verdes, S. Seeger, Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces, Advances in Colloid and Interface Science 162 (2011)
- [82] W. Norde, J.P. Favier, Structure of adsorbed and desorbed proteins, Colloids and Surfaces 64 (1992)

- [83] C.A. Haynes, E. Sliwinsky, W. Norde, Structural and electrostatic properties of globular proteins at a polystyrene water interface, *Journal of Colloid and Interface Science* 164 (1994)
- [84] J. Lyklema, W. Norde, *Interfacial behaviour of biomacromolecules*, Jacobasch, Springer Berlin/Heidelberg (1996)
- [85] J.D. Andrade, V. Hlady, Protein adsorption and materials biocompatibility - a tutorial review and suggested hypotheses, *Advances in Polymer Science* 79 (1986)
- [86] C. Calonder, Y. Tie, P.R. Van Tassel History dependence of protein adsorption kinetics, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98 (2001) 10664-10669
- [87] D.T. Kim, H.W. Blanch, C.J. Radke, Direct imaging of lysozyme adsorption onto mica by atomic force microscopy, *Langmuir* 18 (2002) 5841-5850
- [88] M. Iwakura, D. Nakamura, T. Takenawa, Y. Mitsuishi, An approach for proteins to be completely reversible to thermal denaturation even at autoclave temperatures, *Protein Engineering* 14 (2001)

Chapitre 3 : Influence des additifs sur les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CuSn

Ce chapitre concerne l'élaboration de revêtements de Cuivre-étain obtenu avec un électrolyte acide simplifié (contenant uniquement de la gélatine comme additif). Il est consacré, d'une part à la caractérisation de l'alliage sur substrat de platine, et d'autre part à une ouverture vers une application industrielle avec l'utilisation de substrats plus couramment utilisés : le laiton, et l'acier.

Les différentes propriétés de l'alliage CuSn sont décrites : une étude spécifique sur la morphologie est faite par microscopie électronique à balayage (MEB) et une caractérisation structurale des revêtements par Diffraction des Rayons X (DRX). La spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) et la Fluorescence X permettent d'apporter des informations sur les revêtements et d'étudier l'influence des additifs. Des propriétés comme la résistance à la corrosion ou la micro-dureté sont aussi déterminées.

I. Electrodéposition de CuSn sur substrat de platine

Une étude préliminaire a été conduite pour sélectionner les conditions opératoires les plus pertinentes. Différents paramètres ont été étudiés comme la nature du sel support, la concentration en espèces électroactives, la concentration en additifs,

1.1. Protocole opératoire

Les revêtements Cuivre-Etain sont réalisés en imposant un potentiel de déposition, suivant la méthode chronoampérométrique décrite dans le chapitre 4, partie I.

Les alliages sont élaborés à un potentiel cathodique toujours supérieur à $-1,3$ V/MSE, potentiel optimal pour la réalisation des revêtements dans une cellule à trois électrodes. Ce potentiel a été choisi de manière à éviter la réaction parasite du dégagement de dihydrogène. Les dépôts sont réalisés directement sur substrat de platine polycristallin, sans sous-couche spécifique.

En fonction des techniques utilisées, le temps de déposition est différent. Pour les analyses micrographiques, l'élaboration des revêtements est de 15 minutes contrairement aux analyses réalisées en SDL où les dépôts sont réalisés pendant 5 minutes. Cette différence de temps d'électrodéposition est due à la pulvérulence que peut présenter les revêtements.

I.2. Caractérisations structurales et morphologiques

I.2.1. Aspect visuel

Pour cette étape, des revêtements ont été élaborés à différents potentiels : de $-0,6$ V/MSE à $-1,3$ V/MSE.

Sur le plan visuel, les dépôts élaborés entre $-0,6$ V et $-0,8$ V/MSE ont un aspect non homogène et de couleur orange, associé à la présence de cuivre. En présence de gélatine, les dépôts sont plus homogènes et de même couleur orange.

Ceux élaborés entre $-0,8$ et $-1,1$ V/MSE sont plus mats, gris et pulvérulents, en l'absence d'additif. Dès lors qu'on ajoute de la gélatine, à ces potentiels, les revêtements sont plus brillants et plus adhérents à la surface de platine.

Dès qu'on augmente le potentiel de déposition, l'épaisseur des revêtements augmente aussi. Sans additifs, à partir de $-1,1$ V/MSE, le dégagement de dihydrogène est présent, augmentant probablement la rugosité de la surface du revêtement. En présence d'additifs, à partir de ce potentiel, le dépôt devient homogène, moins rugueux, et est moins altéré par la présence du dégagement de dihydrogène (qui a lieu à un potentiel $E = -1,4$ V/MSE).

I.2.2. Morphologie

L'étude par MEB a permis de mettre en évidence l'effet des additifs organiques sur les revêtements cuivre-étain élaborés.

Les observations microscopiques permettent de déterminer la taille des nodules et la morphologie du revêtement. Des revêtements ont été effectués sur un substrat de platine par voie électrochimique (chronoampérométrie) à un même potentiel de déposition ($E = -1,3$ V/MSE) pendant 15 minutes en absence et en présence de gélatine.

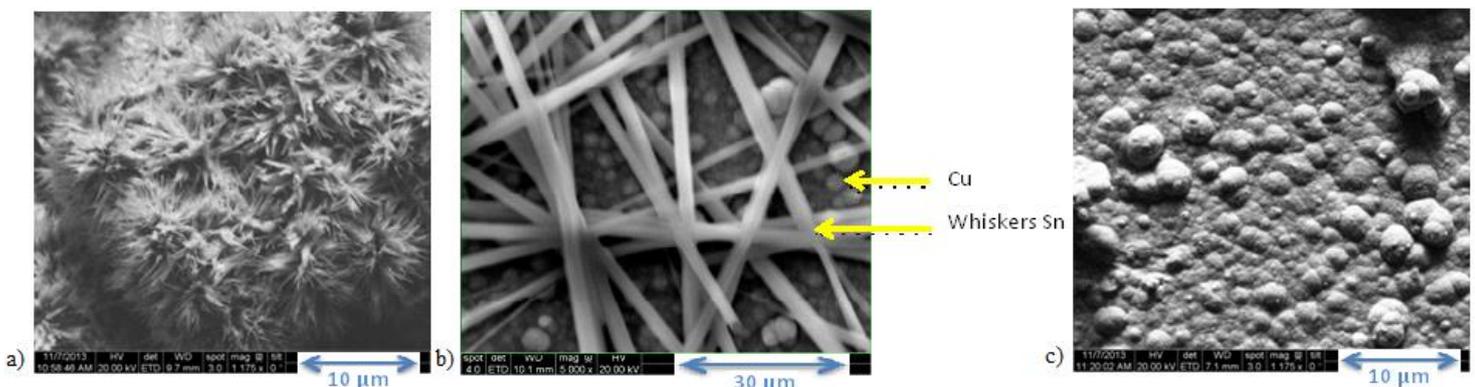


Figure 99 : Images MEB d'un revêtement CuSn obtenu par chronoampérométrie en absence de gélatine (a) à un zoom de $\times 1\,175$ et à un zoom de $\times 5\,000$ (b) et en présence de 1 g/L de gélatine (c) à un zoom de $\times 1\,175$ élaborés à $E = -1,3$ V/MSE pendant 15 minutes

Le dépôt de cuivre-étain réalisé en absence de gélatine (figure 99a)) est composé de fines fibres qui se développent à sa surface [1-6]. La croissance de ce dépôt suit la même morphologie que les germes électrodéposés en surface, et des aiguilles sont observées. Un plus grand grossissement (figure 99b)) permet d'identifier des whiskers d'étain, observés aussi lors de l'électrodéposition d'étain seul. Ce phénomène est connu pour entraîner des dysfonctionnements dans le domaine de l'électronique [1-6]. Sur cette figure (figure 99b)), deux types de morphologies sont présentes : l'une attribuée à l'électrodéposition du cuivre sous forme de nodules, l'autre associée aux whiskers d'étain sous forme d'aiguilles [7-9]. Ce

Les dépôts de cuivre-étain réalisés en présence de 1 g/L de gélatine (figure 99c)) sont constitués de germes en formes de nodules et non d'aiguilles : **la morphologie du revêtement est nodulaire et leur taille est affinée**. De plus, le dépôt est réparti uniformément à la surface du substrat et la recouvre totalement [10-12]. Ce revêtement est de rugosité plus faible. La gélatine a donc eu un effet d'affinage du grain sur l'électrodéposition des alliages cuivre-étain.

La figure 100 met en évidence la morphologie des revêtements cuivre-étain en fonction de la concentration en additif.

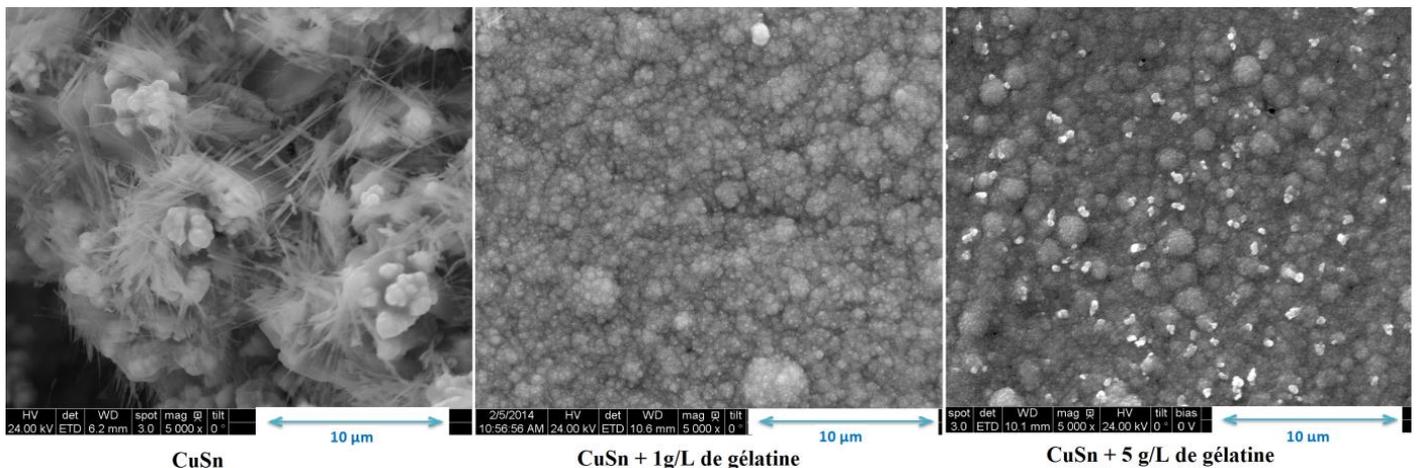


Figure 100 : Images MEB à un grossissement $\times 5000$ montrant l'influence de la concentration de la gélatine sur la morphologie des revêtements CuSn – Revêtements élaborés à $E = -1,3$ V/MSE pendant 15 minutes sur substrat de platine

L'influence de la concentration en gélatine sur la taille des nodules est répertoriée dans le tableau 35. Les nodules présents dans les revêtements élaborés sans additifs ont généralement une taille non homogène pouvant aller de 2 à 15 μm . Dès que la gélatine est ajoutée, la taille des nodules est affinée, allant de 740 nm à 2 μm . La gélatine affine donc la morphologie du revêtement. L'évolution de la concentration en additif (de 1 à 5g/L) permet d'illustrer le fait que la gélatine a un rôle d'affineur [11-12], d'où son utilisation courante en traitements de surface par voie humide.

Revêtement	CuSn	CuSn (1g/L de gélatine)	CuSn (5 g/L de gélatine)
Concentration en additif	Sans additif	1 g/L de gélatine	5 g/L de gélatine
Taille des nodules	Entre 2 et 15 μm	Entre 740 nm et 2 μm	Entre 900 nm et 2 μm

Tableau 35 : Influence de la concentration en gélatine sur la taille des nodules des revêtements CuSn analysés par MEB

La concentration de 1 g/L en gélatine semble être la concentration optimale pour l'élaboration des revêtements CuSn, car elle est suffisante pour affiner significativement le dépôt.

1.2.3. Composition des alliages

Pour une concentration fixe en espèces métalliques, la teneur des éléments Cu et Sn dans le revêtement peut être comparée avec et sans gélatine à 1 g/L ($E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 15 minutes).

Des analyses par microsonde électronique avec un détecteur EDS ont été réalisées. Les deux spectres obtenus sont présentés sur la figure 101.

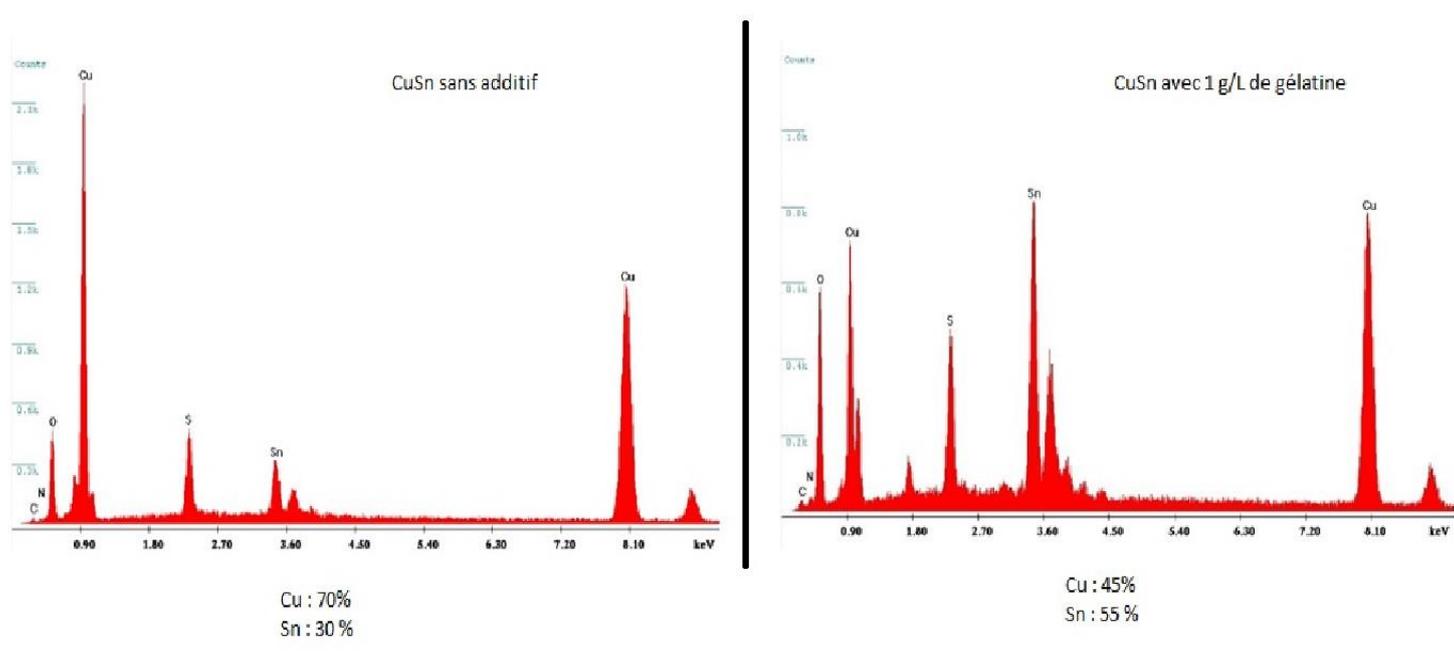


Figure 101 : Analyses EDS des revêtements CuSn élaborés par chronoampérométrie à $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 15 minutes sans gélatine et avec 1 g/L de gélatine

Les analyses EDS indiquent que sans gélatine, les revêtements sont constitués de 70% de cuivre et 30 % d'étain. En présence de 1 g/L de gélatine, la composition de l'alliage est modifiée : la teneur en étain augmente et atteint un pourcentage de 55 % dans le revêtement. Ces résultats sont confirmés par analyse par Fluorescence X, permettant d'identifier la teneur des éléments dans les revêtements (tableau 36).

Dépôt CuSn sans additif	Dépôt CuSn + 1 g/L de gélatine
Cu : 67 %	Cu : 48 %
Sn : 33 %	Sn : 52 %

Tableau 36 : Teneur des éléments en pourcentage massique obtenues par Fluorescence X dans les revêtements élaborés à un potentiel de déposition de -1,3 V/MSE pendant 15 minutes avec et sans gélatine

La gélatine augmente la teneur d'étain présente dans le dépôt, et donc le risque d'une présence importante de whiskers. Or, suite à la caractérisation des dépôts par analyses MEB (figure 101), il s'avère que la gélatine conduit à l'incorporation d'atomes d'étains dans la maille cristalline du cuivre, et donc d'alliage Cuivre-Étain, sans whiskers.

La figure 102 présente le pourcentage massique en Sn dans le dépôt CuSn en fonction du potentiel d'électrodéposition (de -0,6 V à -1,3 V/MSE) en l'absence et en présence de gélatine.

Lorsque le potentiel d'électrodéposition augmente en valeur absolue, la teneur massique en étain s'accroît, et ce phénomène est accentué par la présence de gélatine dès les premiers potentiels de déposition ($E = -0,6$ V/MSE).

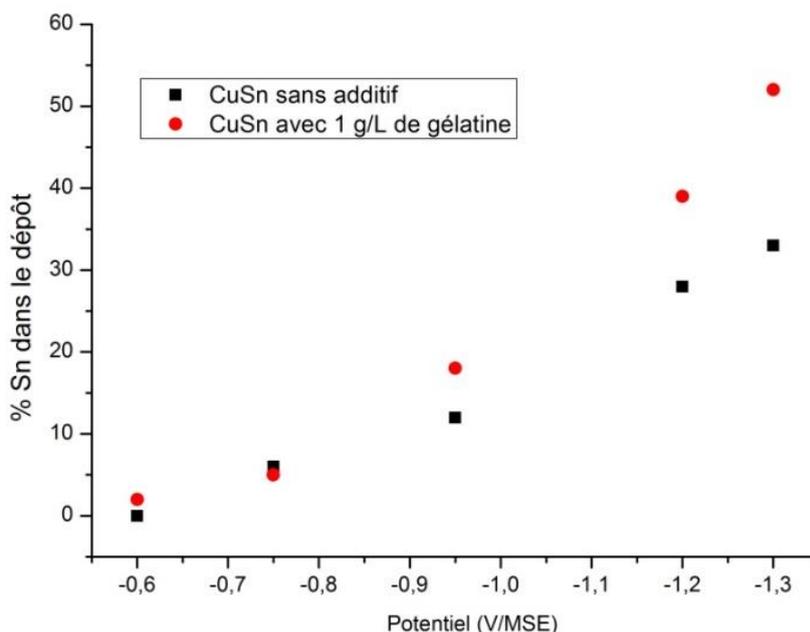


Figure 102 : Evolution de la teneur en étain (% massique) dans les revêtements Cuivre-Étain en absence et en présence de 1 g/L de gélatine à différents potentiels de déposition par Fluorescence X

Cette modification peut apporter de nouvelles propriétés aux revêtements comme une meilleure conductivité électrique.

La figure 103 présente la relation entre la teneur en étain dans le bain et dans le dépôt, selon la classification de Brenner [13].

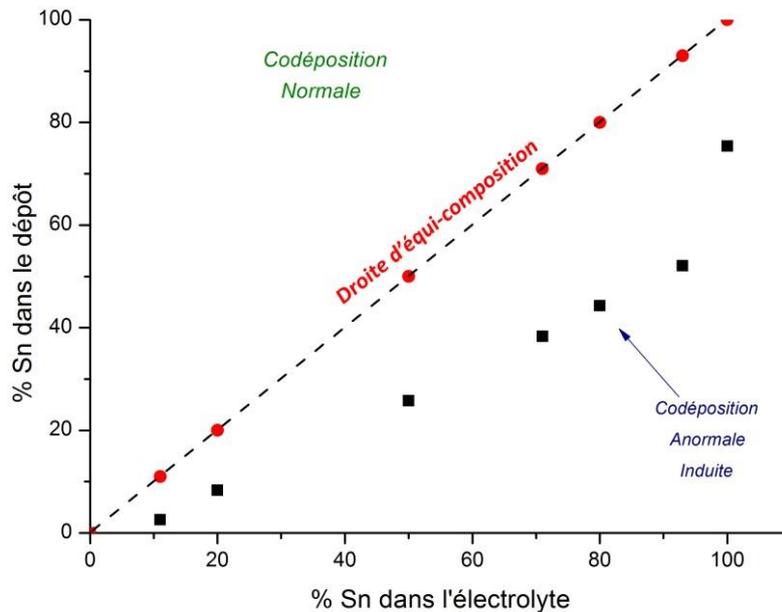


Figure 103 : Etude du % massique de Sn présent dans le dépôt en fonction du % massique de Sn dans l'électrolyte en présence de gélatine

Le système, en présence de gélatine, se trouve dans un **système anormal**, c'est-à-dire l'espèce la moins noble se dépose majoritairement (figure 103). Le comportement de ce système est donc différent de celui attendu des conditions d'équilibre.

Alors que la classification de Brenner [13] est principalement basée sur les phénomènes thermodynamiques, Landolt [14] a effectué une approche tenant compte de l'aspect cinétique des processus (transfert de charge et transfert de matière). Cette classification s'appuie sur la théorie des potentiels mixtes développée par Wagner et Traud [15].

La codéposition anormale indique que la vitesse du transfert de charge de l'espèce Cu^{2+} n'est pas indépendante de celle de l'espèce Sn^{2+} . Ainsi, la réduction de Sn(II) peut accélérer celle de Cu(II). On parle de codéposition « catalysée » traduisant un effet catalytique du métal codéposé [16-19].

L'hypothèse pour expliquer la codéposition anormale [18-19] est fondée sur la formation d'une couche de gélatine adsorbée à la surface du substrat de platine. Celle-ci agirait comme une barrière

vis-à-vis du transport de matière de l'espèce Cu. Cette hypothèse s'appuie sur les différents résultats électrochimiques présentés auparavant montrant une modification locale de la composition de l'électrolyte au voisinage de l'électrode de platine, et sur la caractérisation de la couche de gélatine adsorbée à l'interface de cette électrode.

1.2.4. Analyses DRX

Tous les revêtements élaborés ont fait l'objet d'une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) en mode symétrique suivant le protocole décrit dans le chapitre 4, partie I. Ainsi, la présence d'additifs peut modifier les orientations préférentielles (intensités des pics), le paramètre de maille et la taille des cristallites. L'analyse des revêtements nous a permis de mettre en évidence sur les diffractogrammes les différentes phases présentes dans les revêtements CuSn élaborés à $E = -1,3$ V/MSE en l'absence et en présence de gélatine (figure 104). Pour simplifier la compréhension des diffractogrammes, le tableau 37 résume les différentes phases présentes pour les revêtements CuSn en l'absence et en présence de gélatine. Les pics de platine proviennent du substrat.

CuSn sans additif	CuSn avec 1 g/L de gélatine
➤ Cu : cubique à faces centrées	➤ Cu : cubique à faces centrées
➤ Sn : tétragonal	➤ phase η -Cu ₆ Sn ₅ : hexagonale
➤ phase (Cu,Sn) : orthorhombique	
➤ phase Cu ₈₁ Sn ₂₂	
➤ phase η -Cu ₆ Sn ₅ : hexagonale	

Tableau 37 : Phases obtenus par analyse des diffractogrammes (DRX) des revêtements élaborés à un potentiel de déposition de $-1,3$ V/MSE pendant 15 minutes avec et sans gélatine

Dans le revêtement sans gélatine, les phases (Cu,Sn) et η -Cu₆Sn₅ sont prédominantes. De nombreux composés intermétalliques sont présents lors de l'élaboration de l'alliage CuSn sans gélatine, comme la phase Cu₈₁Sn₂₂. Les observations obtenues lors des images MEB et des profils SDL confirment la présence d'une phase seule d'étain, caractéristique des whiskers d'étain en extrême surface du revêtement sans gélatine.

Dès lors que la gélatine est présente dans l'électrolyte, l'alliage croît de façon différente : le réseau cristallin est biphasé et seule la phase Cu₆Sn₅ [20-21] est prédominante. La phase seule d'étain a disparu dans le revêtement, ce qui est cohérent avec les analyses de caractérisation de surface.

On peut émettre l'hypothèse que la gélatine permet d'étirer la maille cubique du cuivre pour faciliter l'insertion de l'étain (par substitution) afin d'obtenir au final une maille hexagonale caractéristique de la phase η -Cu₆Sn₅.

Cette hypothèse est confirmée par la modification du paramètre de maille du cuivre, obtenu par affinement Rietveld : sans gélatine, le paramètre de maille expérimental est égal à $a = 3,03 \text{ \AA}$ alors qu'en présence de gélatine, le paramètre de maille est augmenté ($a = 3,62 \text{ \AA}$).

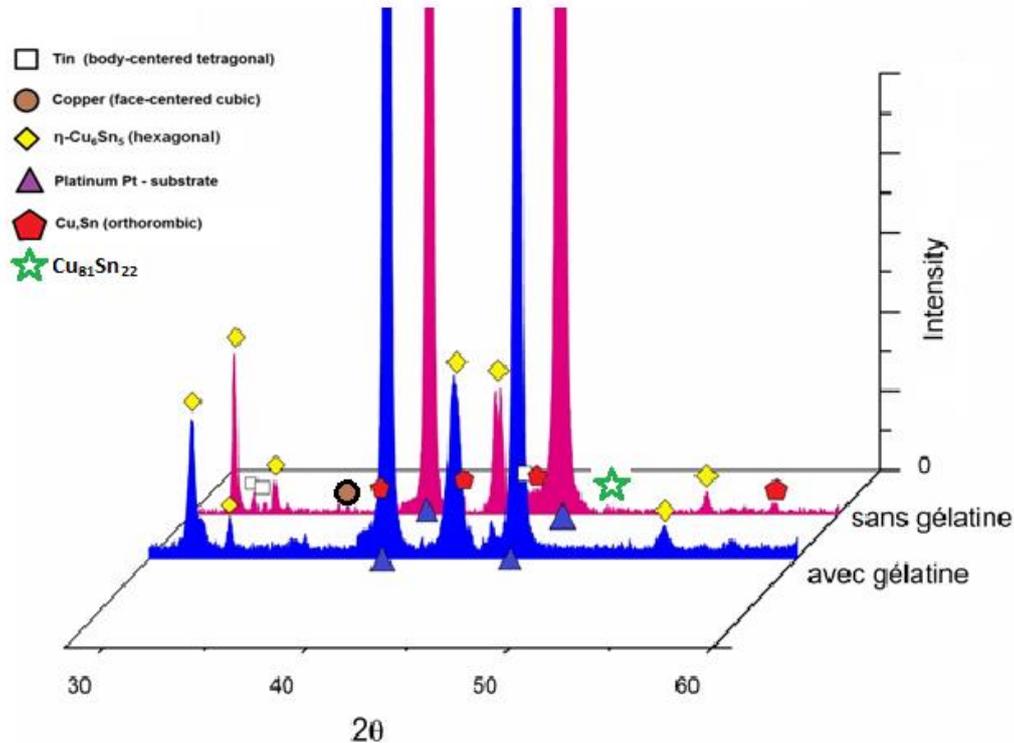


Figure 104 : Diffractogrammes obtenus pour des revêtements Cuivre-Etain en absence et en présence de gélatine à 1 g/L obtenus par chronoampérométrie à un potentiel de dépôt de $E = -1,3 \text{ V/MSE}$

1.2.5. SDL sur platine

Des analyses par SDL (spectroscopie à décharge lumineuse) ont été réalisées pour étudier l'influence de la gélatine sur les revêtements Cuivre-étain. Un profil SDL qualitatif présente l'intensité du signal en fonction du temps d'érosion. Etant donné que ces analyses ont été effectuées sur des substrats de platine, le temps d'érosion a été limité : l'analyse a été stoppée dès l'apparition du signal du platine. L'analyse débute donc par la détection des éléments présents en extrême surface, puis à l'interface, et ceux présents dans le substrat (ici, le platine).

Le profil SDL d'un revêtement Cuivre-étain élaboré à un potentiel $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 5 minutes sans additif est présenté sur la figure 105.

Le signal du cuivre et celui du platine au cours du temps d'analyse nous permettent de distinguer l'interface revêtement/substrat. Le temps d'analyse pour atteindre cette interface est d'environ de 7 secondes. Il faut savoir que le revêtement est pulvérulent, c'est pourquoi, on analyse déjà le platine alors qu'on est encore dans le signal du revêtement.

Les signaux de carbone et d'oxygène sont très faibles, indiquant l'absence de ces atomes dans le revêtement. A l'extrême surface se trouvent des traces de carbone, attribuées à une pollution lors de la manipulation ou à une pollution atmosphérique (CO).

L'évolution du signal de l'étain est différente et se trouve principalement en extrême surface. Cette observation est cohérente avec les analyses morphologiques, et confirme la présence de whiskers d'étain lors de l'élaboration de revêtement CuSn sans additif.

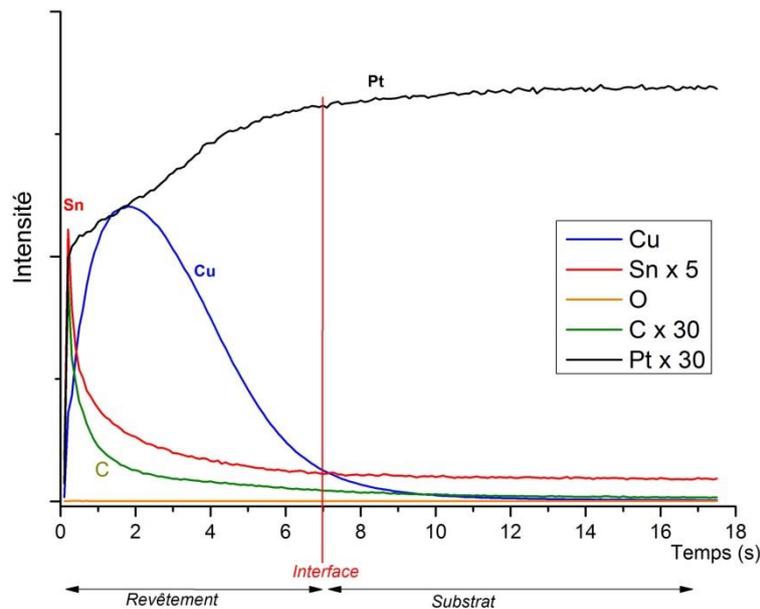


Figure 105 : Profil SDL d'un revêtement Cuivre-étain élaboré par chronoampérométrie à $E = -1,3$ V/MSE pendant 5 minutes en milieu sulfurique ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) sans présence d'additifs organiques

En présence de 1 g/L de gélatine (figure 106), l'observation du signal du cuivre et l'augmentation significative de celui du platine indiquent l'interface revêtement/substrat qui se situe à environ $t = 25$ secondes d'analyse. En effet, les épaisseurs des revêtements élaborés pendant 5 minutes en présence de gélatine sont plus importantes que celles sans additif (figures 105 et 106).

L'analyse SDL a révélé la présence de carbone dans les revêtements de cuivre-étain élaborés en présence de gélatine. Vue la structure moléculaire de la gélatine, il n'y a pas de réaction de décomposition possible. Ce pic de carbone est donc attribué à l'incorporation homogène de la gélatine dans les revêtements, jusqu'à l'interface revêtement/substrat et dans le revêtement. Cette distribution permet de confirmer la présence de gélatine à l'interface du substrat de platine. La gélatine s'incorpore dans le revêtement et modifie la surface du substrat de platine. Cette observation par analyse SDL permet de conforter les résultats sur le phénomène d'adsorption de la gélatine sur le substrat de platine (chapitre 2, partie II).

La présence de gélatine lors de l'élaboration du revêtement modifie la distribution des éléments Cuivre et Etain, visible sur le profil SDL (figure 106). Le signal d'étain est important lors de l'analyse dans le revêtement et présente un signal de forte intensité en surface jusqu'à diminuer fortement à l'interface revêtement/substrat. Ce signal indique la présence d'étain dans le revêtement, confirmant les résultats obtenus en DRX sur la formation de la phase Cu_6Sn_5 .

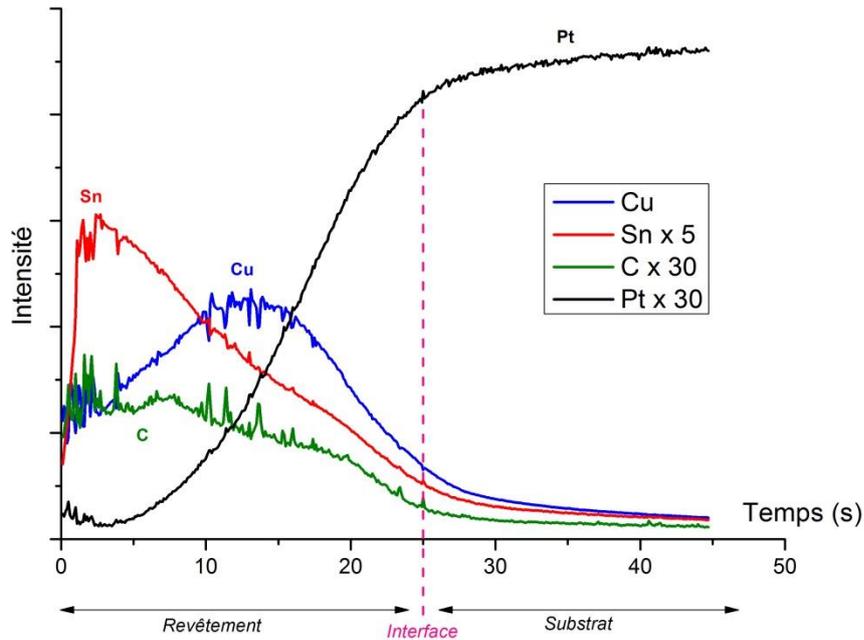


Figure 106 : Profil SDL d'un revêtement Cuivre-étain élaboré par chronoampérométrie à $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 5 minutes en milieu sulfurique ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) avec 1 g/L de gélatine

Le cuivre est présent dans tout le revêtement que ce soit en absence (figure 105) et en présence de gélatine (figure 106) avec une répartition non homogène : l'intensité est plus élevée vers l'interface.

La technique de spectrométrie à décharge lumineuse s'est révélée assez sensible, permettant de détecter l'incorporation du carbone, caractéristique de la gélatine dans les revêtements cuivre-étain. Ces analyses SDL sont qualitatives et permettent de comparer les profils en l'absence et en présence de gélatine. Pour qu'elles deviennent quantitatives, un étalonnage serait nécessaire, rendu délicat par la nécessité de disposer de standards calibrés.

1.3. Propriétés anti-corrosion des alliages CuSn

Les revêtements cuivre-étain ont été choisis comme alternative pour remplacer les revêtements de nickel dans le but de protéger le substrat contre la corrosion. Compte tenu de l'influence de la gélatine sur la morphologie, ainsi que sur la composition structurale et chimique des alliages CuSn élaborés, il est intéressant d'étudier son influence sur la tenue à la corrosion. Les résultats

concernant les revêtements Cu-Sn élaboré en l'absence et en présence de 1 g/L de gélatine ne permettent pas d'atteindre les performances actuelles d'un dépôt de nickel car il ne s'agit pas d'une formulation complète. Ils sont donnés à titre de référence.

L'aspect visuel et la rugosité montrent que les alliages Cuivre-Etain sont rugueux et non adhérents. Une perspective sur l'optimisation de l'électrolyte en milieu acide pour les revêtements CuSn est nécessaire.

I.4. Conclusion

Cette partie a permis d'examiner l'influence de la gélatine sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des alliages Cuivre-Etain obtenus par chronoampérométrie à un **potentiel de dépôt optimal $E = -1,3 \text{ V/MSE}$** .

Les revêtements CuSn sont modifiés en présence en gélatine :

- ✓ La gélatine modifie **les mécanismes de nucléation et de croissance** des revêtements CuSn ;
- ✓ La morphologie des revêtements est modifiée en présence de gélatine : les whiskers d'étain ne sont plus présents en extrême surface. La structure du revêtement est différente, la **nucléation devient instantanée** : le dépôt est homogène, des nodules recouvrent totalement la surface du substrat.
- ✓ La gélatine **affine la taille des nodules** (images MEB)
- ✓ Une **phase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$** majoritaire est présente au sein de l'alliage
- ✓ La présence de gélatine, identifiée par le carbone lors des profils SDL, **s'incorpore dans le revêtement et à l'interface revêtement/substrat.**
- ✓ La résistance à la corrosion n'est pas améliorée du fait de la présence d'un additif seul.

II. Vers une application industrielle : Substrats de laiton et d'acier

Les substrats de platine ont été utilisés pour la facilité de mise en œuvre des études théoriques, mais il est nécessaire de s'intéresser à des substrats plus couramment employés dans le domaine des traitements de surface, et plus spécifiquement dans le domaine où l'on va retrouver les revêtements de nickel qui sont nos références et pour lesquelles les CuSn présentent une alternative.

Le choix s'est donc orienté vers des substrats de laiton et des substrats d'acier qui couvrent la plus large part des utilisations pour leur usinabilité ou leur résistance mécanique.

II.1. Protocole opératoire

Les substrats d'acier et de laiton sont préparés avant chaque manipulation, suivant le protocole détaillés dans le chapitre 4, partie I. Les dépôts sont réalisés directement sur le substrat, sans sous-couche spécifique. L'élaboration des revêtements a été effectuée par chronoampérométrie. Avant de définir les potentiels à appliquer, une étude électrochimique est réalisée pour chaque substrat.

Les revêtements élaborés sont ensuite caractérisés par différentes techniques de caractérisation : la Microscopie électronique à balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Fluorescence X et la spectroscopie SDL.

II.2. Etude électrochimique

Cette étude électrochimique permet de définir les conditions de dépôt en présence de gélatine.

II.2.1. Substrat en acier

Dans un premier temps, une étude de potentiel libre est réalisée. Le potentiel libre du substrat en acier, après préparation, est égal à $-0,82 \pm 0,1$ V/MSE. Dès lors qu'on ajoute la gélatine dans l'électrolyte, ce potentiel ne subit pas de modification.

Les courbes de polarisation cathodiques sont réalisées à 10 mV/s et illustrées sur la figure 107. Cela permet d'identifier l'influence de la gélatine sur l'électrodéposition des revêtements cuivre-étain sur acier et de déterminer ensuite le potentiel de déposition optimal.

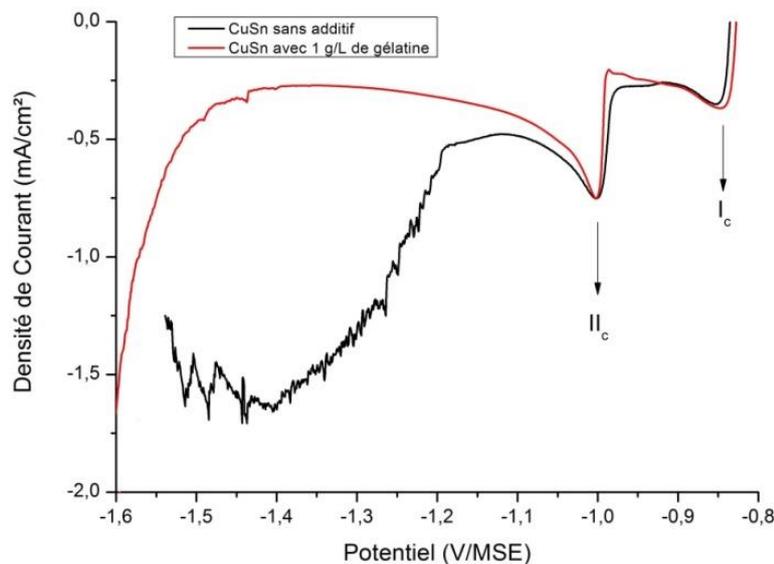


Figure 107 : Courbes de polarisation cathodiques d'une solution contenant H_2SO_4 , Na_2SO_4 et les espèces métalliques en absence (noire) et en présence de 1 g/L de gélatine (rouge) sur substrat d'acier, $v = 10$ mV/s

L'allure des deux courbes de polarisation en présence et en absence de gélatine est identique. A partir du potentiel libre équivalent à $-0,82 \pm 0,1$ V/MSE, la densité de courant s'accroît (en valeur absolue) jusqu'à atteindre une valeur maximale $j = -0,4$ mA/cm² pour la formation du premier pic I_c à $E = -0,84$ V/MSE. Ce pic est attribué à la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique. Un deuxième pic, noté II_c , apparaît à un potentiel plus négatif ($E = -0,98$ V/MSE) avec une densité maximale ($j = -0,75$ mA/cm²). Ce pic correspond à la réduction des ions stanneux en étain métallique. La présence de gélatine ne modifie pas l'électrodéposition de l'alliage. A partir du potentiel $E = -1,2$ V/MSE, la réduction des protons se produit en l'absence de gélatine, tandis que le potentiel du dégagement de H₂ est égal à $E = -1,45$ V/MSE en présence de 1 g/L de gélatine. La gélatine a seulement une influence sur le dégagement de dihydrogène, inhibant cette réaction, et apportant ainsi une fenêtre électrochimique plus importante.

Lors de l'étude électrochimique des revêtements CuSn sur les substrats de platine, le potentiel cathodique de la réduction des protons est équivalent à $E = -1,3$ V/MSE sans gélatine, et à $E = -1,4$ V/MSE avec gélatine. Le potentiel de déposition optimal pour l'élaboration des revêtements a été fixé à $E = -1,3$ V/MSE en l'absence et en présence de gélatine, négligeant ainsi le dégagement de dihydrogène.

Le choix du potentiel de déposition a été effectué de la même manière que lors de l'étude électrochimique sur substrat de Pt, et **ce potentiel pour la suite est fixé à : $E = -1,1$ V/MSE**. Ce potentiel sera appliqué en l'absence et en présence de gélatine.

II.2.2. Substrat de laiton

Une étude similaire à celle effectuée sur le substrat d'acier a été réalisée avec des résultats similaires. Elle ne sera pas détaillée ici: la présence de la gélatine n'influe que sur la surtension lors du dégagement de dihydrogène, inhibant donc cette réaction.

Le potentiel libre de ces solutions est équivalent à $E = -0,75 \pm 0,2$ V/MSE. Les pics de réductions sont obtenus à des valeurs de potentiels égales à $E = -0,8$ V/MSE et $E = -1$ V/MSE pour Cu(II) et pour Sn(II), respectivement. **Le potentiel de déposition choisi par la suite est fixé à $E = -1,2$ V/MSE.**

II.3. Caractérisation morphologique des alliages CuSn

Les images MEB permettent d'identifier la morphologie des revêtements Cuivre-étain en fonction du substrat et de l'additif utilisé.

La figure 108 illustre les revêtements Cu-Sn élaborés à un potentiel de déposition $E = -1,1$ V/MSE sur substrat d'acier.

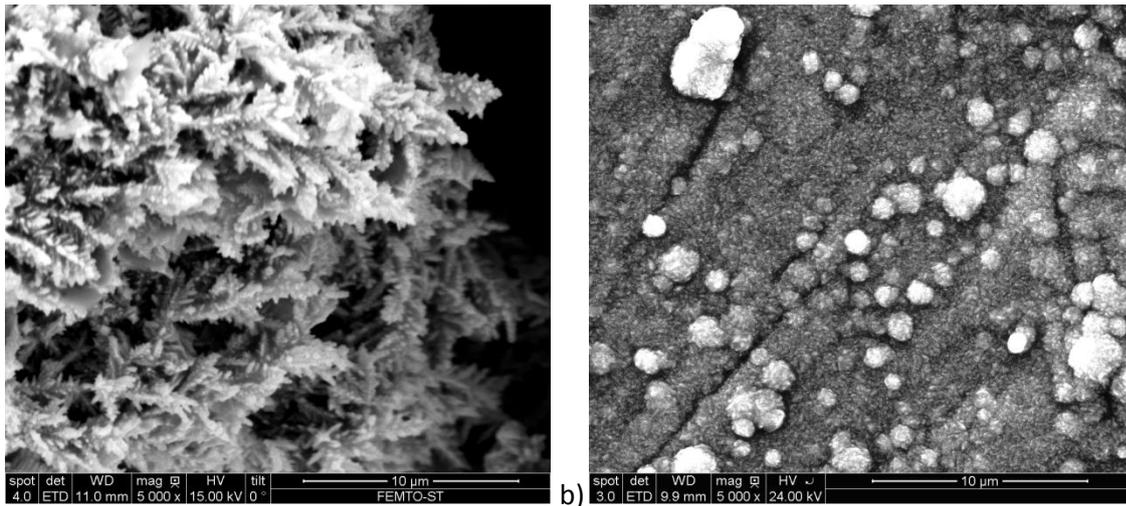


Figure 108 : Images MEB d'un revêtement CuSn obtenu par chronoampérométrie en absence de gélatine (a) et en présence de 1 g/L de gélatine (b) à un zoom de $\times 5\,000$ sur des substrats d'acier élaborés à $E = -1,1$ V/MSE pendant 15 minutes

La figure 109 présente les revêtements Cu-Sn élaborés à un potentiel de déposition $E = -1,2$ V/MSE sur substrat de laiton.

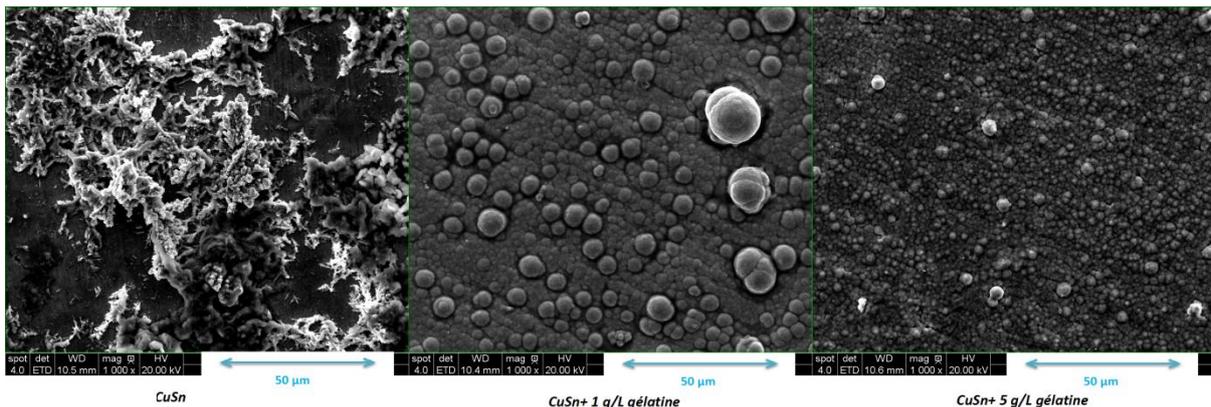


Figure 109 : Images MEB d'un revêtement CuSn obtenu par chronoampérométrie en absence de gélatine et en présence de de gélatine à un zoom de $\times 1\,000$ sur des substrats de laiton à $E = -1,2$ V/MSE pendant 15 minutes

Les observations microscopiques visibles sur les figures 108 et 109 correspondent à la même description que celle obtenues pour les substrats de platine. Pour tous les substrats étudiés (Pt, Acier ou laiton), la gélatine modifie la morphologie du revêtement CuSn en changeant celle-ci sous forme de nodules et en éliminant la présence de whiskers d'étain en extrême surface.

L'élaboration d'un revêtement cuivre-étain sans gélatine est non homogène, rugueuse, avec une structure avec des aiguilles en extrême surface. Dès lors que la gélatine est ajoutée à l'électrolyte, la morphologie est modifiée : la structure est sous forme de grains qui s'affinent dès qu'on augmente la concentration en gélatine. Les revêtements cuivre-étain sont homogènes, recouvrent entièrement la surface et la nucléation devient instantanée.

Ces résultats confirment les résultats obtenus sur substrat de platine, et la gélatine a le même effet sur les revêtements Cu-Sn sur substrats de laiton et d'acier.

II.4. Structure des alliages CuSn

II.4.1. Substrat en acier

- Les analyses DRX (non présentées) permettent d'identifier les différentes phases cristallines présentes en l'absence et en présence de gélatine.

Sans additif, la morphologie des revêtements est non homogène, qui se confirme par la présence de nombreuses phases :

- la phase Cu,
- la phase (Cu,Sn),
- la phase Sn,
- la phase η -Cu₆Sn₅
- la phase Cu₈₁Sn₂₂

Dès lors que la gélatine est ajoutée, la phase η -Cu₆Sn₅ est majoritaire, et une phase de cuivre seule apparaît aussi. Les revêtements sont donc plus homogènes dans la structure ; les résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude morphologique.

- La composition de l'étain dans le revêtement obtenu par analyse Fluorescence X montre une augmentation dès qu'on ajoute de la gélatine : la teneur en étain est équivalente à 45% sans gélatine et à 51% en présence de gélatine.
- Des profils SDL ont été réalisés pour détecter si l'incorporation de la gélatine s'effectue dans le revêtement, à l'interface ou si l'additif n'intervient pas dans le revêtement. Le temps d'élaboration des revêtements est plus faible (t = 5 minutes) pour éviter une pulvérulence trop importante.

La réalisation des revêtements s'effectue sur des substrats d'acier, caractérisés par l'élément fer. Dès que le signal du fer augmente, on distingue l'interface revêtement/substrat après l'analyse continue dans le substrat.

La figure 110 illustre le profil SDL obtenu pour un revêtement CuSn sur substrat acier, élaboré par chronoampérométrie pendant 5 minutes à un potentiel de déposition de -1,3 V/MSE. L'interface revêtement/substrat se détecte à un temps d'analyse d'environ 20 secondes. A partir de ce temps, l'analyse s'effectue en profondeur dans le substrat. Le profil SDL du revêtement élaboré en présence de gélatine est présenté sur la figure 111. Les signaux du cuivre et de l'étain sont homogènes dans

l'alliage, et commencent à diminuer à un temps d'analyse de 10 secondes. L'étain ne se trouve pas en surface comme on a pu le constater lors des revêtements sans gélatine sur substrat de platine.

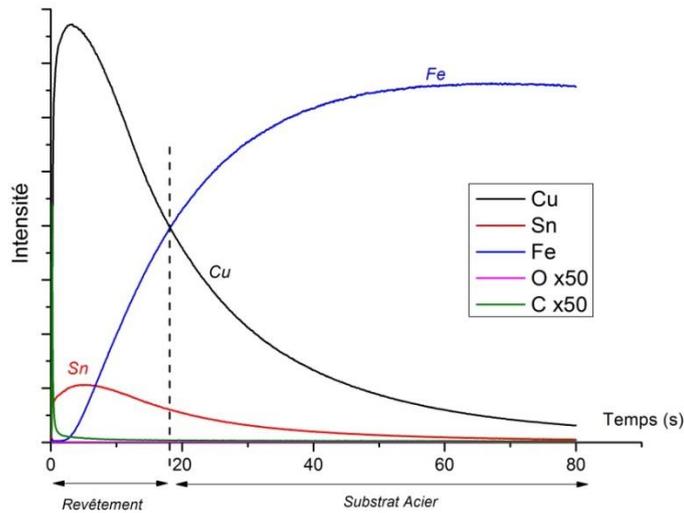


Figure 110 : Profil SDL d'un revêtement Cuivre-étain élaboré par chronoampérométrie à $E = -1,3 \text{ V/MSE}$ pendant 5 minutes en milieu sulfurique ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) sans additif

L'interface revêtement/substrat n'est pas atteinte au même niveau que le revêtement sans gélatine : l'épaisseur de l'alliage CuSn en présence de gélatine est plus faible ou de cohésion plus faible. Une différence notable est observable : à l'interface, le signal du carbone croît, ce qui signifie que la gélatine, composée majoritairement de carbone, est incorporée à l'interface revêtement/substrat. Ce résultat permet d'émettre l'hypothèse que la gélatine peut s'adsorber sur un substrat d'acier.

D'autres analyses complémentaires seraient nécessaires pour confirmer si la gélatine a la même influence que sur le substrat de platine. L'étude électrochimique présente des différences avec celle réalisée sur le platine, avec une modification du potentiel libre et une surtension pour la réduction des espèces métalliques. C'est pourquoi, cette hypothèse est à vérifier en caractérisant cette couche par d'autres techniques d'analyse.

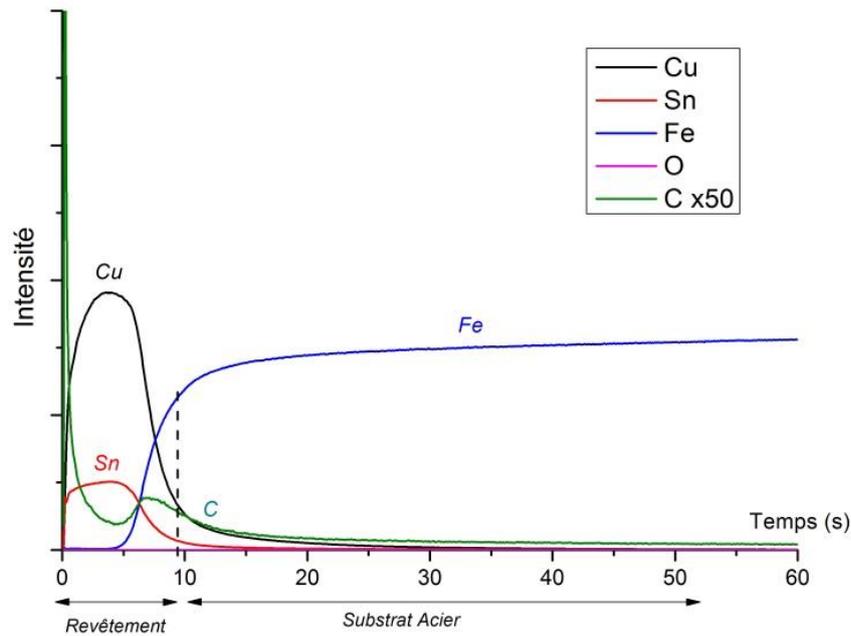


Figure 111 : Profil SDL d'un revêtement Cuivre-étain élaboré par chronoampérométrie à $E = -1,3$ V/MSE pendant 5 minutes en milieu sulfurique ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) avec 1 g/L de gélatine

II.4.2. Substrat de laiton

- Les analyses DRX (non présentées, ici) permettent d'identifier les différentes phases présentes en l'absence et en présence de gélatine.

Sur les substrats de laiton, l'analyse de la phase de cuivre s'avère difficile : l'intervention de la phase de cuivre dans le substrat ($\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$) ne permet pas de détecter les phases de cuivre seules. Sans additif, le revêtement élaboré présente différentes phases de l'alliage: la phase (Cu,Sn), la phase Sn et la phase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Dès lors que la gélatine est ajoutée, seule la phase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ est majoritaire dans l'alliage.

- L'analyse par Fluorescence X ne permet pas non plus d'obtenir les teneurs des éléments Cu et Sn dans les revêtements puisqu'il y a également interférence avec le substrat.

II.5. Rugosité des alliages

La rugosité est obtenue par analyse des revêtements par profilométrie optique. En fonction de l'homogénéité du revêtement, on peut alors quantifier la rugosité. Pour rappel, la figure 112 présente les différentes significations des données pouvant être relevées par le profilomètre et sont caractérisées par une valeur de R_a (écart moyen arithmétique) [27].

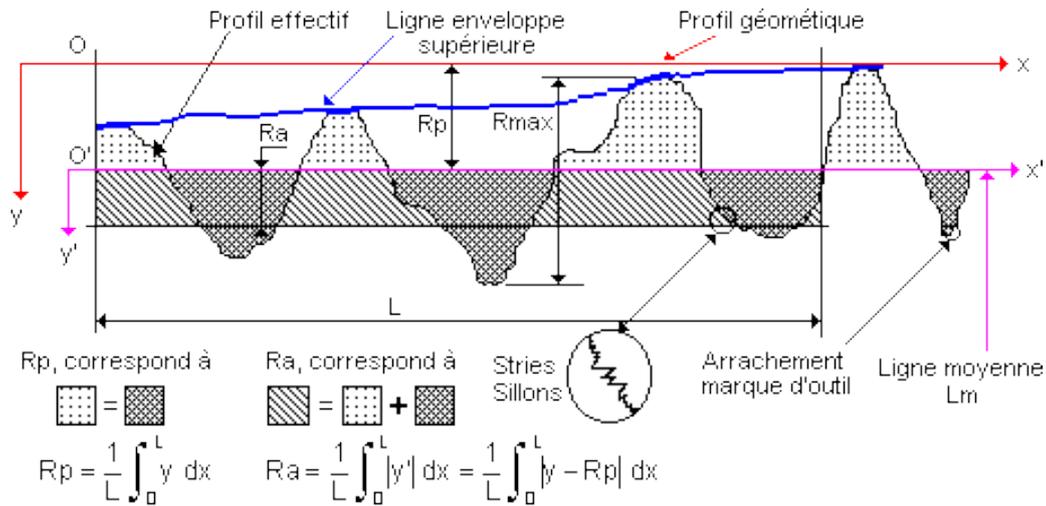


Figure 112 : Profil obtenu lors d'une analyse par profilométrie et données caractéristiques

Plusieurs analyses ont été réalisées afin d'obtenir une valeur moyenne.

II.5.1. Substrat en acier

Sans gélatine, la rugosité des revêtements sur des substrats en acier est équivalente à $R_a = 11\,000$ nm. Cette rugosité traduit la présence de whiskers d'étain, entraînant une irrégularité sur la surface du substrat. Dès lors qu'on ajoute de la gélatine à l'électrolyte, la structure du revêtement est modifiée, sous forme de grains. Ce résultat se traduit par une diminution de la rugosité : $R_a = 2220$ nm.

Le dépôt est plus homogène en présence de gélatine.

II.5.2. Substrat de laiton

La rugosité d'un revêtement de Cuivre-étain sans additif est de $R_a = 3210$ nm tandis qu'en présence de gélatine, la rugosité diminue et atteint une valeur $R_a = 2300$ nm. Cette observation est en accord avec les résultats de l'étude morphologique.

II.6. Conclusion

Les revêtements ont été élaborés sur des substrats différents du platine : acier et laiton.

Cette première approche permet de comprendre le comportement de la gélatine sur l'électrodéposition des alliages cuivre-étain sur ces deux substrats. Les observations microscopiques et structurales sont identiques à celles obtenues lors de l'analyse sur substrat de platine :

- Inhibition du dégagement de dihydrogène
- La gélatine a pour rôle affineur de grains
- Augmentation de la teneur en étain dans l'alliage

- Incorporation de la gélatine à l'interface revêtement/substrat
- Phase η -Cu₆Sn₅ de l'alliage prédominante

III. Conclusion

La présence de gélatine a une influence remarquable sur les revêtements de cuivre-étain quel que soit le substrat utilisé : platine, laiton ou acier. Les études électrochimiques réalisées sur les différents substrats sont résumées dans le tableau 38 :

Substrat (V/MSE)	Platine		Acier		Laiton	
	Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine	Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine	Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine
Potentiel libre	-0,15	-0,32	-0,82		-0,75	
E _{Cu}	-0,7	-0,85	-0,84		-0,8	
E _{Sn}	-0,98	-1	-1		-1	
E _{H₂}	-1,3	-1,4	-1,2	-1,45	-1,3	1,4
E _{dép optimale}	E = - 1,3 V/MSE		E = -1,1 V/MSE		E = -1,2 V/MSE	

Tableau 38 : Données électrochimiques obtenues lors de l'étude de l'électrodéposition des alliages Cuivre-Etain sur les différents substrats : Platine, Acier et Laiton

La gélatine a une action sur l'électrodéposition des alliages CuSn, et principalement sur l'inhibition du dégagement de dihydrogène.

Sur les différents substrats étudiés, les observations morphologiques ou structurelles sont similaires.

Le tableau 39 synthétise les résultats obtenus dans ce chapitre et montre l'influence de la gélatine sur les revêtements Cu-Sn.

Les différents résultats de caractérisation sur les substrats d'acier et de laiton sont identiques aux résultats obtenus sur substrat de Platine. Cela peut signifier que la gélatine a le même mécanisme d'action que sur substrat de Platine (adsorption à la surface). D'autres analyses complémentaires seront nécessaires pour confirmer le phénomène d'adsorption sur les substrats d'acier et de laiton.

La gélatine permet d'affiner les revêtements Cu-Sn en présentant une morphologie plus fine, moins rugueuse et plus homogène. Le réseau de la maille cubique évolue vers une phase hexagonale favorisant la formation d'une phase majoritaire η -Cu₆Sn₅.

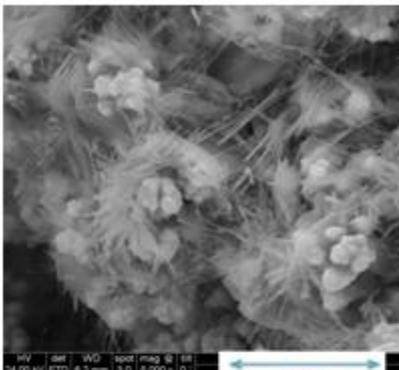
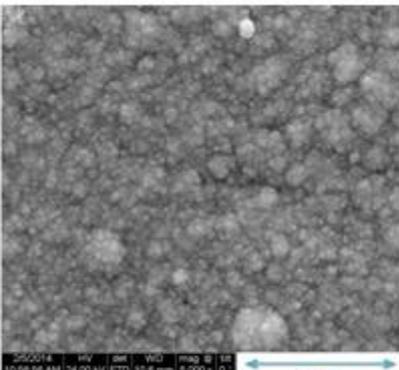
Substrat		Platine		Acier		Laiton	
		Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine	Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine	Sans gélatine	Avec 1 g/L de gélatine
Morphologie	MEB	<i>Gélatine : affineur de grains</i>					
							
Composition % Sn	Fluo X	33%	52%	45%	51%	-	
Structure	DRX	Cu, (Cu,Sn), Sn, η -Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₈₁ Sn ₂₂	Cu, η -Cu ₆ Sn ₅	Cu, (Cu,Sn), Sn, η -Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₈₁ Sn ₂₂	Cu, η -Cu ₆ Sn ₅	Cu _{0,64} Zn _{0,36} , (Cu,Sn), η -Cu ₆ Sn ₅ , Sn	η -Cu ₆ Sn ₅
	SDL	<i>Incorporation de la gélatine dans le revêtement et à l'interface revêtement/substrat</i>					
Rugosité	Profilométrie R _a	5,75 µm	2,5 µm	11 µm	2,2 µm	3,2 µm	2,3 µm

Tableau 39 : Synthèse des résultats obtenus pour la caractérisation des revêtements Cu-Sn élaborés sur les différents substrats : platine, acier et laiton

Cependant, les propriétés anti-corrosion ne se révèlent pas suffisamment performantes pour être exploitées en l'état. Cela s'explique par la formulation non complète de l'électrolyte lors de cette étude qui nécessite des complexants supplémentaires. Une optimisation de la formulation en utilisant la gélatine comme additif est nécessaire pour améliorer les propriétés anti-corrosion des revêtements Cu-Sn élaborés en milieu acide.

Références

- [1] B. Illés, B. Horváth, Tin whisker growth from micro-alloyed SAC solders in corrosive climate, *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 116-121
- [2] M.A. Ashworth, G.D. Wilcox, R.L. Higginson, R.J. Heath, C. Liu, R.J. Mortimer, The effect of electroplating parameters and substrate material on tin whisker formation, *Microelectronics Reliability* 55 (2015) 180-191
- [3] B. Horváth, T. Shinohara, B. Illés, Corrosion properties of tin–copper alloy coatings in aspect of tin whisker growth, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013)
- [4] C.-F. Li, Z.-Q. Liu, Microstructure and growth mechanism of tin whiskers on $RESn_3$ compounds, *Acta Materialia* 61 (2013) 589-601
- [5] A. Skwarek, M. Pluska, A. Czerwinski, K. Witek, Influence of laminate type on tin whisker growth in tin-rich lead-free solder alloys, *Materials Science and Engineering: B*, 177 (2012)
- [6] A. Skwarek, J. Ratajczak, A. Czerwinski, K. Witek, J. Kulawik, Effect of Cu addition on whisker formation in tin-rich solder alloys under thermal shock stress, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7100-7103
- [7] B. Horvath, T. Shinohara, B. Illès, Corrosion properties of tin-copper alloys containing in aspect of tin whisker growth, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 439
- [8] H.P. Howard, J. Cheng, P.T. Vianco, J.C.M. Li, Interface flow mechanism for tin whisker growth, *Acta Materialia* 59 (2011) 1957-1963
- [9] C.Chen, Y.-J. Chen, Growth orientation of the tin whiskers on an electrodeposited Sn thin film under three-point bending, *Materials Letters* 63 (2009) 1517-1520
- [10] M.A. Ortiz-Zarama, A. Jimenez-Aparicio, M.J. Perea-Flores, J. Solorza-Feria, Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition, *Journal of Food Engineering* 120 (2014)
- [11] Y.-D. Tsai, C.-H. Lien, C.-C. Hu, Effects of polyethylene glycol and gelatin on the crystal size, morphology, and Sn^{2+} -sensing ability of bismuth deposits, *Electrochimica Acta* 56 (2011)

- [12] J. Elias, P. Brodard, M.G.C. Vernooji, J. Michler, L. Philippe, Gold flails by electrochemical deposition : the role of gelatin, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1485
- [13] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, vol. I et II, Ed. Academic Press New -York, 1963
- [14] D. Landolt, Electrochemical and Materials science aspects of Alloy Deposition, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1075
- [15] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, *Techniques de l'Ingénieur M1620* (2006)
- [16] J. Vazquez-Arenas, M. Pritzker, Steady-state model for anomalous Co–Ni electrodeposition in sulfate solutions, *Electrochimica Acta* 66 (2012) 139-150
- [17] Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, W.J. Hamer, H.A. Terry, J.H.W. De Wit, Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn–Co alloys, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5444-5452
- [18] Marcos F. de Carvalho, E. P. Barbano, I. A. Carlos, Electrodeposition of copper-tin-zinc ternary alloys from disodium ethylenediaminetetraacetate bath, *Surface and Coatings Technology* 262 (2015)
- [19] E.P. Barbano, G.M. de Oliveira, M.F. de Carvalho, I.A. Carlos, Copper–tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 14-22
- [20] Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M Sabri, Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 265
- [21] A. Survilan Z. Mockus, S. Kanapekaitė, V. Jasulaitienė, R. Juskenas, Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing acid, *Journal of Electroanalytical chemistry* 647 (2010)
- [22] Johanna Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thesis, Material chemistry, Université Paris-Est (2010)
- [23] A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann, Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths, *Electrochimica Acta* 29 (1984)
- [24] E. Rudnik, M. Wojnicki, G. Włoch, Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths, *Surface and Coatings Technology* 207 (2012)
- [25] Amir Ben Menacer, Etude de la microdureté Vickers des poudres chimiques de Ni –P, Université de Batna, Algérie (2012)

[26] F.H. Leroy, B. Passilly " Une approche énergétique pour l'estimation d'un module d'Young par micro-indentation", Comptes rendus JNC 12 (2000)

[27] Majid SHAHZAD, Influence de la rugosité et des traitements d'anodisation sur la tenue en fatigue des alliages d'aluminium aéronautiques 2214 et 7050, Thesis, Université de Toulouse (2011)

[28] G.A. Finazzi, E.M. de Oliveira, I.A. Carlos, Development of a sorbitol alkaline Cu–Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu–Sn films, Surface and Coatings Technology 187 (2004)

[29] I.A. Carlos, J.L.P. Siqueira, G.A. Finazzi, M.R.H. de Almeida, Voltammetric study of lead electrodeposition in the presence of sorbitol and morphological characterization, Journal of Power Sources 117 (2003) 179-186

[30] A. Survila, S. Kanapeckaitė, Kinetics of cathodic processes in Cu(II) gluconate solutions containing an excess of sulfate, Electrochimica Acta 78 (2012) 359-364

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ces travaux était d'élargir les connaissances sur, d'une part les caractéristiques des revêtements cuivre-étain (composition, structure et morphologie), et d'autre part sur le mécanisme d'élaboration de ces revêtements, en présence ou non d'additifs organiques.

Les conséquences attendues étaient:

- **Au niveau technique** : la faisabilité des revêtements Cuivre-Etain en milieu acide et sulfate et la détermination des performances des dépôts ainsi obtenus (avantages, limites)
- **Au niveau scientifique** : une meilleure compréhension des phénomènes d'élaboration des alliages et de compréhension de l'effet des additifs.

Il est possible de caractériser des revêtements CuSn élaborés en milieu acide et sulfate par des méthodes électrochimiques et non électrochimiques des revêtements CuSn élaborés en milieu acide et sulfate. Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés pour leur influence sur l'élaboration de ces alliages (concentration, additif, stabilité de l'électrolyte).

En absence d'additif, les potentiels de réductions des deux métaux Cu et Sn sont éloignés. Les revêtements ainsi obtenus conduisent à des dépôts ayant une structure polyphasée avec la présence de whiskers d'étain en extrême surface : ce sont des revêtements présentant une morphologie non homogène et qui ne peuvent pas être utilisés industriellement.

Les études électrochimiques ont démontré que l'ajout de gélatine facilite la formation des alliages CuSn en rapprochant les potentiels de réduction des deux métaux Cu et Sn. Lors de leurs caractérisations, la gélatine permet d'affiner la morphologie des revêtements obtenus et d'obtenir un revêtement biphasé avec une phase majoritaire η -Cu₆Sn₅. Cet ajout favorise aussi l'élimination des whiskers d'étain en extrême surface, et qui présente alors une rugosité plus faible. Les caractéristiques du dépôt sont tout de même assez fragiles, ce qui se traduit au niveau de l'adhérence.

L'étude de l'adsorption de la gélatine nous a permis de proposer un modèle d'adsorption de type Langmuir et de proposer un mode d'action de cet additif au cours de l'électrodéposition cuivre-étain sur substrat de platine polycristallin.

Les résultats morphologiques comme structuraux montrent l'influence de la gélatine sur les revêtements CuSn obtenus sur différents substrats (platine, acier et laiton) :

- morphologie homogène, affinant la taille des nodules, disparition des whiskers d'étain
- formation d'un alliage biphasé avec la phase prédominante : $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$

La similitude des résultats de caractérisation entre les différents substrats laisse suggérer que le mode d'action de la gélatine est indépendant de celui-ci. L'adsorption éventuelle de gélatine sur la surface des substrats d'acier et de laiton est possible, inhibant ainsi les sites actifs de la surface et rapprochant les potentiels de réduction des deux métaux.

Cette étude a été essentiellement consacrée à une étude électrochimique. C'est pourquoi, ici, le potentiel de déposition est un des paramètres essentiels à prendre en compte. La composition du dépôt d'une part et l'homogénéité des alliages CuSn électrodéposés permettent de retenir des conditions opératoires pour les différents substrats étudiés :

- **Substrat de platine : $E = -1,3 \text{ V/MSE}$**
- **Substrat d'acier : $E = -1,1 \text{ V/MSE}$**
- **Substrat de laiton : $E = -1,2 \text{ V/MSE}$**

Ces travaux permettent de confirmer que les alliages CuSn peuvent être de bons candidats au remplacement des revêtements de nickel en tenant compte d'un contexte environnemental restrictif. La formulation étudiée au cours de ces travaux n'étant pas complète, elle ne permet pas une stabilité satisfaisante de l'électrolyte en milieu acide et l'obtention de revêtement de qualité exploitable en milieu industriel. Les perspectives à ces travaux sont nombreuses :

➤ ***La formulation complète d'un électrolyte acide***

La nature de l'électrolyte support et l'ajout d'autres substances (complexant, brillanteur...) pourrait permettre une stabilité accrue de l'électrolyte en milieu acide et améliorer ainsi la qualité des revêtements. Cette perspective doit toujours aussi prendre en compte l'aspect environnemental et le choix des éléments est donc primordial.

➤ ***Vers une application industrielle***

Après avoir une formulation complète de l'électrolyte en milieu acide, les concentrations en espèces métalliques doivent être modifiées et augmentées significativement de manière à pouvoir exploiter l'électrolyte sur des pièces de géométries et de surfaces différentes. Suite à cette approche

industrielle, une caractérisation plus complète des propriétés des revêtements pourrait être réalisée : étude des propriétés anti-corrosion, microdureté, effet nivelant, barrière à la diffusion,...

➤ ***Une modification des étapes du procédé***

Lors de cette étude, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence sur substrat de platine. Des premières investigations réalisées sur substrats de laiton et d'acier laissent penser qu'un film de gélatine s'adsorbe à la surface de ces deux substrats. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Si celle-ci s'avère fondée, une adsorption préalable de la gélatine sur des pièces à traiter peut être nécessaire pour réaliser un revêtement uniforme avec des caractéristiques attendues. Cette perspective peut éviter la présence trop importante d'additifs organiques dans le bain électrolytique, facilitant ainsi les traitements des effluents.

Concernant le phénomène d'adsorption de la gélatine sur les différents substrats, il serait aussi intéressant de s'attarder sur l'épaisseur de la couche de gélatine adsorbée ainsi que sur la dynamique de la protéine adsorbée pour confirmer le mécanisme moteur de l'adsorption (analyses RMN par exemple pour étudier le mouvement local au sein des protéines).

➤ ***Etude des mécanismes d'électrodéposition***

Des hypothèses sur les mécanismes ont été émises, celles-ci pourraient être approfondies par des études complémentaires. Lors des résultats morphologiques, les modes de nucléation et de croissance ont été évoqués : ceux-ci pourraient être déterminés par une étude électrochimique approfondie à l'aide d'un potentiostat rapide permettant l'étude des premiers instants de germination. Des analyses in-situ peuvent aussi apporter des informations complémentaires sur l'élaboration des alliages CuSn. Par exemple, une étude avec l'utilisation de l'AFM in-situ peut confirmer la formation des premiers germes de l'alliage ainsi que le phénomène d'adsorption de la gélatine...

Cette étude a permis d'accroître les connaissances sur l'élaboration par voie électrochimique de revêtements CuSn en milieu acide et en présence de gélatine. Une application industrielle pourrait être envisagée à l'avenir.

ANNEXES



Sommaire

- **ANNEXE I** : Généralités sur l'électrodéposition
- **ANNEXE II** : Interactions protéines / surfaces solides
- **ANNEXE III** : Techniques expérimentales
- **ANNEXE IV** : Résultats DRX
- **ANNEXE V** : Taux de recouvrement

ANNEXE I

GENERALITES SUR L'ELECTRODEPOSITION

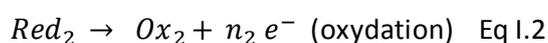
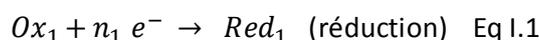
I. Réaction électrochimique

L'électrochimie permet d'analyser et de décrire les transformations de la matière, à l'échelle atomique, par le déplacement de charges électroniques (réactions d'oxydo-réduction) contrôlable à l'aide de dispositifs électriques (courant électrique, tension).

I.1. Quelques définitions

On appelle *réaction électrochimique* une transformation chimique qui implique un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte.

La réaction appelée *réaction d'oxydo-réduction* est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons au cours de deux processus appelés *oxydation* et *réduction*.



I.2. Cellule électrochimique

Pour désigner un système électrochimique, on utilise généralement le terme cellule électrochimique ou cellule d'électrolyse. Un *système électrochimique* est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques (métal) et de conducteurs ioniques (électrolyte, sel dissous,...).

Grâce à un apport d'énergie électrique, une *électrolyse* permet de provoquer des réactions d'oxydo-réduction à l'interface électrode/électrolyte, non prévues par des prévisions thermodynamiques. Une cellule électrochimique peut fonctionner soit comme une pile, soit comme un électrolyseur. Dans notre étude, on utilise la cellule comme électrolyseur (figure 1) :

- Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique
- Une anode : métal où siège la réaction d'oxydation se traduisant par une perte d'électrons

- Une cathode : siège de la réduction d'une espèce présente dans l'électrolyte sur le métal
- Un circuit électrique extérieur : générateur relié à l'anode et à la cathode

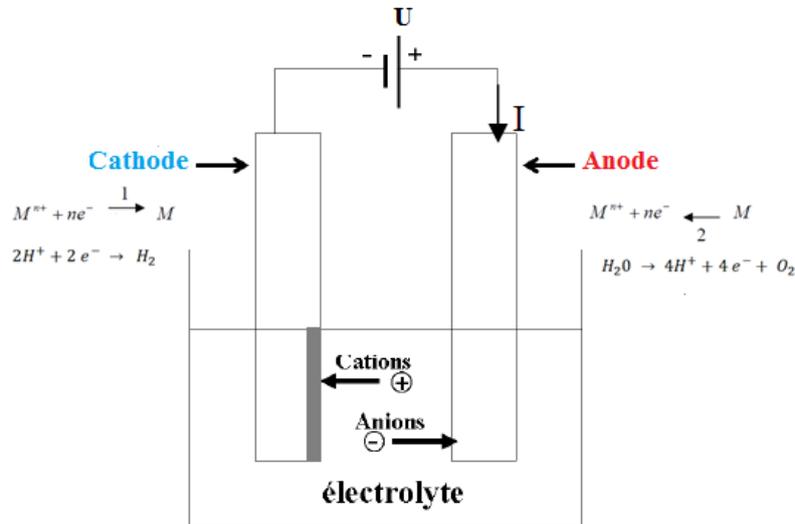
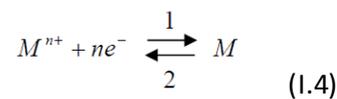


Figure 113 : Schéma général d'une électrolyse

Ce système est donc caractérisé par des *couples redox* (couples Ox/Red), des électrodes et d'un électrolyte contenant un des sels M^{n+} . Il se produit à l'interface électrode/électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



Dans le cas d'un système simple, l'équation (1.4) est associée à un potentiel d'équilibre, E_{eq} , qui suit la loi de Nernst, si on considère que M est le métal, à savoir :

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (1.5)$$

Où E_0 : le potentiel standard du couple M^{n+}/M (V),

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

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

n : le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction,

F : la constante de Faraday ($96485.34 \text{ C/mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit définit par $a = \gamma \cdot \text{concentration}$. $\gamma = 1$ pour les solutions dilués (solutions idéales) et $\gamma < 1$.

Ce potentiel n'est mesurable que si l'électrode indicatrice est associée à une électrode de référence. Le potentiel d'électrode, E , détermine le sens des réactions de l'équation I.4. Lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} ($E < E_{eq}$), il y a réduction de l'ion métallique présent en solution et dépôt du métal sur l'électrode (sens 1). Par conséquent, le potentiel d'équilibre de Nernst représente la limite supérieure du domaine de potentiel pour lequel le revêtement peut être élaboré. Si le potentiel E est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension η qui s'exprime par l'équation suivante :

$$\eta = E - E_{eq} - iR_s \quad \text{Eq I.6}$$

Où E : le potentiel appliqué (V)

R_s : La résistance de solution (Ω)

i : le courant d'électrolyse, considéré négatif dans le cas d'une réduction (A)

Le terme $i \cdot R_s$ correspond à la chute ohmique, caractéristique de l'électrolyte et de la nature des électrodes.

1.3. Les différentes étapes d'une réaction électrochimique

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation I.1 dans le sens 1, les ions métalliques se réduisent pour former un dépôt sur la cathode. La vitesse d'électrodéposition dépend de la vitesse des phénomènes de transport des espèces électroactives de la solution vers l'interface et de la réaction de transfert de charge [1-6] :

- **Transport de matière**

Lorsque $I \neq 0$, le générateur est considéré comme une pompe à électrons. En électrolyse, lors de la formation du dépôt métallique, les ions qui sont présents dans la solution se déplacent jusqu'à l'électrode de travail : c'est le transfert de masse. Le transport de matière correspond donc à un apport de réactif à l'électrode responsable du passage du courant et se déroule selon trois modes de transport [7-8] qui coexistent :

- ✓ la *migration* qui correspond au transport des espèces ioniques sous l'influence d'un champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode)
- ✓ la *convection* : elle est caractéristique du mouvement hydrodynamique du fluide causé par une agitation mécanique, thermique (modification de la température), ...
- ✓ la *diffusion* qui est due aux variations de concentration créées à la suite des réactions électrochimiques des espèces au voisinage de l'électrode (diminution de la concentration en espèces au voisinage de l'interface métal/électrolyte). Ce transport se limite à la couche de solution (de faible épaisseur) appelée « couche de diffusion » proche de la surface de l'électrode.

Ces étapes de transport de matière sont régies par des processus diffusionnels décrits par les lois de Fick.

- **Transfert de charge**

Le transfert de charge correspond au transfert d'électrons se situant à l'interface métal/électrolyte. Ces transferts de charge s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et de leurs propriétés physico-chimiques. Des lois existent pour quantifier ce phénomène qui correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche.

- **Autres réactions**

Des réactions chimiques peuvent précéder ou suivre le transfert de charge. On peut donc retrouver des échanges de protons, des réactions de complexation, par exemple, ou des décompositions catalytiques pour les systèmes hétérogènes. Ces réactions se produisent au voisinage de l'électrode.

Des réactions de surface à l'interface M/E peuvent avoir lieu : adsorption, désorption ou cristallisation lorsqu'on a électrodéposition de métaux.

Toutes ces étapes sont illustrées dans la figure 3.

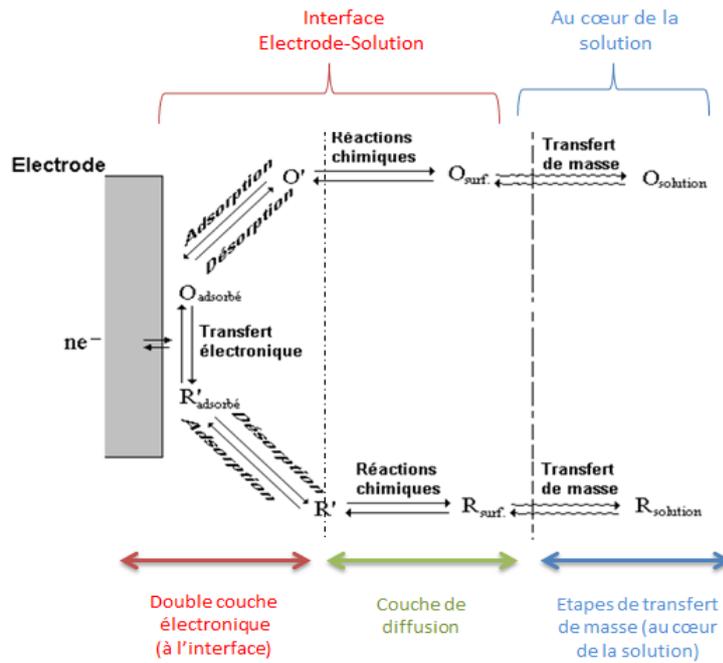


Figure 114 : Schéma récapitulatif des différentes étapes d'une réaction électrochimique [9]

Chacune des étapes du processus possède sa propre cinétique de réaction. Dès lors qu'on a la diminution de la cinétique, cela se traduit par la présence d'une surtension, notée η . La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition suivant la réaction suivante :

$$\eta_{tot} = \sum \eta = \eta_{react} + \eta_{TC} + \eta_{crist} + \eta_{diff}$$

Avec η_{react} : surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global)

η_{TC} : surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche)

η_{crist} : surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adotome à réseau cristallin)

η_{diff} : surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode).

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

II. Approches thermodynamique et cinétique

L'existence de surtension dans un système électrochimique signifie que l'électrodépôt dépend à la fois des paramètres thermodynamiques (potentiels standard expliqués auparavant) et de paramètres cinétiques et hydrodynamiques.

II.1. Thermodynamique

La loi de Nernst (équation I.5, citée précédemment) permet d'évaluer la force électromotrice, fem , d'une cellule d'électrolyse d'un point de vue quantitatif. Les diagrammes potentiel-pH (nommés aussi diagrammes de Pourbaix) permettent de prévoir le comportement thermodynamique des systèmes électrochimiques [10]. Il est possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Pour un élément déterminé, les limites entre les différentes zones de stabilité sont liées aux équations d'équilibres électrochimiques ou d'équilibres acido-basiques.

L'exploitation de ces diagrammes permet de visualiser les espèces thermodynamiquement stables, en présence d'eau et/ou de dioxygène et selon les conditions de pH. Ainsi, dans le cas d'un élément métallique, on peut en déduire les propriétés de celui-ci vis-à-vis de la corrosion, en définissant trois domaines : l'immunité (domaine de stabilité du métal solide), corrosion (domaine de stabilité des espèces ioniques), passivation (domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes).

Pour un système thermodynamique donné, différents potentiels thermodynamiques sont exprimés où les propriétés du système à l'équilibre peuvent être obtenues :

- Energie interne, notée ΔU
- Enthalpie : $\Delta H = U + PdV$
- Enthalpie libre de Gibbs : $\Delta G = U + PdV - TdS$
- Potentiel d'Helmoltz : $\Delta A = U - TdS$

Avec T : Température, S : Entropie, P : Pression et V : Volume.

II.2. Cinétique électrochimique

La connaissance des conditions physico-chimiques d'un état d'équilibre est fondée sur des considérations d'origine thermodynamique, mais s'avère non suffisante. L'objet de la cinétique électrochimique présentée dans ce paragraphe est l'étude de l'évolution des systèmes dans le temps, c'est-à-dire de l'étude de leurs vitesses de réaction.

II.2.1. Vitesse d'une réaction électrochimique

En première approche, la vitesse v d'une réaction chimique exprimée en $\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$ est donnée par la relation :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} \quad \text{Eq I.10}$$

Avec V : le volume du système considéré (m^3),

ν_i : le nombre stoechiométrique algébrique de l'espèce i ,

dn_i : la quantité de matière de l'espèce i qui réagit (mol),

dt : l'intervalle de temps (s).

La vitesse v d'une réaction électrochimique peut se définir aussi de la manière suivante :

$$v = \frac{j}{nF} = \frac{i}{nFS}$$

Avec j : densité de courant (A/cm^2) où $j = i/S$, i : courant (A) et S : surface de l'électrode (cm^2)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday où $F = N_a \cdot e = 96\,485 \text{ C/mol}$ et N_a : la constante d'Avogadro égale à $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II.2.2. Courbes de polarisation

Les réactions électrochimiques qui peuvent se produire sont caractérisées par les courbes de polarisation (courbes intensité-potentiel). Ces courbes permettent d'établir un lien entre l'intensité du courant et la tension de l'électrode qui permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Les courants et surtensions d'oxydation (anodiques) sont considérés comme positifs, et les courants de réduction (cathodiques) comme négatifs.

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement cinétique des réactions redox puisqu'elles donnent l'évolution du courant, et donc quantifient la vitesse de réaction, pour les différentes valeurs de potentiel. Deux cas ont été évoqués précédemment (figure 4) :

— Dans le cas où l'étape de transport de matière est bien plus lente que l'étape de transfert de charges sur l'électrode : c'est le cas d'une transformation électrochimique sans changement important de structure ; elle impose sa vitesse au processus global électrochimique. Le régime est alors qualifié de « régime de diffusion pure » et le système électrochimique est *rapide* (courbe de gauche, figure).

— Dans le cas le plus fréquent, la réaction d'électrode est lente et nous avons affaire à un régime mixte d'« activation-diffusion ». Le système est alors qualifié de *lent* (courbe de droite, figure).

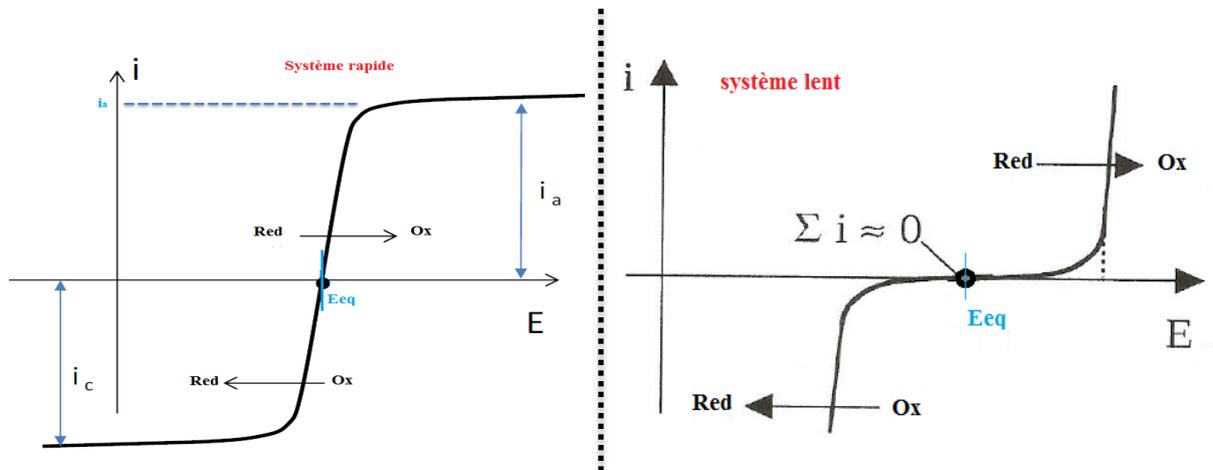


Figure 115 : Allures des courbes de polarisation $j=f(E)$ pour les systèmes électrochimiques

II.2.3. Loi de Faraday

Michael Faraday a établi une relation quantitative entre la charge transportée (électrons) durant l'électrolyse et la quantité de matière transformée à l'électrode (produit obtenu) :

$$\Delta n_i = \frac{v_i}{v_e F} \times Q \quad \text{avec } Q = \int_0^t I(t) \cdot dt \quad \text{Eq 1.7}$$

Avec Δn_i : variation du nombre de mole d'espèces,

Q : charge électrique transportée,

F constante de Faraday,

n_i : coefficient stoechiométrique

v : vitesse de réaction où $v = \frac{i}{nFS}$

Suite à ces relations, on peut déterminer les vitesses de réaction d'électrolyse v_{ox} et v_{red} et la masse de produit formé à une électrode pour une quantité de charge passée :

$$v_{ox} = - \frac{1}{nFS} \frac{dQ_{ox}}{dt} = \frac{i_a}{nFS} \quad \text{et} \quad v_{red} = \frac{1}{nFS} \frac{dQ_{red}}{dt} = \frac{-i_c}{nFS}$$

$$m = \frac{M \times Q}{n \times F} = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad \text{Eq 1.8}$$

Avec m : la masse de produit formé (g),

M : la masse moléculaire du produit,

Q : la charge électrique transportée,

n : nombre d'électrons mis en jeu,

F : Constante de Faraday.

A partir de ces relations, le rendement faradique peut être déduit pour quantifier la compétition existant entre plusieurs réactions se produisant simultanément à l'interface :

$$\eta = \frac{\Delta n_{exp}}{\Delta n_{th}} \quad \text{Eq I.9}$$

Lors d'une réaction électrochimique, l'étape la plus lente impose la vitesse de réaction globale, on dit que l'étape est cinétiquement limitante. On distingue deux cas :

- La limitation par le transfert de matière : l'apport des espèces électroactives à la surface est plus lent que la réaction de transfert de charge pour toute valeur de potentiel. On est dans le cas d'un système dit rapide ou réversible.
- La limitation par le transfert de charge : l'approvisionnement en espèces électroactives à la surface de l'électrode est plus rapide que le transfert de charge. Ici, on parle de système lent ou irréversible.

II.2.4. Cinétique d'une étape de transfert de charge [11]

Le transfert de charge est un processus activé qui intervient dans l'allure des courbes intensité-potentiel. Dans le cas d'un régime pur de transfert de charge à des courants faibles, on peut déterminer la densité de courant d'échange d'une réaction par l'analyse des équations de Butler-Volmer. La loi de vitesse est donnée par la relation suivante [12-13] et illustrée par la figure 5 :

$$j_t = j_0 \left\{ \underbrace{\exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right]}_{\text{Composante anodique}} - \underbrace{\exp \left[\frac{-\beta n F}{RT} \eta \right]}_{\text{Composante cathodique}} \right\}, \eta = E - E_{eq} \quad \text{Eq I.11}$$

Avec j_t : densité de courant d'échange globale

j_0 : densité de courant

α : coefficient de transfert de charge cathodique

β : coefficient de transfert de charge anodique ($1 - \alpha$)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday

R : constante des gaz parfaits

T : température

η : surtension, obtenue par l'équation $\eta = E - E_{eq}$

A l'équilibre, la densité de courant d'échange, j° , est liée à la constante de vitesse standard de la réaction (k°) par la relation :

$$j^\circ = F \cdot k^\circ \cdot C_{ox}^\alpha \cdot C_{red}^\beta$$

La détermination du paramètre k° permet d'avoir des informations directes sur la cinétique de réaction, cela permet de renseigner sur la facilité du transfert de charge. Si k° est petit, le système est lent tandis que si k° est grand, le système est rapide et l'équilibre sera atteint plus facilement.

Le courant ne peut traverser l'interface M/E que dans un seul sens : soit dans le sens anodique (surtension positive) soit dans le sens cathodique (surtension négative). L'un des deux termes dans l'équation de Butler-Volmer peut être négligé dans certains cas (fortes surtensions): on parle de l'approximation de Tafel. Effectivement, en déplacement fortement l'équilibre dans un sens, l'autre sens peut être négliger si elle ne contribue pas à plus de 1% dans la densité de courant globale. Par exemple, lors d'une réaction cathodique, il est possible de négliger l'expression de la branche anodique, en prenant en compte que $\eta < \frac{-0.118}{n}$ (V) à 25°C, l'expression du courant devient :

$$j_t = -j_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\beta n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

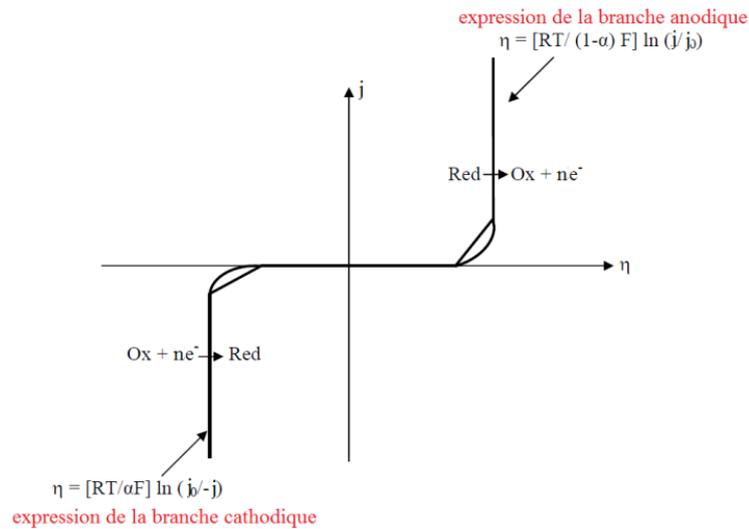


Figure 116 : Allure de la courbe $j = f(\eta)$ d'après l'équation 1.11

La détermination des paramètres cinétiques I_0 et α peut se faire par la représentation logarithmique de Tafel (figure) exprimée par l'équation suivante :

$$\ln j_t = \ln j_0 - \frac{\beta n F}{RT} \eta$$

En traçant la courbe $\ln(j)$ en fonction de la surtension η illustrée par la figure , on obtient une droite d'équation $y = ax + b$ avec a représentant le coefficient de Tafel $-\frac{\beta n F}{RT}$. De plus, en extrapolant la droite à $\eta = 0$, le courant d'échange de la réaction j° peut être obtenu.

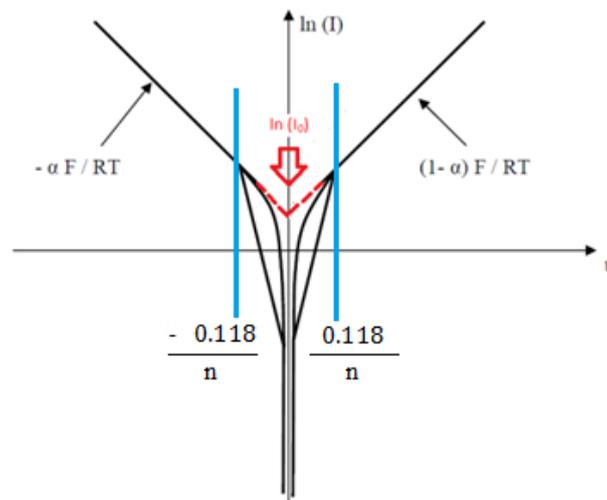


Figure 117 : Représentation des droites de Tafel (1905)

II.2.5. Cinétique d'une étape de transport de matière

Les espèces présentes dans un électrolyte peuvent se déplacer, comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe I.1.3), par migration, diffusion ou convection. Dans le cas où un excès de l'électrolyte support est présent en solution, le transfert de masse par convection et par migration peut être négligé. L'influence de la cinétique du transport de matière des espèces par diffusion se manifeste, sur les courbes intensité-potential, par l'existence de paliers de courant limite de diffusion que le couple redox soit rapide ou lent.

Dès lors que l'étape de transfert de matière est prédominante, le courant qui en résulte atteint sa valeur limite, Le courant limite de diffusion, i_{diff} , est caractéristique de transfert électrochimique limité par la diffusion en solution. Ce courant limite s'exprime selon l'équation suivante :

$$i_{diff} = - \frac{z F D_{M^{n+}}}{\delta_{M^{n+}}} * [M^{n+}] \quad \text{Eq I.12 (Intégration de la 2nde loi de Fick épaisseur de la couche diffuse)}$$

Avec D : coefficient de diffusion dans la solution

$[M^{n+}]$: concentration de la solution en cations métalliques

$\delta_{M^{n+}}$: épaisseur de la couche de diffusion

L'intégration de la 2^{de} loi de Fick met en évidence la proportionnalité entre $[M^{n+}]$ et i_{diff} d'où l'existence d'un palier. L'épaisseur de la couche diffuse peut donc être déterminée par cette loi. L'agitation permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion [14-15] , d'augmenter les valeurs de i_{diff} et j_{diff} , et donc la gamme de densité de courant applicable pour l'élaboration d'un revêtement.

Références

[1] A. Milchev, Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth, Kluwer Academic Publishers, New-York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)

[2] H.L.F. Helmholtz, Ann. Physik 89 (1853) 211

[3] H.L.F. Helmholtz, Ann. Physik 7 (1879) 337

[4] G. Gouy, Compt. Rend. 149 (1910) 654

[5] D.L. Chapmann, Phil. Mag. 25 (1913) 475

[6] O.Z. Stern, Elektrochem. 30 (1924) 508

[7] J. Amblard, Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976)

-
- [8] N. Kanani, Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice –, Elsevier (2004)
- [9] J. Sarrazin, M. Verdaguer, L'oxydoréduction Concepts et expériences, édition Ellipses, Paris (1991)
- [10] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Ed. Paris (1963)
- [11] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages, Mécanismes et phénomènes (2002)
- [12] H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T2, Ed. Dunod,Paris, (2001)
- [13] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'Ingénieur M1620 (2006)
- [14] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986)
- [15] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001)

ANNEXE II

Interactions protéines / surfaces solides

I. Interface Electrolyte/substrat

L'électrolyse résulte d'un transfert de charge à l'interface métal/électrolyte (notée par la suite M/E). De part et d'autre de cette interface, il se déroule des phénomènes comme l'adsorption, la complexation, ..., modifiant l'évolution du système métal/électrolyte. Ces phénomènes participent au processus électrochimique.

Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transfert de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution. L'interface est polarisée, on parle alors de la « double couche électronique » [1].

Cette double couche est structurée, et il existe une répartition des charges de part et d'autre de l'interface M/E. La distribution des charges de la double couche a suscité de nombreuses études. Différents modèles ont été proposés au cours du temps:

- Le premier modèle fut le modèle de Helmholtz (1879) [2-3] qui considère uniquement une monocouche d'ions adsorbés à la surface de l'électrode,
- Le modèle de Gouy-Chapman (1913) [4-5] introduit la notion de couche diffuse obéissant à la loi de Boltzmann et l'équation unidimensionnelle de Poisson.
- Les limites du modèle précédent (aux faibles potentiels et solutions diluées) ont permis à Stern de diviser la double couche en deux zones (couche compacte et couche diffuse) illustré par son modèle de Stern (1924) [6]. Dans notre étude, Ce modèle est considéré comme la « juxtaposition » des deux modèles cités précédemment.

Le modèle de Stern prend en compte l'existence d'une couche compacte à l'interface (modèle d'Helmholtz) ainsi que d'une couche diffuse comportant l'excès de charge résiduel (modèle Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu'à la zone de potentiel uniforme (ϕ_1).

Le profil de potentiel est présenté sur la figure 1 :

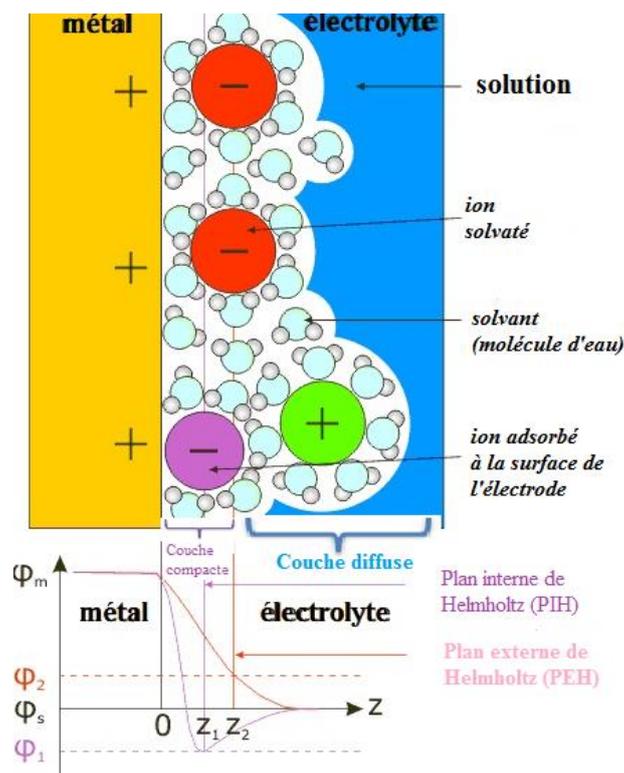


Figure 118 : Profil de potentiel du modèle de Stern

La double couche est modélisée par deux condensateurs en série : l'un correspond à la couche compacte, l'autre à la couche de Gouy-Chapman. La capacité de la double couche est exprimée par l'équation suivante :

$$1/C_{dc} = 1/C_H + 1/C_{GC}$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités. La concentration et le déplacement des espèces réactives dans cette double couche sont des facteurs importants de la cinétique et influent grandement sur les vitesses de réactions (corrosion,...).

Ce modèle permet d'obtenir une description du comportement électrique de l'interface M/E.

II. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est une procédure fiable et très utilisée pour l'élimination de substances toxiques dans le domaine des traitements des eaux usées. En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant le comportement des molécules adsorbées et de la surface du solide. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface du substrat, il y aura donc adsorption.

D'un point de vue général, il est possible de distinguer deux types d'adsorption décrits dans le manuscrit : la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (l'adsorption chimique). Le tableau 1 permet de regrouper les différents critères de ces deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique covalente
Modification des molécules	Conservation	Destruction
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/ mole
Energie mise en jeu	Faible (< 40 kJ/mol)	Elevée (≈200 kJ/mol)
Type de formation	Possibilité de formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

Tableau 40 : Comparaison des caractéristiques entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7]

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les molécules fixées précédemment sur une surface se détachent et reviennent dans l'électrolyte. Pour que la désorption se produise, toutes les liaisons entre la molécule et la surface doivent être simultanément cassées.

III. Interactions protéines / surfaces solides

L'adsorption des protéines sur une surface solide est rencontrée dans divers domaines d'application comme le génie médical, l'industrie alimentaire. En traitements de surface, l'adsorption des protéines affecte la résistance à la corrosion des surfaces métalliques [8]. C'est pourquoi, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'adsorption des protéines sur des surfaces solides.

Les propriétés des protéines et de la surface avec laquelle les protéines interagissent influencent le comportement au niveau de l'interface protéine/surface solide. Les tableaux 2 et 3 énumèrent les principales propriétés des protéines et des surfaces solides impliquées dans le processus d'adsorption [9].

Propriétés	Effet
Taille	La taille des molécules permet d'avoir une influence sur les sites de contact avec la surface, plus la molécule est grande, plus les sites de contact entre les molécules et la surface seront importants
Charge	Lorsque les molécules sont proches de leur point isoélectrique, elles s'adsorbent plus facilement
Stabilité de la structure	Les protéines moins stables (moins de liaisons intramoléculaires) peuvent s'étendre sur une surface, et interagir plus facilement avec la surface
Vélocité du dépliement	Les molécules qui se déplient rapidement peuvent former des contacts avec la surface plus rapidement

Tableau 41 : Propriétés des protéines qui affectent leurs interactions avec les surfaces solides

Propriétés	Effet
Topographie	Une plus grande rugosité augmente la surface susceptible d'interagir avec les protéines
Composition	La composition chimique d'une surface détermine les types de forces intermoléculaires (interactions protéine-surface)
Hydrophobicité	Les surfaces hydrophobes ont tendance à lier plus de protéines
Hétérogénéité	Les molécules qui se déplient rapidement peuvent former des contacts avec la surface plus rapidement
Potentiel	Le potentiel influence la distribution des charges à la surface du matériau (interactions électrostatiques)

Tableau 42 : Propriétés des surfaces solides qui affectent leurs interactions avec les protéines

L'adsorption n'est pas uniquement due aux propriétés des surfaces et des protéines évoquées dans les tableaux 2 et 3. Effectivement, l'adsorption dépend également de la disponibilité des molécules. Le transport des molécules à l'interface est régi par plusieurs mécanismes : diffusion, convection naturelle, convection forcée, transport couplé (combinaison de la convection et de la diffusion). De ce fait, des paramètres tels que la concentration ou la taille des protéines sont importants.

Dans le cas des protéines, la désorption est très lente ou inexistante [10]. Généralement, l'adsorption des protéines est un processus irréversible sauf si des changements dans l'environnement interfacial ont lieu (augmentation de la force ionique, diminution pH,...).

IV. Isothermes d'adsorption

IV.1. Description générale

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. La classification suivante est généralement admise :

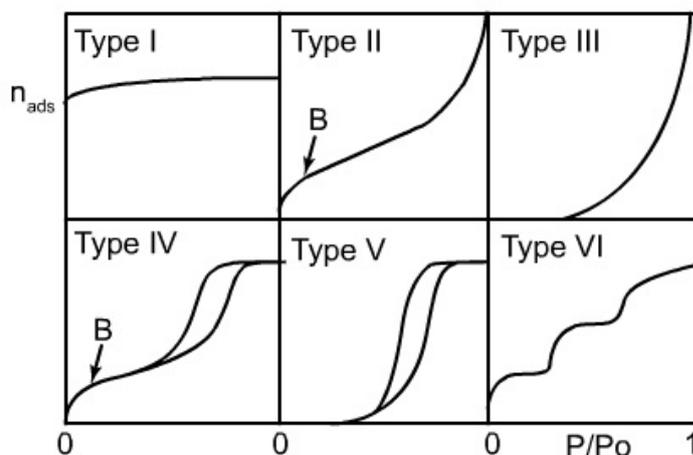


Figure 119 : Classification générale des isothermes d'adsorption/désorption, où B correspond au remplissage d'une monocouche

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en six types généraux :

- ✓ type I : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante (saturation). Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat (remplissage des micropores) et en adsorption chimique (monocouche).
- ✓ type II : c'est le type appelé sigmoïde, ou modèle B.E.T. représentant l'adsorption physique. La courbe $m = f(p/p_0)$ admet une asymptote pour $p/p_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Le fait qu'il y ait une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant.
- ✓ type III : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que p/p_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Ces isothermes sont caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface).
- ✓ type IV : Ici, il y a le remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores (maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités). Les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour $p/p_0 = 1$, présentant un palier près de la saturation.
- ✓ Type V : même principe que le type IV mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles. Ces deux derniers types sont rarement rencontrés.
- ✓ Type VI : type d'isotherme en « marches » très rares, que pour des surfaces très homogènes.

IV.2. De nombreux modèles existent

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, une isotherme de sorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption :

- Le modèle de Langmuir (type I)
- Le modèle de BET (type II)
- Ou encore le modèle GAB

On retrouve aussi des modèles corrélatifs de type solution comme le modèle Flory-Huggins utilisés pour la sorption des polymères par exemple, basé sur des modèles principaux tels que Hunter [11] ou Lowell [12].

Il existe également aujourd'hui des modèles moléculaires d'adsorption basés sur la mécanique statique des fluides confinés, qui demandent une bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant, et sont dépendants des potentiels d'interaction fluide-solide et fluide-fluide [13-14]. Une alternative à ces modèles moléculaires est la théorie DFT, Density Functional Theory, basée sur la dérivation du profil de densité de fluide près d'une surface solide dont découlent les autres calculs donc celui de l'isotherme d'adsorption [15].

Références

- [1] A. Milchev, *Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, New-York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
- [2] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* 89 (1853) 211
- [3] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* 7 (1879) 337
- [4] G. Gouy, *Compt. Rend.* 149 (1910) 654
- [5] D.L. Chapmann, *Phil. Mag.* 25 (1913) 475
- [6] O.Z. Stern, *Elektrochem.* 30 (1924) 508
- [7] L.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration : A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, *Lad. Invest.* 30 (1978) 35-42
- [8] K. Imamura, Y. Kawasaki, T. Awadzu, T. Sakiyama, K. Nakanishi, Contribution of acidic amino residues to the adsorption of peptides onto a stainless steel surface, *Journal Colloid and Interface Science* 267 (2003)
- [9] Luis Lartundo-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thesis, Université Paris VI (2007)
- [10] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Protein-surface interactions, Biomaterials Science : Introduction to materials in medicine* (2004)
- [11] R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New-York, 2nd edition (2001)
- [12] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall Ltd, London, 3rd edition (1991)
- [13] D. Nicholson, R.J.-M. Pellenq, *Advances of Colloids and Interface Science*, vol 76 (1998)
- [14] W.A. Steele, M.J. Bojan, *Advance of Colloids and Interface Science*, vol 76 (1997)
- [15] K.E. Gubbins, J. Fraissard, C.W. Connor, *Physical Adsorption : Experiment, theory and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas) (1997).

ANNEXE III

Techniques expérimentales

I. Propriétés anti-corrosion

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques j_{corr} , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de j et la surtension η , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée. Dans le cas d'un système simple, les équations de Tafel décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer.

Notre système présente plusieurs réactions : on n'est plus dans un système simple. Pour l'étude de la corrosion, l'approximation de Tafel, valable pour les fortes surtensions ($\eta < -0,118/n$ V) est cependant utilisée. En annexe III se trouve en détail la relation de Butler-Volmer.

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion J_{corr} (figure 1).

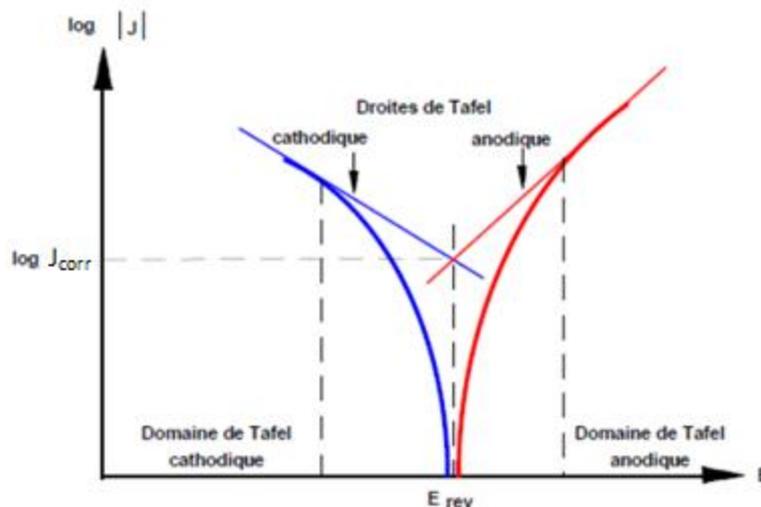


Figure 120 : Représentation logarithmique des droites de Tafel

Pour l'étude des propriétés anti-corrosion, les différents revêtements sont élaborés dans les mêmes conditions opératoires et ensuite, l'étude des propriétés anti-corrosion est réalisée dans un électrolyte concentré en ions chlorures NaCl à 3,5 %.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Cette technique, couplée à la microsonde, a pour but d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon.

Le microscope à balayage se compose d'un canon à électron, de lentilles, d'une bobine de déflexion et de trois détecteurs. Le canon à électrons génère le faisceau d'électrons incident et dirige les électrons émis jusqu'à l'échantillon. Les lentilles permettent de focaliser le faisceau en un point précis de l'échantillon. La bobine de déflexion impose au faisceau un balayage par lignes successives sur l'échantillon. Les trois détecteurs correspondent à chaque types d'émission : un détecteur à électrons secondaires, à électrons rétrodiffusés et à rayons X.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Son fonctionnement est donc basé sur l'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon. Ces électrons irradient la surface de l'échantillon et pénètrent dans le matériau, dépendant du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Suite à ce bombardement, il se produit une série de réactions visibles sur la figure 2 : déflexion des électrons primaires, production des électrons secondaires arrachés à l'échantillon, productions de rayons X.

- Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. Un électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, les électrons secondaires détectés sont émis près de la surface (< 10 nm) et nous renseignent sur la topographie de surface.
- Les électrons rétro-diffusés sont émis par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés peuvent provenir d'une grande profondeur. Ces électrons offrent donc une information complémentaire à celle de l'analyse topographique.
- L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies ou pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

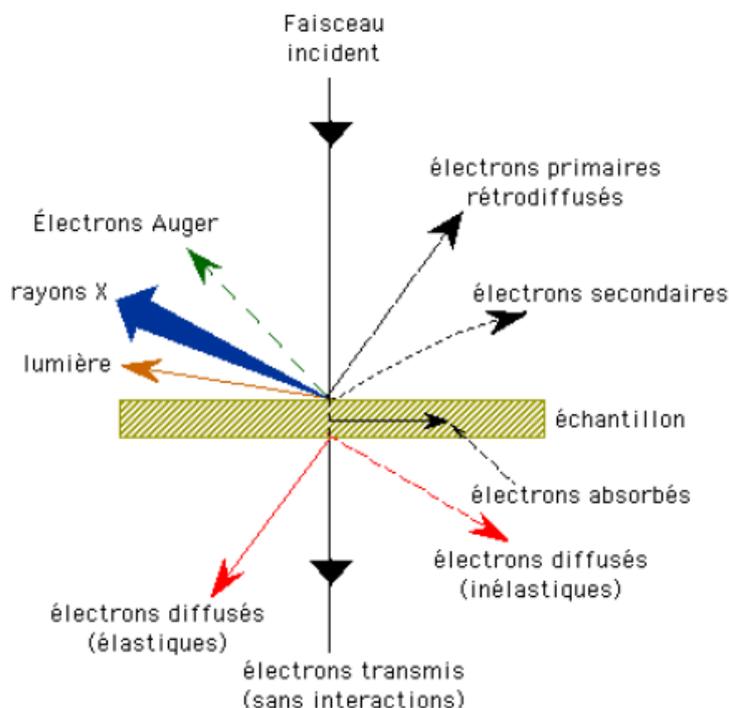


Figure 121 : Phénomènes induits par les interactions électrons/matériau

II.2. La spectroscopie à photons X

Son principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) d'énergie $h\nu$. Tout électron de coeur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad \text{Eq 3}$$

Les rayons X pénètrent profondément dans la matière (jusqu'à plusieurs centaines de nm) mais la détection des photoélectrons est limitée par le faible libre parcours moyen (interactions inélastiques) de ceux-ci dans le matériau. En effet, ils vont y rencontrer d'autres atomes et donc y subir des chocs inélastiques. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : il dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité). L'information obtenue par la détection des photoélectrons ne provient que de 2 à 10 nanomètres de la surface.

Lors d'une analyse XPS, les spectres résultants peuvent être étudiés de différentes manières :

- **Analyse élémentaire** : Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques

- **Analyse chimique** : Les informations obtenues à partir du déplacement chimique d'un atome concernent la nature des liaisons chimiques (groupements fonctionnels), l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation, ... Suite à un traitement numérique des spectres (décomposition), on peut définir les composants chimiques, leur forme et leur position sur le pic photoélectrique.
- **Analyse quantitative** : L'intensité I d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stoechiométries avec une exactitude pouvant être meilleure que 5%. Cette intensité dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré.

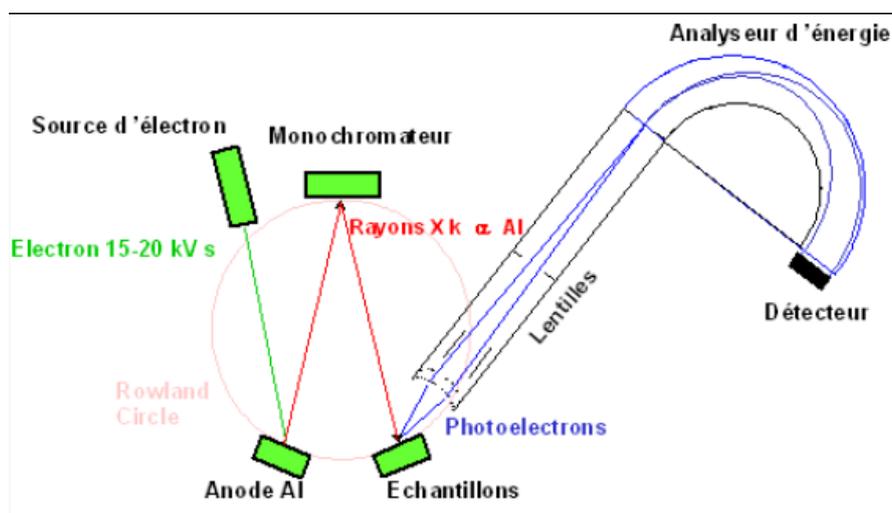


Figure 122 : Représentation schématique du fonctionnement de l'appareil

La figure 3 montre une vue schématique de l'appareil utilisé pour effectuer des mesures XPS. Cette technique nécessite l'emploi de l'ultravide ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} mbar), en effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur.

II.3. La Diffraction des Rayons X : loi de Bragg

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X chaque atome diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions :

- Si les rayons diffusés sont en phase, on a des interférences constructives : les rayons X diffractent, on a apparition d'un pic de diffraction

- Si les rayons diffusés ne sont pas en phase, on a des interférences non-constructives : il n'y a pas de signal, il s'agit du bruit de fond

Selon l'angle de l'échantillon θ par rapport aux rayons X monochromatiques (λ), les rayons diffractés ont des positions différentes qui vont permettre de déterminer les distances entre les plans réticulaires (d) selon la relation de Bragg (figure 4) :

$$2 d \sin (\theta) = n \lambda$$

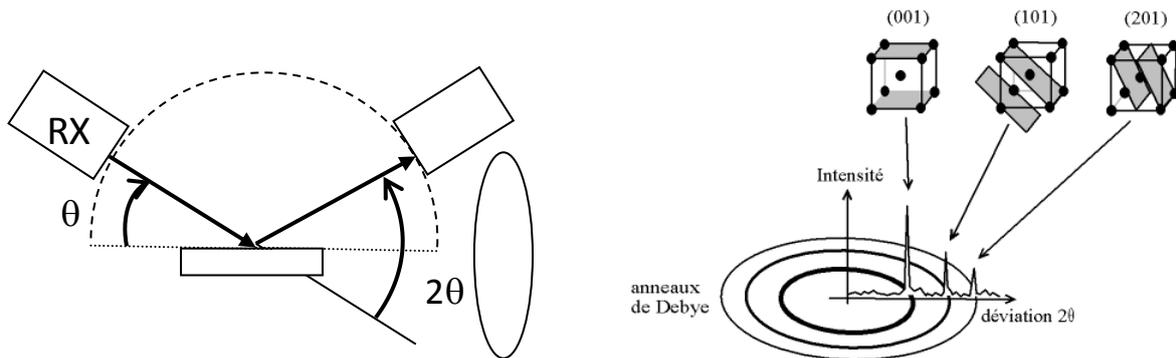


Figure 123 : Principe général de la Diffraction des Rayons X avec l'utilisation de la loi de Bragg

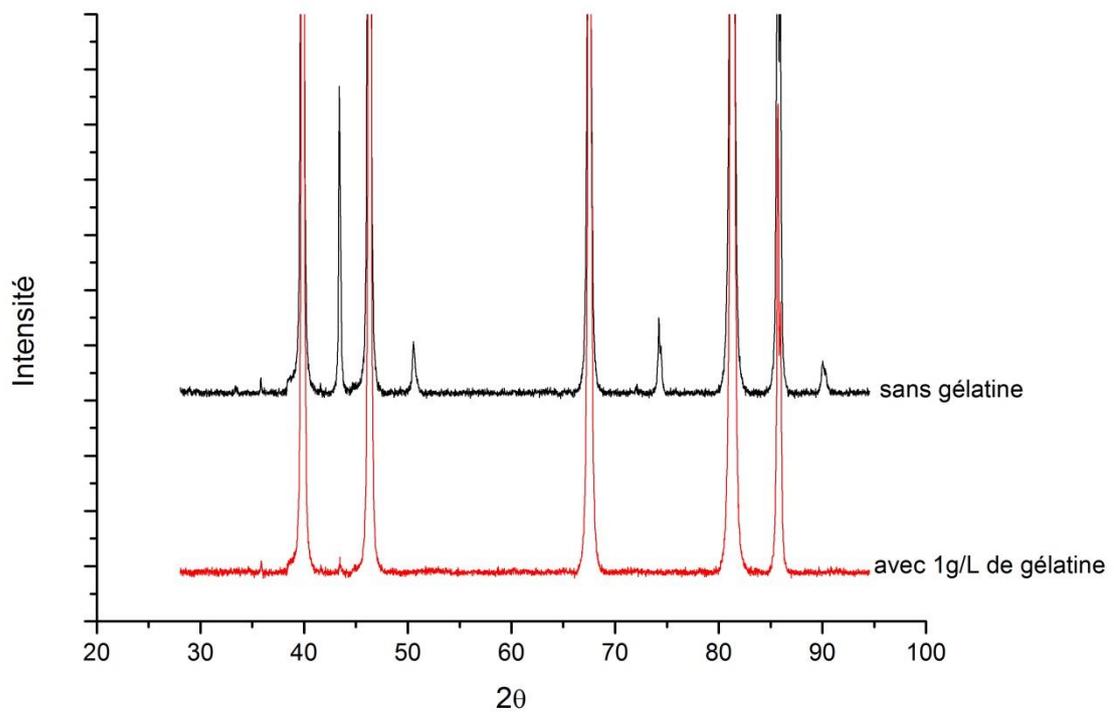
Références

- [1] A. Milchev, *Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, New-York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
- [2] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* 89 (1853) 211
- [3] H.L.F. Helmholtz, *Ann. Physik* 7 (1879) 337
- [4] G. Gouy, *Compt. Rend.* 149 (1910) 654
- [5] D.L. Chapmann, *Phil. Mag.* 25 (1913) 475
- [6] O.Z. Stern, *Elektrochem.* 30 (1924) 508
- [7] L.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration : A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, *Lad. Invest.* 30 (1978) 35-42
- [8] K. Imamura, Y. Kawasaki, T. Awadzu, T. Sakiyama, K. Nakanishi, Contribution of acidic amino residues to the adsorption of peptides onto a stainless steel surface, *Journal Colloid and Interface Science* 267 (2003)
- [9] Luis Lartundo-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thesis, Université Paris VI (2007)
- [10] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Protein-surface interactions, Biomaterials Science : Introduction to materials in medicine* (2004)

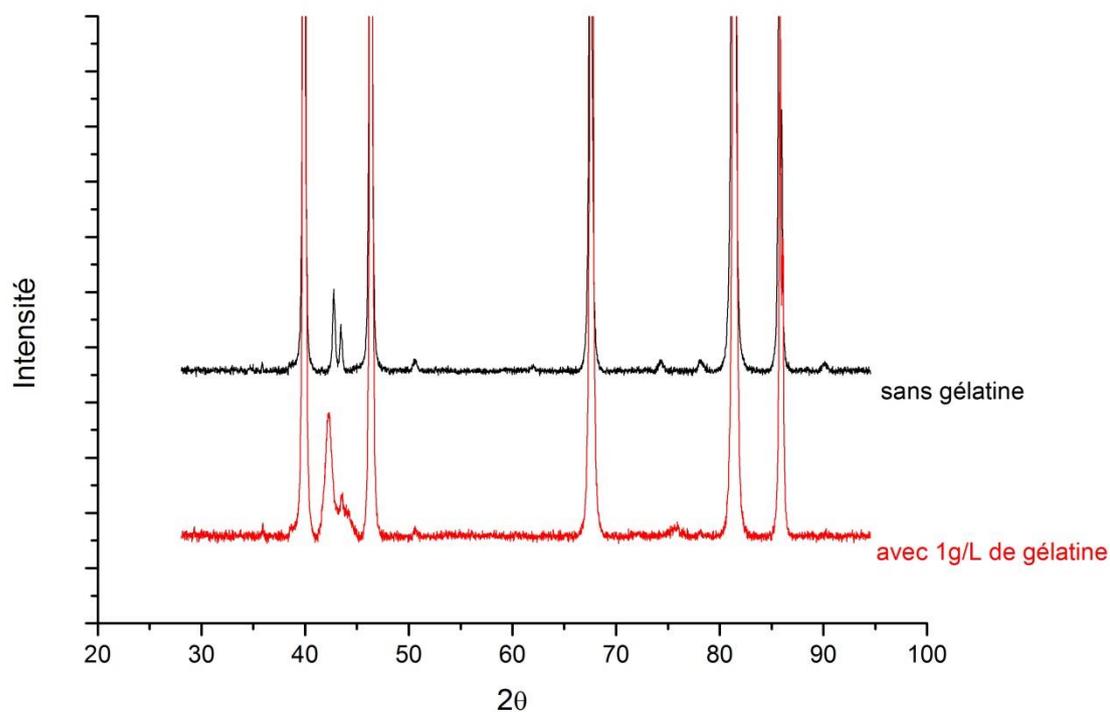
ANNEXE IV**Résultats DRX - Influence de la gélatine**

Evolution de la structure des alliages CuSn en fonction des potentiels imposés en l'absence et en présence de 1 g/L de gélatine dans l'électrolyte :

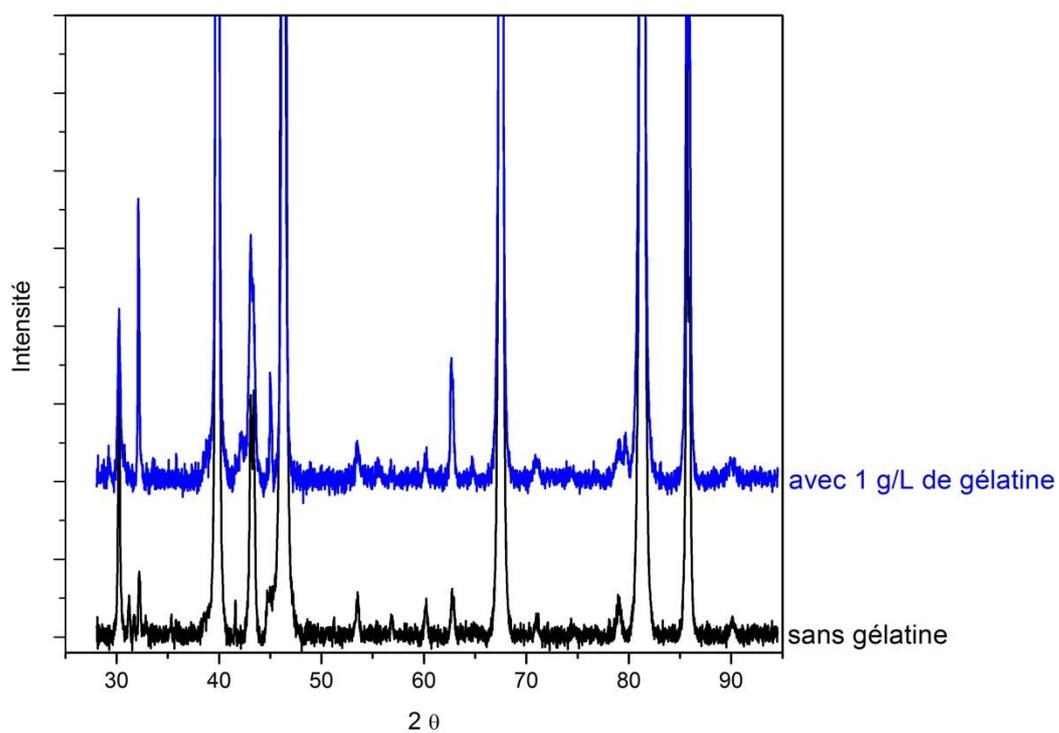
- **E = - 0,65 V/MSE**



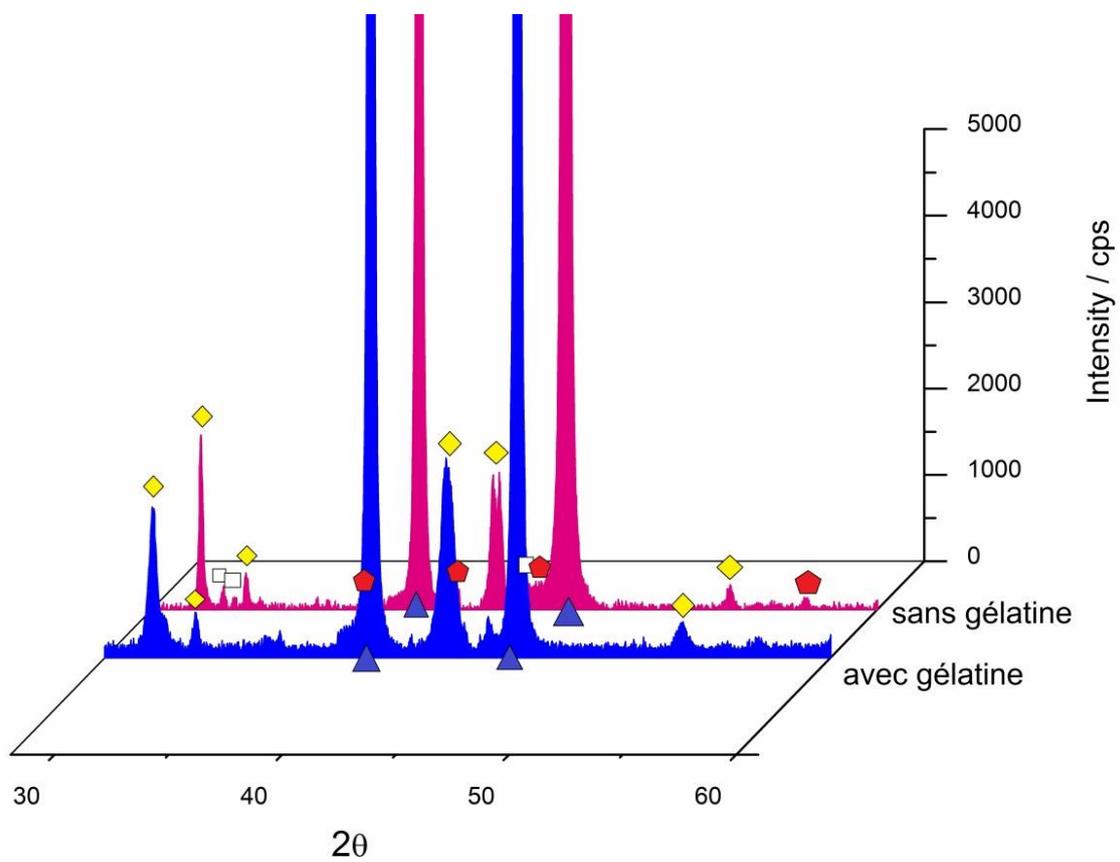
- $E = -0,95 \text{ V/MSE}$



- $E = -1,2 \text{ V/MSE}$



- $E = -1,3 \text{ V/MSE}$



ANNEXE V**Taux de recouvrement**

- Evolution de la concentration en gélatine présente dans l'électrolyte contenant l'électrolyte support et Cu^{2+}

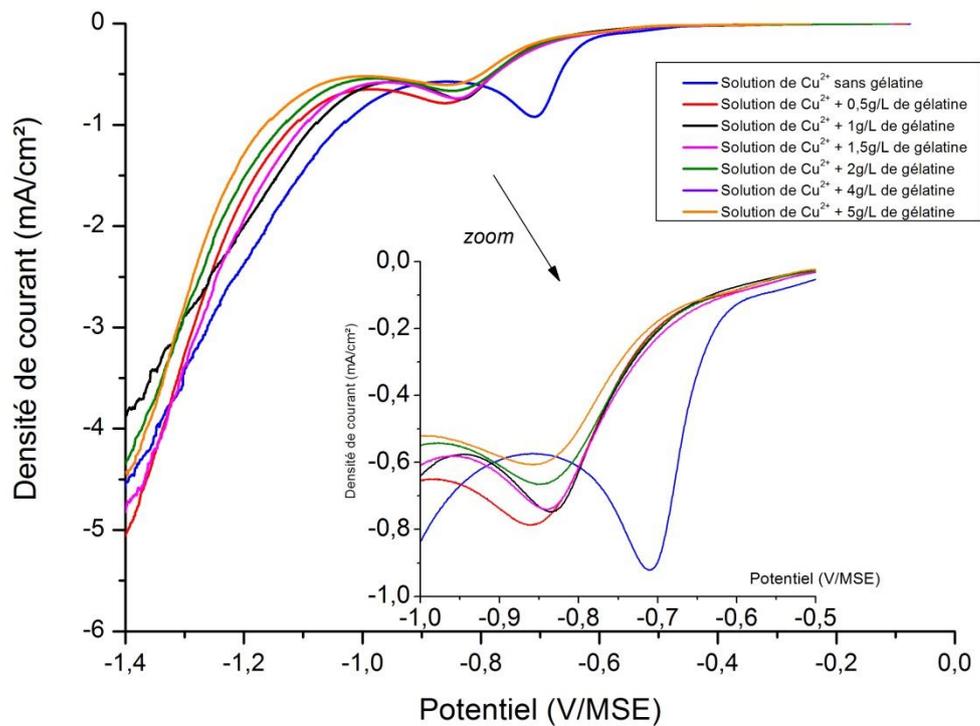


Figure 1 : Courbes de polarisation cathodique dans une solution contenant $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ avec différentes concentrations en gélatine 1 g/L et 10 g/L dans l'électrolyte, vitesse de balayage : 10 mV/s

- Evolution de la concentration en gélatine présente dans l'électrolyte contenant l'électrolyte support et Sn^{2+}

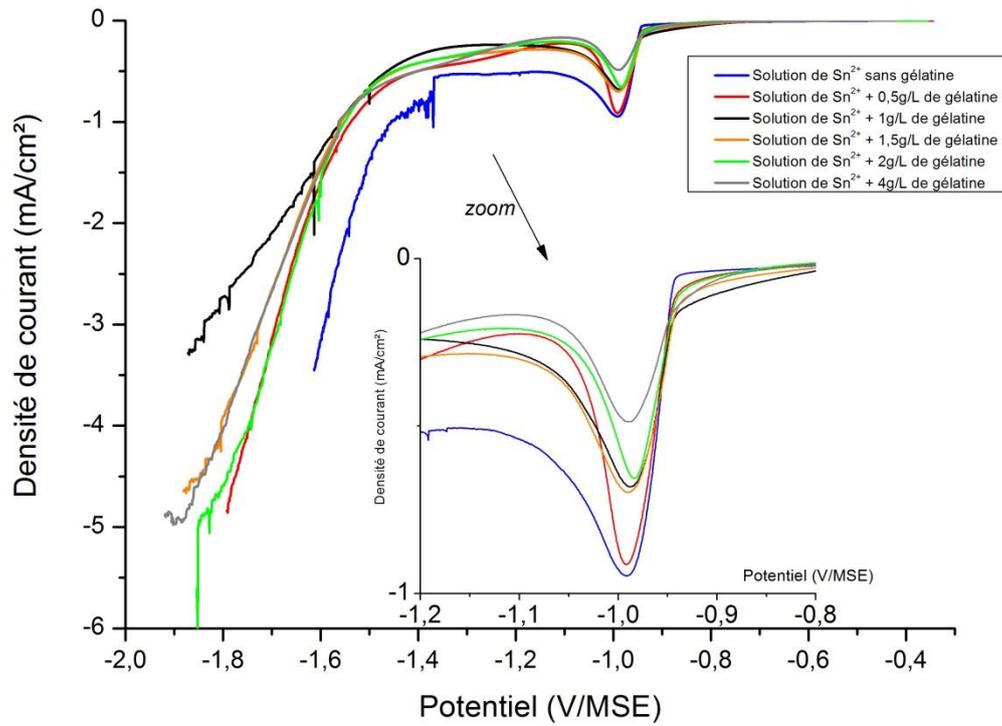


Figure 2 : Courbes de polarisation cathodique dans une solution contenant $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Sn}^{2+}$ avec différentes concentrations en gélatine 1 g/L et 4 g/L dans l'électrolyte, vitesse de balayage : 10 mV/s