



HAL
open science

Élaboration électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse TiO(OH)₂/MnO₂ sur le cuivre. : Caractérisation, propriétés et application anticorrosion en milieu chloruré

Asma Boulares

► To cite this version:

Asma Boulares. Élaboration électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse TiO(OH)₂/MnO₂ sur le cuivre. : Caractérisation, propriétés et application anticorrosion en milieu chloruré. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté; Université Tunis El Manar. Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis (Tunisie), 2019. Français. NNT : 2019UBFCD038 . tel-02939305

HAL Id: tel-02939305

<https://theses.hal.science/tel-02939305>

Submitted on 15 Sep 2020

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.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Préparée à l'institut UTINAM de Besançon

En cotutelle internationale avec

La Faculté des Sciences de Tunis – Université de Tunis El Manar

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de chimie

Par

Asma BOULARES

Élaboration électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre.

Caractérisation, propriétés et application anticorrosion en milieu chloruré.

Thèse présentée et soutenue à Tunis, le 29/11/2019

Composition du Jury :

M. Alouani Khaled	Professeur	Fac. Sc. De Tunis	Président
M. Jeannin Marc	MCF-HDR	Univ. La Rochelle	Rapporteur
M. Ben Amor Yasser	MCF-HDR	ISSTE	Rapporteur
M. Hihn Jean-Yves	Professeur	UTINAM Besançon	Examineur
Mme. Dhouibi Leila	Professeur	IPEIT	Directrice de thèse
M. Berçot Patrice	MCF-HDR	ENSMM	Directeur de thèse
M. Rezrazi El-Mustafa	MCF	IUT	Invité

Titre : Élaboration électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre. Caractérisation, propriétés et application anticorrosion en milieu chloruré.

Mots clés : oxyhydroxyde de titane ; oxyde de manganèse, composite, électrodéposition, corrosion, cuivre.

Résumé : Le cuivre et ses alliages sont fréquemment employés dans les installations de chauffage et de refroidissement ainsi que dans les domaines électronique et mécanique. Bien qu'il soit considéré comme un métal semi-noble, le cuivre subit une corrosion sévère dans des environnements urbains, industriels ou marins. L'emploi des revêtements métalliques et polymériques ont révélé une efficacité considérable contre la corrosion du cuivre. Cependant, les revêtements à base d'oxydes et d'oxyhydroxydes métalliques n'ont pas encore été employés en raison de leur aspect pulvérulent et leur mode d'élaboration assez délicat.

L'objectif de ce travail est d'élaborer par voie électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse sur un substrat oxydable en cuivre et d'évaluer leur efficacité vis-à-vis de la corrosion

en milieu chloruré.

Le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ présente une protection minimale contre la corrosion du cuivre en milieu chloruré. D'où la nécessité de chercher d'autres alternatives afin d'améliorer ses performances.

L'utilisation du polyéthylène glycol PEG_{12000} et le changement de la nature de solvant permet l'élaboration des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ à propriétés physico-chimiques et anticorrosives intéressantes. Cette amélioration par rapport au composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, est attribuée à la formation des couches barrières PEG-CuCl et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnOOH}$ respectivement, lesquelles empêchent la pénétration des ions chlorures à la surface du cuivre, minimisant ainsi sa corrosion par piqûres.

Title : Electrochemical elaboration of composite films based on titanium oxyhydroxide and manganese oxide $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ on copper. Characterization, properties and anti-corrosion behavior in chloride medium.

Keywords : titanium oxyhydroxide; manganese oxide, composite, electrodeposition, corrosion, copper.

Abstract : Copper and its alloys are frequently used in heating and cooling plants as well as in electrical and mechanical systems. Despite its semi-noble character, copper undergoes severe corrosion in urban, industrial or marine environments. The use of metallic and polymeric coatings has revealed considerable efficacy against copper corrosion. However, metal oxides and oxyhydroxides coatings haven't yet been used due to their powdery appearance and delicate synthesis.

The objective of this work is to electrochemically elaborate composite films based on titanium oxyhydroxide and manganese oxide on an oxidizable copper substrate and to evaluate their effectiveness against corrosion in chloride medium.

$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite film presents minimum protection against copper corrosion in chloride medium. Hence the necessity to adopt other alternatives to improve its performances.

The use of polyethylene glycol PEG_{12000} and the change of the solvent nature allows the elaboration of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ and $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ composites with attractive physicochemical and anticorrosive properties. This improvement over the reference composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ is attributed to the formation of PEG-CuCl and $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnOOH}$ barrier layers, respectively, which prevent the penetration of chloride ions on the copper surface, thus minimizing pitting corrosion.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À l'âme de mon père Rachid, mon amour et ma fierté.

*Mon Papa, je ne t'oublierais jamais, merci d'avoir été le père que
tu as été*

*Tu es mon présent et mon avenir, tu vis dans mon cœur hiver
comme été*

*Papati, tu es ma plus douce prière, tu es mon plus grand repère,
tu es ma vie...*

À ma chère mère Jalila

*En témoignage de mon incontestable reconnaissance pour les
sacrifices qu'elle me contente, toute la confiance qu'elle
m'accorde et tout l'amour dont elle m'entoure.*

À mes chers frères Mohamed et Meher

À mes chères sœurs Houda et Ferdaws

À mes neveux Mohamed Amine et Bayrem

À mes nièces Zeineb, Camilia, Baya, Nour el-Houda et Maya.

*Pour tout leur amour et soutien en leurs espérant tout le succès
et la prospérité dans leurs vies.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Recherche Mécanique Appliquée et Ingénierie (Equipe COPROMET) de l'ENIT et l'institut UTINAM (équipe Sonochimie et Réactivité des surfaces) à Besançon.

*Je tiens tout d'abord à remercier les professeurs **Leila Dhouibi et Jean-Yves Hihn**, responsables des deux équipes de recherche, qui m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Patrice Berçot** (MCF-HDR à l'ENSMM de Besançon), mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis ma première année de thèse. Je le remercie pour sa patience et son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Madame **Leila Dhouibi** (Professeur à l'IPEIT), ma directrice de thèse, pour sa compétence scientifique, son aide continue, ses précieux conseils et sa gentillesse. Je tiens à lui exprimer mon respect et mes vifs remerciements.*

*Que Monsieur **Khaled Alouani**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence de Jury, trouve ici l'expression de mes remerciements distingués.*

*Je tiens à remercier cordialement Monsieur **Marc Jeannin**, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de la Rochelle et Monsieur **Yasser Ben Amor**, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches à l'Institut Supérieur des Sciences et Technologies de l'Environnement, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs.*

*Ma sincère gratitude va à Monsieur **Jean-Yves Hihn**, Professeur à l'Université de Besançon, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur **El-Mustafa Rezrazi**, Maître de Conférences à l'Université de Besançon, pour avoir co-encadré cette thèse, pour sa gentillesse, son enthousiasme, et d'accepté d'être membre de Jury.*

*Je tiens à remercier sincèrement **Nicolas Rouge, Séverine Lallemend, Virginie Moutarlier, Olivier Heintz et Sandrine Monney** pour leur aide technique durant la réalisation de ce travail.*

Je n'oublie pas non plus mes amis et collègues de l'équipe COPROMET de l'ENIT et de l'équipe Sonochimie et Réactivité de surfaces de l'UTINAM pour l'ambiance amicale, l'aide et l'encouragement.

Sommaire

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....	6
II. Comportement à la corrosion du cuivre.....	6
II.1. Définition générale de la corrosion	6
II.2. Propriétés du cuivre.....	6
II.3. Réactions d'oxydation du cuivre.....	7
II.4. Diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix du cuivre	7
II.4.1. Système Cu-H ₂ O	7
II.4.2. Système Cu/Cl ⁻ /H ₂ O.....	8
II.5. Produits de corrosion du cuivre en milieu chloruré	9
II.6. Modes de corrosion du cuivre	10
II.6.1. Corrosion généralisée ou continue	10
II.6.2. Corrosion localisée	10
II.6.2.1. Corrosion par piqûres.....	10
II.6.2.2. Corrosion caverneuse.....	10
II.6.2.3. Erosion-corrosion	11
II.6.2.4. Cavitation-érosion	11
III. Electrodéposition	12
III.1. Généralités.....	12
III.2. Principe.....	12
III.3. Processus d'électrodéposition	13
III.3.1. Transport de masse	13
III.3.2. Transfert de charge	13
III.3.3. Cristallisation (formation de dépôt)	13
III.4. Modes de croissance de cristal.....	14
IV. Procédés d'élaboration des oxydes métalliques	15
IV.1. Procédés d'élaboration chimiques.....	15
IV.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	15
IV.1.2. Méthode sol-gel	16
IV.1.3. Spray d'aérosol ou spray pyrolyse.....	17
IV.2. Les oxydes hydrothermiques	17
IV.3. Les oxydes électrochimiques.....	17

IV.3.1. L'oxydation directe de l'électrode métallique	18
IV.3.2. L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous.....	18
IV.3.3. L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH.....	18
V. Les oxydes métalliques de titane et de manganèse	18
V.1. L'oxyde métallique de titane TiO_2	18
V.1.1. Généralités	18
V.1.2. Formes allotropiques.....	19
V.1.3. Propriétés électrochimiques.....	19
V.1.4. Résistance de titane à la corrosion	20
V.1.5. Diagramme de Pourbaix de titane en milieu aqueux	21
V.1.6. Elaboration du film d'oxyde métallique de titane TiO_2	22
V.2. L'oxyde métallique de manganèse MnO_2	23
V.2.1. Généralités	23
V.2.2. Propriétés électrochimiques.....	24
V.2.3. Résistance du manganèse à la corrosion.....	25
V.2.4. Diagramme de Pourbaix de manganèse en milieu aqueux	25
V.2.5. Elaboration du film d'oxyde métallique de manganèse MnO_2	26
V.2.6. Facteurs influençant les propriétés du film MnO_2	27
V.2.6.1. Influence de la nature de précurseur	27
V.2.6.2. Influence du potentiel et du courant imposés	28
V.2.6.3. Effet du pH du bain électrolytique	29
VI. Co-déposition du composite d'oxydes métalliques TiO_2/MnO_2	29
VI.1. Domaines d'application du composite, techniques d'élaboration et propriétés.....	29
VI.2. Processus de co-déposition du composite TiO_2/MnO_2	31
VII. Influence du polyéthylène glycol (PEG) et de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement métallique.....	31
VII.1. Influence de l'additif PEG.....	32
VII.1.1. Quelques généralités sur le PEG	32
VII.1.1.1. Structure chimique du PEG	32
VII.1.1.2. Solubilité.....	32
VII.1.1.3. Stabilité chimique.....	32
VII.1.1.4. Cristallinité.....	33
VII.1.1.5. Structure cristalline	33
VII.1.2. Contribution du PEG dans les propriétés des revêtements et mécanisme d'action	
33	
VII.2. Effet de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement	34

VIII. Conclusion.....	35
IX. Références bibliographiques du chapitre I.....	36

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

I. Introduction.....	46
II. Conditions expérimentales.....	46
II.1. Préparation de l'électrode de travail	46
II.2. Cellule électrochimique et milieu corrosif	46
II.3. Bains électrolytiques	47
III. Techniques d'études	48
III.1. Techniques d'électrodéposition	48
III.1.1. Chronoampérométrie	48
III.1.2. Chronopotentiométrie	48
III.2. Techniques d'analyse et de caractérisation de surface	49
III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à Energie Dispersive (EDS).....	49
III.2.2. Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)	50
III.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	51
III.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)	52
III.2.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	53
III.3. Techniques d'évaluation de comportement à la corrosion.....	54
III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	54
III.3.2. Courbe intensité-potentiel $I=f(E)$	57
III.3.3. Voltamétrie cyclique.....	57
III.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	58
III.3.4.1. Objectif de la technique	58
III.3.4.2. Principe de la technique.....	59
III.3.4.3. Représentation traditionnelle des données	60
III.3.4.4. Utilisation des circuits électriques équivalent.....	61
III.3.4.5. Les diagrammes d'impédance « types ».....	61
III.3.4.5.1. Transfert de charge pur	63
III.3.4.5.2. Diffusion couplée au transfert de charge	64
III.3.4.5.3. Diffusion couplée au transfert de charge et en présence d'une couche de surface.....	65
III.3.4.6. Elément de phase constant (CPE)	66
III.3.4.7. Dispositif utilisé et conditions expérimentales	68

IV. Conclusion	69
V. Références bibliographiques du chapitre II	69

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $TiO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2/MnO_2$

I. Introduction.....	72
II. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane $TiO(OH)_2$ sur le cuivre	72
II.1. Méthodologie adoptée.....	72
II.2. Résultats expérimentaux	73
II.2.1. Diagrammes à barres.....	74
II.2.1.1. 1 ^{ère} réponse : E_{corr}	74
II.2.1.2. 2 ^{ième} réponse : R_p (imp)	75
II.2.1.3. 3 ^{ième} réponse : R_p (Stern).....	76
II.2.2. Courbes d'iso-réponses.....	77
II.3. Conditions expérimentales optimales	79
III. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre	79
III.1. Méthodologie de la recherche expérimentale	79
III.2. Résultats expérimentaux.....	80
III.2.1. Diagrammes à barres	80
III.2.1.1. 1 ^{ère} réponse : E_{corr}	80
III.2.1.2. 2 ^{ième} réponse : R_p (imp).....	81
III.2.1.3. 3 ^{ième} réponse : R_p (stern)	81
III.2.2. Courbes d'iso-réponses.....	82
III.3. Conditions expérimentales optimales	84
IV. Conclusion	84
V. Références bibliographiques du chapitre III	84

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $TiO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2/MnO_2$ élaborés sur le cuivre

I. Introduction.....	87
II. Elaboration électrochimique du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$	87
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales	87
II.2. Courbes de déposition.....	88
II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $TiO(OH)_2$ sur le substrat en cuivre	

II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO ₂ sur le système Cu/TiO(OH) ₂	90
III. Etude des propriétés physico-chimiques des films TiO(OH) ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂ élaborés sur le cuivre	91
III.1. Morphologie	91
III.2. Composition chimique.....	93
III.3. Analyse XPS du film composite TiO(OH) ₂ /MnO ₂	94
III.4. Rugosité	96
III.5. Profils de dispersion SDL des éléments dans les films TiO(OH) ₂ , MnO ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂	97
III.6. Structure cristalline des films TiO(OH) ₂ , MnO ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂	99
IV. Mécanisme d'élaboration des films TiO(OH) ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂	100
IV.1. Mécanisme réactionnel de formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane TiO(OH) ₂ sur le cuivre.....	100
IV.2. Dopage du film primaire TiO(OH) ₂ par MnO ₂ et formation du film composite TiO(OH) ₂ /MnO ₂ sur le cuivre	101
V. Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes TiO(OH) ₂ /Cu et TiO(OH) ₂ /MnO ₂ /Cu.....	102
V.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert	102
V.2. Enregistrement des courbes de polarisation	103
V.3. Voltammétrie cyclique.....	107
VI. Evaluation de la stabilité des films composites TiO(OH) ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂ par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	110
VI.1. Présentation des diagrammes d'impédance des systèmes TiO(OH) ₂ /Cu et TiO(OH) ₂ /MnO ₂ /Cu	110
VI.2. Modélisation des diagrammes d'impédance et validation des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par méthode graphique	113
VI.3. Etude de la composition des films TiO(OH) ₂ et TiO(OH) ₂ /MnO ₂ après vieillissement par la technique XPS	119
VII. Conclusion	120
VIII. Références bibliographiques du chapitre IV	121

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ électrodéposé sur le cuivre

I. Introduction.....	125
II. Elaboration électrochimique des films composites TiO(OH) ₂ /MnO ₂ / PEG ₁₂₀₀₀	125
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales	125

II.2. Courbes de déposition.....	126
II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$ sur.....	126
le substrat en cuivre.....	126
II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO_2 sur le système.....	127
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$	127
III. Influence du PEG_{12000} sur les propriétés physico-chimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	128
III.1. Morphologie.....	128
III.2. Profil de dispersion des éléments.....	129
III.3. Composition chimique.....	129
III.4. Rugosité.....	131
III.5. Analyse XPS des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	133
IV. Comportement électrochimique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ en milieu 0,5 M NaCl.....	136
IV.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}).....	136
IV.2. Tracé des courbes de polarisation linéaire.....	138
V. Evaluation de la stabilité des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	141
V.1. Evolution des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par spectroscopie d'impédance.....	141
V.2. Analyse du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après vieillissement par les techniques XPS, MEB et EDS.....	146
VI. Conclusion.....	149
VII. Références bibliographique du chapitre V.....	150

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA)

I. Introduction.....	153
II. Élaboration électrochimique du composite aérogel/oxyde: $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$	153
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales.....	153
II.2. Mécanisme d'électrodéposition.....	154
II.2.1. Préparation de la matrice d'aérogel à base d'oxyhydroxyde de titane sur le cuivre : $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$	154
II.2.2. Dépôt de MnO_2 dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	155
III. Etude des propriétés physico-chimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$	155
III.1. Morphologie.....	155
III.1.1. Observation métallographique.....	155

III.1.2. Observation par MEB	156
III.2. Profil de dispersion des éléments.....	158
III.3. Composition chimique.....	159
III.4. Analyse par XPS	160
IV. Comportement à la corrosion.....	162
IV.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert.....	162
IV.2. Courbes de polarisation linéaire	164
IV.3. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique.....	165
V. Conclusion.....	168
VI. Références bibliographiques du chapitre VI.....	169
Conclusion générale.....	171

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du cuivre pur dans l'eau à 25°C, pour de faibles concentrations ($< 10^{-6}M$) [2].	8
Figure I-2 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/Cl ⁻ /H ₂ O à 25°C, pour de faibles concentrations ($< 10^{-4}M$) [5].	9
Figure I-3 : Répartition générale des espèces déposées sur le cuivre en milieu chloruré.	10
Figure I-4 : Corrosion du cuivre par piqûres.	10
Figure I-5 : Corrosion caverneuse du cuivre.	11
Figure I-6 : Erosion-corrosion du cuivre.	11
Figure I-7 : Cavitation-érosion du cuivre.	11
Figure I-8 : Mécanisme d'électrodéposition d'un revêtement métallique par électrolyse.	14
Figure I-9 : Mode de croissance de dépôt : (a) mécanisme 2D de Franck-Van der Merve (b) mécanisme 3D de Volmer-Weber (c) mécanisme 2D suivi par 3D de Stranski-Krastanov.	15
Figure I-10 : Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Réacteur à parois chaudes [33].	16
Figure I-11 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel [35].	16
Figure I-12 : Schéma de spray pyrolyse pour la préparation des films minces d'oxydes.	17
Figure I-13 : Diagramme de Pourbaix de titane en milieu aqueux à 25°C, pour de faibles concentrations ($< 10^{-6}M$) [2].	21
Figure I-14 : Analyse thermogravimétrique ATG et analyse thermique différentielle ATD du gel TiO(OH) ₂ .xH ₂ O. La température a été scannée à 5 °C / min [71].	22
Figure I-15 : Diagramme de Pourbaix de système Mn-H ₂ O en milieu aqueux à $\theta = 25^\circ C$, pour de faibles concentrations ($< 10^{-6}M$) [103].	26
Figure I-16 : Images au MEB de (a) nano-tubes d' α -MnO ₂ préparées par voie hydrothermale utilisant du KMnO ₄ et du HCl à 140 °C [137] (b) Mn ₂ O ₃ préparées en suivant les procédés MnCO ₃ et KMnO ₄ [138] (c) nano-creux de Mn ₃ O ₄ préparés, en utilisant une voie assistée par matrice de polyéthylène glycol dans des conditions hydrothermales [139].	28
Figure I-17 : Formule chimique du polyéthylène glycol.	32
Figure I-18 : Modèle d'adsorption des molécules PEG (A) en forme de tige (B) en forme sphérique [180].	34

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

Figure II-1 : Potentiostat-Galvanostat PGZ-402 assisté par ordinateur utilisé pour les essais électrochimiques.	47
Figure II-2 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage [4].	50
Figure II-3 : Schéma de principe du fonctionnement de la SDL [6].	51
Figure II-4 : Schéma explicatif de la DRX [8].	52
Figure II-5 : Schéma simplifié de l'AFM [11].	53
Figure II-6 : Bilan énergétique pour l'XPS [13].	54
Figure II-7 : Courbes type potentiel-temps d'immersion $E=f(t)$.	56
Figure II-8 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique.	58

Figure II-9 : Différents processus électrochimiques se produisant à l'interface métal/électrolyte [19].	59
Figure II-10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [19].	60
Figure II-11 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman [22].	62
Figure II-12 : Circuit électrique équivalent de RANDLES, équivalent à l'interface métal/électrolyte. R_e : résistance d'électrolyte, C_{dc} : capacité de la double couche et R_{tc} : résistance de transfert de charge.	64
Figure II-13 : Diagramme d'impédance relatif au transfert de charge pur (a) dans le plan de NYQUIST et (b) dans le plan de BODE.	64
Figure II-14 : Diagramme d'impédance relatif à une diffusion couplée au transfert de charge (a) circuit électrique équivalent et (b) Représentation du spectre dans le plan de NYQUIST.	65
Figure II-15 : Diagramme d'impédance relatif à une diffusion couplée au transfert de charge en présence d'un film protecteur (a) circuit électrique équivalent et (b) Représentation de NYQUIST.	66
Figure II-16 : Diagramme d'impédance avec (a) une capacité pure (b) un CPE.	67
Figure II-17 : Méthode graphique utilisée pour déterminer les paramètres (a) α et (b) Q_{eff} d'un CPE [26].	68
Figure II-18 : Montage de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) assisté par ordinateur utilisé pour le traçage des diagrammes d'impédance.	69

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $TiO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2/MnO_2$

Figure III-1 : Diagramme à barres pour la réponse E_{corr} , du poids des effets des facteurs étudiés pour l'électrodéposition du film $TiO(OH)_2$.	75
Figure III-2 : Diagramme à barres du poids des effets des facteurs étudiés lors de l'électrodéposition du film $TiO(OH)_2$, sur la réponse $R_{p(imp)}$.	75
Figure III-3 : Diagramme en bâtons du poids des effets des facteurs étudiés sur la réponse $R_{p(stern)}$.	76
Figure III-4 : Présentation des courbes iso-réponses en 2D et en 3D des réponses (a) E_{corr} , (b) $R_p(imp)$ et (c) $R_p(Stern)$ en fonction de l'évolution du potentiel imposé E_{imp} et de la température T au cours d'élaboration du film $TiO(OH)_2$ sur le cuivre.	78
Figure III- 5 : Diagramme à barres pour la réponse E_{corr} du poids des effets des facteurs étudiés pour l'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre.	80
Figure III-6 : Diagramme à barres pour la réponse $R_{p(imp)}$, du poids des effets des facteurs étudiés pour l'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre.	81
Figure III- 7 : Graphique en bâtons du poids des effets des facteurs étudiés de la réponse $R_{p(stern)}$, obtenu lors de l'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre.	82
Figure III-8 : Présentation des courbes iso-réponses en 2D et en 3D des réponses (a) E_{corr} , (b) $R_p(imp)$ et (c) $R_p(stern)$ en fonction de l'évolution du courant imposé et du temps d'électrodéposition, réalisée lors de l'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre.	83

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $TiO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2/MnO_2$ élaborés sur le cuivre

Figure IV-1 : Courbe chronoampérométrique enregistrée lors de l'électrodéposition du film $TiO(OH)_2$ sur le cuivre selon les conditions optimales.	89
Figure IV-2 : Courbe chronopotentiométrique enregistrée lors du dopage du film $TiO(OH)_2$ par l'oxyde MnO_2	90
Figure IV-3 : Photos du film $TiO(OH)_2$ (a) et du composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ (b) déposés sur le cuivre.	91
Figure IV-4 : Micrographies MEB des films $TiO(OH)_2$ (a et b), MnO_2 (c et d) et $TiO(OH)_2/MnO_2$ (e et f) élaborés séparément sur le cuivre.	92
Figure IV-5 : Spectres EDS des particules P_1 (a) et P_2 (b) observées dans le film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ élaboré sur le cuivre.	93
Figure IV-6 : Spectre EDS général du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ électrodéposé sur le cuivre.	94
Figure IV-7 : Spectre XPS du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ formé sur le cuivre.	95
Figure IV-8 : Spectre XPS élémentaire de l'oxygène O1s enregistré avec le film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ élaboré sur le cuivre.	96
Figure IV-9 : Topographies AFM en 3D du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$	97
Figure IV-10 : Profils de dispersion SDL des éléments dans les films (A) $TiO(OH)_2/MnO_2$, (B) $TiO(OH)_2$ et (C) MnO_2 élaborés sur le cuivre.	98
Figure IV-11 : Diffractogrammes RX des films $TiO(OH)_2$ (a), MnO_2 (b) et de leur composite(c) élaborés sur le cuivre.....	99
Figure IV-12 : Courbes $E_{OCP} = f(t)$ enregistrées en milieu 0,5 M NaCl des systèmes (a) Cu, (b) $TiO(OH)_2/Cu$ et (c) $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$	103
Figure IV-13 : Courbe de polarisation anodique du cuivre non revêtu (1 cm^2) enregistrée dans le milieu 0,5 M NaCl. Balayage linéaire du potentiel de -300 à +500 mV/ECS et vitesse de balayage égale à $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	104
Figure IV-14 : Courbes de polarisation enregistrées dans le milieu NaCl 0,5M des systèmes (a) Cu, (b) $TiO(OH)_2/Cu$ et (c) $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$. Balayage linéaire du potentiel de -300 à +500mV/ECS et vitesse de balayage = $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	106
Figure IV-15 : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées dans le milieu NaCl 0,5M avec les systèmes (a) Cu, (b) $TiO(OH)_2/Cu$ et (c) MnO_2/Cu et (d) $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$. Balayage cathodique du potentiel de 1500 à -1500 mV/ECS et vitesse de balayage = $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	108
Figure IV-16 : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système de référence $TiO(OH)_2/Cu$ obtenus au potentiel de circuit ouvert à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).	111
Figure IV-17 : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$ obtenus au potentiel de circuit ouvert à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).	112
Figure IV-18 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des spectres d'impédance des systèmes $TiO(OH)_2/Cu$ (a) et $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$ (b). Re: résistance d'électrolyte entre l'électrode de travail et celle de référence ; C : capacité idéale ; CPE : élément à phase constante; α coefficient d'écart par rapport à un système idéal ; Z_w : diffusion de Warburg, R_1 et R_2 : résistances.	114

Figure IV-19 : Spectres XPS à haute résolution du pic O1s des systèmes (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ après 13 jours de vieillissement en milieu 0,05 M NaCl..... 119

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Figure V-1 : Courbe chronoampérométrique relative à l'électrodéposition du film (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre. 126

Figure V-2 : Courbes chronopotentiométrique des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ (a) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ (b). 127

Figure V-3 : Images MEB des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d) déposés sur le cuivre. 128

Figure V-4 : Profils de dispersion des éléments pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ 129

Figure V-5 : Images MEB des films composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ déposés sur le cuivre (a) Grossissement: 1600 x, tension: 12 kV (b) Grossissement: 1000 x, tension: 12 kV. 130

Figure V-6 : Spectres EDS des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c, e) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d, f). 130

Figure V-7 : Topographies AFM en 3D des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ déposés sur le cuivre. 132

Figure V-8 : Spectre large XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ 133

Figure V-9 : Spectres XPS à haute résolution du pic C1s des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre. 135

Figure V-10 : Spectres XPS à haute résolution du pic O1s des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre. 135

Figure V-11 : Spectres XPS à haute résolution des régions Ti2p (a) et Mn2p (b) du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaboré sur le cuivre. 136

Figure V-12 : Courbes $E_{\text{OCP}} = f(t)$ enregistrées pendant une heure d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M pour les systèmes (a) Cu pur (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ 137

Figure V-13 : Courbes $i = f(E)$ enregistrées dans un milieu NaCl 0,5 M des systèmes (a) Cu pur (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. Balayage linéaire : -300 à 500 mV/ECS et vitesse de balayage 1 mV. s⁻¹. 138

Figure V-14 : Spectre large XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ formé sur le cuivre en fin de polarisation linéaire. 140

Figure V-15 : Evolution au cours du temps des spectres d'impédance de Nyquist, enregistrés avec les systèmes: (a) Cu pur, (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. Milieu d'immersion: NaCl 0,05 M. Les symboles représentent les diagrammes expérimentaux et la ligne continue représente l'ajustement du modèle de mesure. A : tout le diagramme et B : zoom dans la région des hautes fréquences. 141

Figure V-16 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance des systèmes (a) Cu pur et (b) des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. R_e : résistance d'électrolyte; R_f : résistance du film; Q_f : élément à phase constante relative au film; α : coefficient de dispersion; R_{tc} : résistance de transfert de

charge; Q_{dc} : élément à phase constante modélisant la capacité de la double couche et Z_w : diffusion de Warburg.	142
Figure V-17 : Comparaison de la résistance de polarisation R_p des systèmes Cu pur, $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$ et $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}/Cu$, déduite à partir des spectres d'impédance enregistrés en milieu 0,05 M NaCl.	145
Figure V-18 : Spectre XPS à haute résolution du pic C1s du composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ après 13 jours d'immersion dans une solution NaCl (0,05 M)...	147
Figure V-19 : Spectres XPS à haute résolution de la région Cu2p du composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$: (a) avant vieillissement et (b) après vieillissement.	147
Figure V-20 : Micrographies MEB du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ développé sur le cuivre après 13 jours. (a) Grossissement : 35 x, tension : 24 kV (b) Grossissement : 1000 x, tension : 12 kV.	148
Figure V-21 : Spectre EDS des cristaux agglomérés développés sur le composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ après 13 jours de vieillissement dans une solution NaCl (0,05 M).	148

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA)

Figure VI-1 : Observations métallographiques de la surface du cuivre modifiée par : (a) l'aérogel $TiO(OH)_{2(SM)}$ et (b) le composite $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}$	156
Figure VI-2 : Images MEB des systèmes $TiO(OH)_{2(SM)}/Cu$ (a, b), $MnO_{2(SA)}/Cu$ (c, e, g) et $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ (d, f, h) à différents grossissements.	157
Figure VI-3 : Profils de dispersion des éléments par SDL des systèmes $MnO_{2(SA)}/Cu$ (a, b) et $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ (c, d).....	158
Figure VI-4 : Spectres EDS des zones sélectionnées dans les figures VI-2e et VI-2f, respectivement pour les systèmes $MnO_{2(SA)}/Cu$ (a) et $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ (b et c). .	159
Figure VI-5 : Spectres XPS haute résolution du signal Mn2p des systèmes $MnO_{2(SA)}/Cu$ (a) et $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ (b).	160
Figure VI-6 : Spectres XPS haute résolution du signal O1s des systèmes $MnO_{2(SA)}/Cu$ (a) et $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ (b).	161
Figure VI-7 : Courbes $E_{OCP} = f(t)$ enregistrées pendant une heure d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M des systèmes (a) $MnO_{2(SA)}/Cu$; (b) $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ et (c) Cu pur.	162
Figure VI-8 : Courbes $i = f(E)$ enregistrées dans un milieu NaCl de concentration 0,5 M des systèmes (a) $MnO_{2(SA)}/Cu$; (b) $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ et (c) Cu pur. Balayage linéaire : - 300 à 500 mV/ECS et vitesse de balayage=1 mV. s ⁻¹	164
Figure VI-9 : Diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) des systèmes (a) $MnO_{2(SA)}/Cu$ et (b) $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ après une heure d'immersion dans une solution 0,5 M NaCl. Les symboles représentent les diagrammes expérimentaux et la ligne continue représente l'ajustement du modèle de mesure. A : tout le diagramme et B : zoom dans la région des hautes fréquences.	166
Figure VI-10 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance des systèmes (a) $MnO_{2(SA)}/Cu$ et (b) $TiO(OH)_{2(SM)}/MnO_{2(SA)}/Cu$ mesurés après une heure d'immersion dans une solution 0,5 M NaCl. R_e : résistance d'électrolyte; R_f : résistance du film;	

C_f : capacité de film; α : coefficient de dispersion; R_{ct} : résistance de transfert de charge; R_F : résistance faradique, Q_{dl} : élément à phase constante modélisant la capacité de la double couche et Q_F : élément à phase constante modélisant la capacité de processus faradique. 167

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Propriétés des formes allotropiques de TiO ₂ [48, 49].	19
Tableau I-2 : Réactions entre les différentes espèces du titane et potentiels d'électrode standards des couples redox correspondants.	20
Tableau I-3 : Réactions entre les différentes espèces de manganèse et potentiels d'électrode standards des couples redox correspondants [92].	24

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂

Tableau III-1 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle choisi à 2 ⁵ expériences, lors de l'élaboration du film TiO(OH) ₂ sur le substrat en cuivre, par chronoampérométrie.	73
Tableau III-2 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle choisi à 2 ³ expériences, lors de la formation du film TiO(OH) ₂ sur l'électrode en cuivre.	74
Tableau III-3 : Conditions expérimentales optimales pour l'élaboration du film TiO(OH) ₂ sur le cuivre par chronoampérométrie.	79
Tableau III-4 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle relatif au dopage par MnO ₂ du film TiO(OH) ₂ déposé initialement sur le cuivre...	80
Tableau III-5 : Conditions opératoires optimales pour l'élaboration de l'oxyde MnO ₂ , sur un substrat de cuivre revêtu initialement par un film de TiO(OH) ₂ .	84

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂ élaborés sur le cuivre

Tableau IV-1 : Présentation des conditions expérimentales optimales pour l'électrodéposition du film TiO(OH) ₂ sur le cuivre par chronoampérométrie.	87
Tableau IV-2 : Présentation des conditions expérimentales optimales pour le dopage en mode galvanostatique du film TiO(OH) ₂ par l'oxyde de manganèse MnO ₂ et l'obtention du film composite TiO(OH) ₂ / MnO ₂ .	87
Tableau IV-3 : Les différents constituants du film composite TiO(OH) ₂ /MnO ₂ issus de la décomposition du spectre XPS.	95
Tableau IV-4 : Résultats des mesures de rugosité relatifs au film composite TiO(OH) ₂ /MnO ₂ .	97
Tableau IV-5 : Valeurs E _{OCP} (initiale et finale) extrapolées à partir des courbes indiquées à la figure IV-12.	103
Tableau IV-6 : Rapports coulombiques des pics 1 et 2 pour les différents systèmes.	107
Tableau IV-7 : Paramètres électrochimiques du système TiO(OH) ₂ /Cu au cours de différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. * Valeurs obtenues par méthode graphique.	117

Tableau IV-8 : Paramètres électrochimiques du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ au cours de différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M * Valeurs obtenues par méthode graphique. 118

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Tableau V-1 : Conditions d'électrodéposition du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sur un substrat en cuivre pur. 125

Tableau V-2 : Résultats des mesures de rugosité. 133

Tableau V-3 : Pics de O1s, Ti2p, Mn2p3, C1s et Cu2p3 détectés dans le spectre XPS relatif au film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ 134

Tableau V-4 : Les valeurs d' E_{OCP} (initiale et finale) extrapolées à partir des courbes indiquées sur la figure V-12. 137

Tableau V-5 : Paramètres électrochimiques calculés à partir des spectres d'impédance électrochimique des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ après 13 jours d'immersion dans une solution NaCl (0,05M). 144

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA)

Tableau VI-1 : Conditions utilisées pour l'élaboration de l'électrode modifiée $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ 154

Tableau VI-2 : Paramètres électrochimiques déduits à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$. Temps d'immersion : une heure dans une solution NaCl 0,5M. 168

Liste des symboles et des abréviations

Symboles

Symbole	Signification	Unité
a	activité	-
C°	concentration	mol.L^{-1}
C_{eff}	capacité effective	F.m^{-2}
C_f	capacité du film	F.m^{-2}
C_{dc}	capacité de double couche	F.m^{-2}
C_F	capacité faradique	F.m^{-2}
d	épaisseur du film	m
E	potentiel d'électrode mesuré	V
E°	potentiel standard	V
E_C	énergie cinétique des photoélectrons	J
E_{corr}	potentiel de corrosion	V
$E_{\text{dép}}$	potentiel de déposition	V
E_{eq}	potentiel d'équilibre	V
E_I	énergie de liaison de l'électron dans l'atome	par nucléon
E_{imp}	potentiel de réduction imposé	V
E_{ocp}	potentiel en circuit ouvert	V
f	fréquence	Hz
I_a	courant anodique	A
I_c	courant capacitif/ cathodique	A
I_{dc}	courant de double couche	A
I_F	courant faradique	A
I_{imp}	courant imposé	A
i	densité de courant globale	A.cm^{-2}
i_{corr}	densité de courant de corrosion	A.cm^{-2}
Q_{eff}	pseudo-capacité	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^\alpha$
Q_f	pseudo-capacité relative au film	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^\alpha$
Q_{dl}	pseudo-capacité de la double couche électrochimique	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^\alpha$
Q_F	pseudo-capacité relative au processus faradique	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^\alpha$
R_d	résistance de diffusion	$\Omega.\text{cm}^2$
R_e	résistance d'électrolyte	$\Omega.\text{cm}^2$
R_f	résistance du film	$\Omega.\text{cm}^2$
R_{tc}	résistance de transfert de charge	$\Omega.\text{cm}^2$
R_F	résistance faradique	$\Omega.\text{cm}^2$
R_p	résistance de polarisation	$\Omega.\text{cm}^2$
$R_p(\text{imp})$	résistance de polarisation déduite du diagramme d'impédance	$\Omega.\text{cm}^2$
$R_p(\text{stern})$	Résistance de polarisation déduite de la courbe de polarisation linéaire	$\Omega.\text{cm}^2$
S	surface	m^2
T	température	$^\circ\text{C}$
t_{imp}	temps de déposition imposé	s

V_{balayage}	vitesse de balayage	$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Z_r	partie réelle de l'impédance	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
Z_j	partie imaginaire de l'impédance	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
$ Z $	module de l'impédance	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
α	coefficient de dispersion	-
φ	Phase	$^\circ$
$\emptyset_{\text{sortie}}$	travail de sortie de spectromètre	eV
θ	angle de diffraction	$^\circ$
η	surtension	V
σ	conductivité du film	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
ω	pulsation	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
ϵ	permittivité du film	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
ϵ_0	permittivité du vide	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$

Abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanol
CEE	Circuit Electrique Equivalent
CPE	Constant Phase Element
Cu	Cuivre
DRX	Diffraction par rayons X
ECS	Electrode au Calomel Saturée
EDS	Energy dispersive spectroscopy
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ESS	Electrode au sulfate saturé
FRX	Spectroscopie à Fluorescence des Rayons X
H_2O_2	Eau oxygénée
H_2SO_4	Acide sulfurique
KMnO_4	Permanganate de potassium
KNO_3	Nitrate de potassium
M	Métal
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MnO_2	Oxyde de manganèse
OCP	Potentiel à circuit ouvert ou potentiel libre
PEG_{12000}	Polyéthylène glycol de masse molaire 12.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
SA	Solvant aqueux
SDL	Spectroscopie à décharge lumineuse
SM	Solvant mixte
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	Oxyhydroxyde de titane
TiOSO_4	Oxysulfate de titane
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	Composite oxyhydroxyde de titane/oxyde de manganèse élaboré en milieu aqueux
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	Composite oxyhydroxyde de titane/oxyde de manganèse élaboré en présence de PEG_{12000}
$\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$	Composite oxyhydroxyde de titane/oxyde de manganèse élaboré à partir de solvants mixte et aqueux
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion constitue un ennemi industriel redoutable qui cause l'altération et la destruction des équipements et des installations, à l'origine des problèmes économiques, environnementaux et sécuritaires majeurs.

Bien qu'il s'agisse d'un phénomène naturel complexe, plusieurs facteurs peuvent initier la corrosion. Ils sont propres au matériau lui-même (nature, structure, forme, ...) ou bien à son milieu environnant (pH, température, oxygène dissous, contraintes appliquées, aération, ions agressifs, ...). Ces facteurs n'interviennent pas individuellement, mais agissent en interaction plus ou moins complexe les uns avec les autres.

De majeures incidences économiques : arrêt de production, endommagement des équipements, remplacement des pièces corrodées et risques de pollution, justifient la multitude des recherches dédiées à l'étude de la corrosion et à la recherche de moyens de prévention contre ce mal industriel. La plus ancienne recherche recensée date de 1830, réalisée par le physicien Auguste de La Rive, qui a réussi à établir une théorie électrochimique de la corrosion [1].

Malgré son caractère noble, le cuivre n'est pas totalement protégé contre la corrosion et il est fréquemment sujet à des dégradations par piqûres. La protection du cuivre est assurée soit par l'emploi des inhibiteurs de corrosion (benzoates, phosphates, molybdates, ...) [2, 3], soit par la formation des revêtements anti-corrosion de nature métallique [4], sous forme d'alliage [5] ou même polymérique [6]. Cependant, les revêtements composites à base d'oxyhydroxydes et d'oxydes sont très peu employés en corrosion. Notre travail s'inscrit dans ce cadre.

Le revêtement composite résulte d'un assemblage artificiel d'au moins deux composants élémentaires différents. Le nouveau matériau hétérogène ainsi formé présente des caractéristiques uniques qui dépendent des propriétés de ses constituants et du mode d'assemblage. Le composite à base d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ a fait l'objet de diverses recherches en raison de la haute résistance à la fatigue, à la température et à l'oxydation de ses composants. Pourtant, il est rarement utilisé comme revêtement protecteur des métaux contre la corrosion, à cause de son aspect pulvérulent, d'où son utilisation fréquente comme matériau électroactif à effet photo-électrochimique, photo-catalytique et même pour la fonctionnalisation des surfaces.

Vu son large domaine d'application pour l'industrie, plusieurs méthodes d'élaboration du composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, ont été citées dans la littérature : sol-gel, microémulsion, pyrolyse laser, méthodes solvothermales, anodisation et électrodéposition, et les morphologies obtenues sont

diverses : nanoparticules, nanotubes, couches méso-poreuses, etc... Cependant, la littérature est absente en ce qui concerne la synthèse du composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ par électrodéposition et l'étude de ses propriétés physicochimiques.

Généralement, l'électrodéposition des oxydes de métaux de transition est souvent réalisée sur des substrats non oxydables (ITO, acier inoxydable, carbone vitreux) mais rarement sur des électrodes oxydables comme le cuivre, l'acier ordinaire, afin d'une part, d'étudier exclusivement les propriétés du dépôt et d'autre part, d'empêcher l'oxydation du métal au cours de la formation de l'oxyde. En effet, l'élaboration de certains oxydes métalliques comme TiO_2 sur des matériaux oxydables est quasiment impossible car un traitement thermique approprié est nécessaire pour transformer l'oxyhydroxyde de titane en son oxyde correspondant. C'est ce qui explique une littérature pauvre, concernant les propriétés des hydroxydes.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude qui a comme objectifs :

- L'élaboration, selon des conditions expérimentales optimales, des composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, sur un substrat oxydable en cuivre à partir de solvants aqueux ou en présence du polyéthylène glycol ou encore en utilisant un solvant mixte (hydro-alcoolique).
- L'étude des propriétés physico-chimiques et de l'efficacité des électro-dépôts élaborés, vis-à-vis de la corrosion de cuivre, en milieu chloruré.

Le travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration (Thèse en cotutelle) entre l'Université de Tunis El-Manar (UTM) Tunisie, Laboratoire de Recherche Mécanique Appliquée et Ingénierie de l'ENIT, équipe de recherche "COPROMET" et l'Université Bourgogne Franche-Comté (UBFC) France, Institut UTINAM, équipe Sonochimie et Réactivité des surfaces (SRS).

Ce manuscrit est divisé en six chapitres répartis comme suit :

- Le premier chapitre consiste à exposer quelques données bibliographiques indispensables pour comprendre l'utilité et l'importance de cette étude. Il couvre notamment :
 - Le comportement à la corrosion du cuivre, en milieu chloruré.
 - Les différents procédés d'élaboration des oxydes métalliques, particulièrement TiO_2 , MnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ainsi que leurs propriétés et les facteurs influençant.
 - Le rôle du polyéthylène glycol et de la nature du solvant sur la qualité des dépôts métalliques.
- Le second chapitre concerne les différentes méthodes d'étude, les techniques d'analyse ainsi que, les conditions expérimentales adoptées.

- Le troisième chapitre a été dédié à l'optimisation des conditions opératoires d'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ainsi que, du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur un substrat en cuivre.
- Les trois derniers chapitres (IV, V et VI) présentent respectivement, les résultats expérimentaux relatifs essentiellement, à la caractérisation des propriétés physico-chimique et à l'évaluation de la résistance à la corrosion, en milieu chloruré, des films :
 - $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés en milieu aqueux.
 - $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, synthétisé en présence du polyéthylène glycol (PEG_{12000}).
 - $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, formé à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

L'étude expérimentale a été menée moyennant les techniques de caractérisation de surface (MEB, EDS, SDL, AFM, XPS), et les techniques électrochimiques, classiques et transitoires. L'accent a été mis respectivement sur l'effet de l'additif PEG_{12000} (Chapitre V) et de l'utilisation d'un solvant mixte hydro-alcoolique (Chapitre VI), sur les propriétés du composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

Chaque chapitre commence par une introduction et se termine par une conclusion partielle. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et des perspectives de l'étude.

-
- [1] A. de La Rive, *Traité d'électricité théorique et appliquée*, 1858.
 - [2] M. Talebian, K. Raeissi, M. Atapour, B. M. Fernández-Pérez, Z. Salarvand, S. Meghdadi, M. Amirnasr and R. M. Souto, *Applied Surface Science*, 2018, 447, 852–865.
 - [3] K. S. Bokati, C. Dehghanian and S. Yari, *Corrosion Science*, 2017, 126, 272–285.
 - [4] F. Presuel-Moreno, M. A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman and J. R. Scully, *Materials Today*, 2008, 11, 14–23.
 - [5] M. M. Abou-Krishna, A. G. Alshammari, F. H. Assaf and F. A. El-Sheref, *Arabian Journal of Chemistry*.
 - [6] M. Ates, *Journal of adhesion science and Technology*, 2016, 30, 1510–1536.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....	6
II. Comportement à la corrosion du cuivre.....	6
II.1. Définition générale de la corrosion	6
II.2. Propriétés du cuivre.....	6
II.3. Réactions d'oxydation du cuivre.....	7
II.4. Diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix du cuivre	7
II.4.1. Système Cu-H ₂ O	7
II.4.2. Système Cu/Cl ⁻ /H ₂ O.....	8
II.5. Produits de corrosion du cuivre en milieu chloruré	9
II.6. Modes de corrosion du cuivre	10
II.6.1. Corrosion généralisée ou continue	10
II.6.2. Corrosion localisée	10
II.6.2.1. Corrosion par piqûres.....	10
II.6.2.2. Corrosion caverneuse.....	10
II.6.2.3. Erosion-corrosion	11
II.6.2.4. Cavitation-érosion	11
III. Electrodéposition	12
III.1. Généralités.....	12
III.2. Principe.....	12
III.3. Processus d'électrodéposition	13
III.3.1. Transport de masse	13
III.3.2. Transfert de charge	13
III.3.3. Cristallisation (formation de dépôt)	13
III.4. Modes de croissance de cristal.....	14
IV. Procédés d'élaboration des oxydes métalliques	15
IV.1. Procédés d'élaboration chimiques.....	15
IV.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	15
IV.1.2. Méthode sol-gel	16
IV.1.3. Spray d'aérosol ou spray pyrolyse.....	17
IV.2. Les oxydes hydrothermiques	17
IV.3. Les oxydes électrochimiques	17
IV.3.1. L'oxydation directe de l'électrode métallique	18
IV.3.2. L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous.....	18

IV.3.3. L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH.....	18
V. Les oxydes métalliques de titane et de manganèse	18
V.1. L'oxyde métallique de titane TiO_2	18
V.1.1. Généralités	18
V.1.2. Formes allotropiques.....	19
V.1.3. Propriétés électrochimiques.....	19
V.1.4. Résistance de titane à la corrosion	20
V.1.5. Diagramme de Pourbaix de titane en milieu aqueux	21
V.1.6. Elaboration du film d'oxyde métallique de titane TiO_2	22
V.2. L'oxyde métallique de manganèse MnO_2	23
V.2.1. Généralités	23
V.2.2. Propriétés électrochimiques.....	24
V.2.3. Résistance du manganèse à la corrosion.....	25
V.2.4. Diagramme de Pourbaix de manganèse en milieu aqueux	25
V.2.5. Elaboration du film d'oxyde métallique de manganèse MnO_2	26
V.2.6. Facteurs influençant les propriétés du film MnO_2	27
V.2.6.1. Influence de la nature de précurseur	27
V.2.6.2. Influence du potentiel et du courant imposés	28
V.2.6.3. Effet du pH du bain électrolytique	29
VI. Co-déposition du composite d'oxydes métalliques TiO_2/MnO_2	29
VI.1. Domaines d'application du composite, techniques d'élaboration et propriétés.....	29
VI.2. Processus de co-déposition du composite TiO_2/MnO_2	31
VII. Influence du polyéthylène glycol (PEG) et de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement métallique.....	31
VII.1. Influence de l'additif PEG.....	32
VII.1.1. Quelques généralités sur le PEG	32
VII.1.1.1. Structure chimique du PEG	32
VII.1.1.2. Solubilité.....	32
VII.1.1.3. Stabilité chimique.....	32
VII.1.1.4. Cristallinité.....	33
VII.1.1.5. Structure cristalline	33
VII.1.2. Contribution du PEG dans les propriétés des revêtements et mécanisme d'action	
33	
VII.2. Effet de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement	34
VIII. Conclusion.....	35
IX. Références bibliographiques du chapitre I.....	36

I. Introduction

Ce chapitre consiste à exposer quelques données bibliographiques indispensables pour la mise en contexte de cette étude. Il a été consacré principalement:

- i) Au comportement à la corrosion du cuivre, en milieu chloruré.
- ii) Aux dépôts oxydes métalliques, particulièrement TiO_2 , MnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$. L'accent a été mis sur :
 - les différents procédés d'élaboration de ces oxydes,
 - leurs propriétés et quelques facteurs influençant.
- iii) Aux rôles du polyéthylène glycol et de la nature du solvant sur la qualité d'un dépôt métallique.

II. Comportement à la corrosion du cuivre

II.1. Définition générale de la corrosion

D'après la norme ISO 8044 [1], la corrosion résulte d'une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Le métal tend toujours à revenir à son état initial de minerais (oxydes, carbonates, sulfures...). La détérioration irréversible du métal se fait sous une action physique (érosion, choc) ou chimique.

La corrosion d'un métal est de deux types [1]:

- Corrosion chimique ou corrosion sèche se produisant en présence d'un gaz réactif (O_2 , H_2O , SO_2 , $\text{CO}\dots$) à température élevée.
- Corrosion électrochimique ou corrosion humide ; dans un fluide contenant des agents oxydants (milieu corrosif). Dans ce cas, un échange d'électrons à l'interface métal/solution a lieu suite à la présence simultanée de deux réactions élémentaires : réaction d'oxydation du métal (anodique) et réaction de réduction cathodique d'espèces électroactives présentes en solution. Ces deux réactions élémentaires se passent en même temps avec la même vitesse. La corrosion obéit donc aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique permet de prévoir la possibilité ou non de la réaction de corrosion. Tandis que l'approche cinétique évalue les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion.

II.2. Propriétés du cuivre

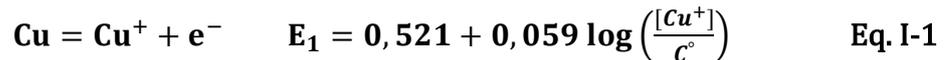
Le cuivre est un métal semi noble, ductile, malléable qui possède une conductivité électrique et thermique élevées et une bonne résistance à la corrosion et à la fatigue.

Le cuivre ^{29}Cu , appartient au groupe 11 de la classification périodique, il se trouve dans la même colonne que l'argent et l'or. Sa configuration électronique est: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$.

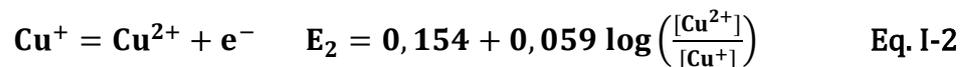
II.3. Réactions d'oxydation du cuivre

Malgré la bonne tenue du cuivre à la corrosion, certains facteurs peuvent initier sa dissolution à savoir les ions agressifs (chlorures, sulfates, sulfures..), la température et la présence des particules solides.

Le cuivre est peu réactif dans l'eau. Cependant, il peut se dissoudre anodiquement en milieu corrosif en deux états d'oxydation : l'ion cuivreux Cu (I) et l'ion cuivrique Cu (II) selon les deux demi-réactions d'électrode I-1 et I-2.



Avec C° est la concentration standard fixée par convention à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

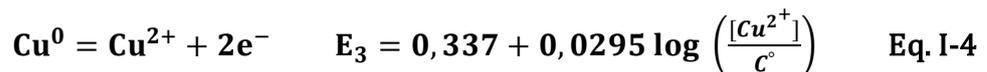


L'ion cuivreux Cu^+ est un amphotère jouant le rôle d'un oxydant et d'un réducteur à la fois. Etant donné que le potentiel d'électrode standard du couple Cu^+/Cu , $E^\circ_{1(\text{Cu}^+/\text{Cu})} = 0,521 \text{ V}$ est supérieur à celui du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $E^\circ_{2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)} = 0,154 \text{ V}$, la dismutation des ions Cu^+ se fait alors selon l'équation I-3.



Avec la constante de dismutation $K_d = \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \right) \times C^\circ = 1,6 \times 10^6$

L'équilibre de dismutation favorise donc la stabilité des ions bivalents Cu^{2+} et du métal Cu de sorte que la concentration en ions monovalents Cu^+ en solution reste toujours faible. Ainsi, les seules espèces stables sont Cu et Cu^{2+} qui obéissent à la réaction redox I-4



II.4. Diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix du cuivre

II.4.1. Système Cu-H₂O

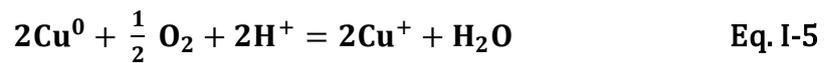
Le diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau à 25°C [2] (Fig. I-1), renferme les trois domaines de corrosion, de passivation et d'immunité, selon les valeurs du pH et du potentiel ox-red de la solution.

Dans le domaine de corrosion, le métal se dissout en cations métalliques. Sa corrosion dépend de sa structure interne (composition, cristallinité, rugosité, pouvoir oxydant, dureté...) et de la nature de milieu auquel il appartient (température, pH, présence des ions agressifs.....) [3]. En solution acide, le cuivre est sensible à la corrosion. Il se dissout en ions monovalents Cu^+ instables qui se transforment à leur tour par dismutation en ions bivalents Cu^{2+} (Eq. I-3).

Dans le domaine de passivation, le cuivre est protégé contre la corrosion par la présence de composés passifs à sa surface. Il s'agit de la cuprite Cu_2O en milieu neutre et des ions HCuO_2^- ou CuO_2^{2-} en milieu alcalin (Fig. I-1). Adsorbée à la surface du cuivre, la couche passive assure la protection du cuivre en réduisant fortement sa vitesse de corrosion.

Dans le domaine d'immunité, le cuivre ne se corrode pas. Il reste intact en milieu corrosif.

En présence d'oxygène dissous, la corrosion du cuivre entraîne la formation d'une couche brune verte d'oxydes à sa surface [4]. Vu que le potentiel standard du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ est supérieur à celui du couple Cu^+/Cu , deux réactions peuvent se produire (Eq. I-5 et I-6).



Ce qui confirme qu'en milieu acide, l'ion Cu^+ est l'espèce la plus stable. Alors qu'en milieu neutre ou alcalin, c'est plutôt la cuprite Cu_2O qui prédomine.

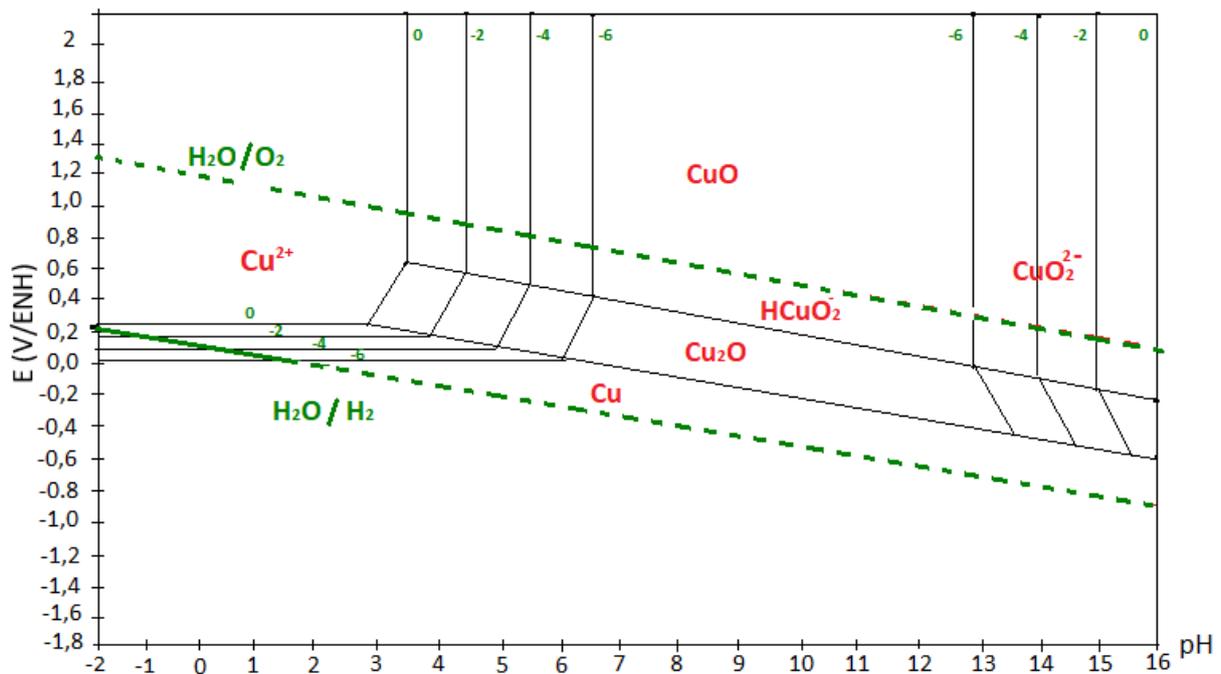


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du cuivre pur dans l'eau à 25°C, pour de faibles concentrations (< à 10^{-6}M) [2].

II.4.2. Système $\text{Cu}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$

Le comportement à la corrosion, du cuivre en milieu agressif chloruré, peut être évalué à partir du diagramme E-pH du système $\text{Cu}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ (Figure I-2) [5].

Le contact du cuivre avec les ions Cl^- stabilise l'espèce Cu^+ par formation d'un film de cuprite Cu_2O dont l'épaisseur dépend essentiellement de la quantité d'oxygène dissous, de la température, du pH et du temps d'immersion [6, 7]. La ténorite CuO se développe

ultérieurement sur le film primaire de la cuprite [8, 9], favorisant ainsi une dissolution accélérée du substrat en ions bivalents Cu^{2+} .

La stabilité des ions Cu^+ et Cu^{2+} est également assurée par l'évolution d'autres espèces partiellement protectrices à savoir la nantokite CuCl et l'atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [10, 11]. Cependant, l'augmentation de la teneur en ions Cl^- entraîne la formation du complexe CuCl_2^- qui provoque la corrosion du cuivre par piqûre [12, 13], en déstabilisant CuCl par formation de Cu_2O et HCl en milieu neutre et Cu_2O , CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu alcalin [14, 15].

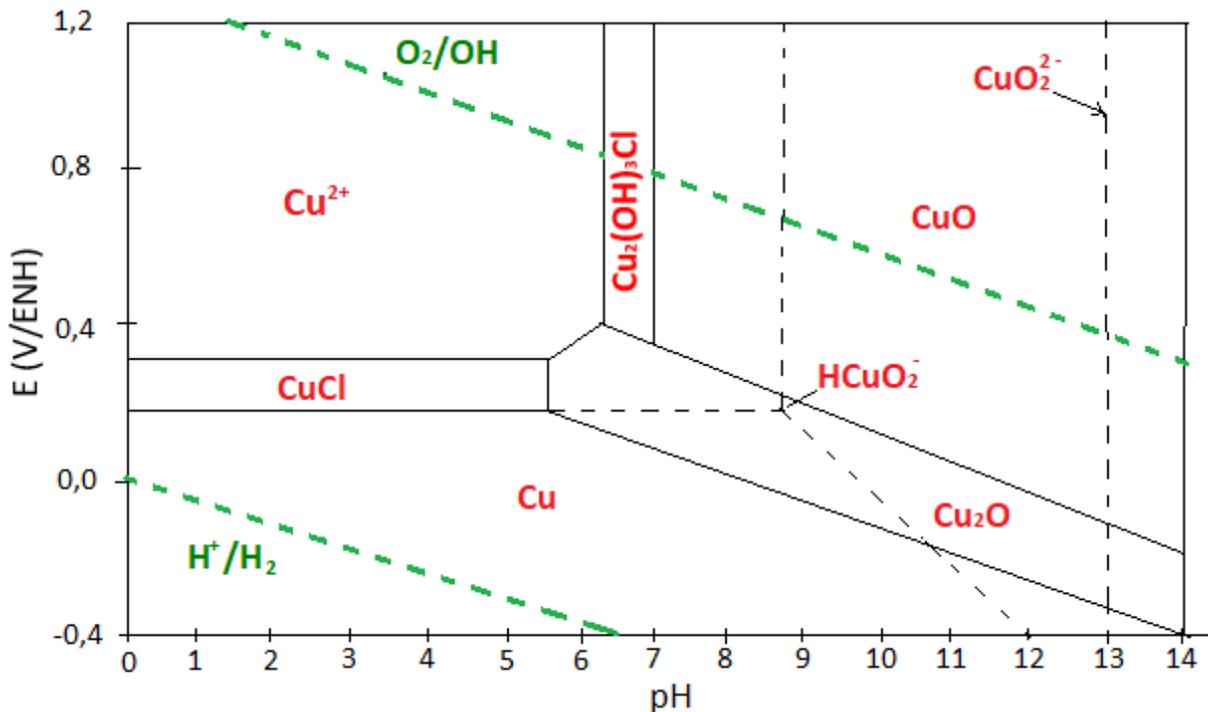


Figure I-2 : Diagramme de Pourbaix du système $\text{Cu}/\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ à 25°C , pour de faibles concentrations ($< 10^{-4}\text{M}$) [5].

II.5. Produits de corrosion du cuivre en milieu chloruré

La figure I-3 illustre les produits de corrosion déposés à l'interface Cuivre/ Cl^- . Nous notons la formation de plusieurs espèces stables thermodynamiquement, dont l'ordre d'apparition est le suivant : le chlorure du cuivre CuCl , la cuprite Cu_2O , l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, la ténorite CuO , l'atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Dans une atmosphère riche en gaz O_2 et CO_2 , l'hydroxycarbonate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ connu sous le nom « vert-de-gris », forme la couche de passivation externe du cuivre [16, 17].

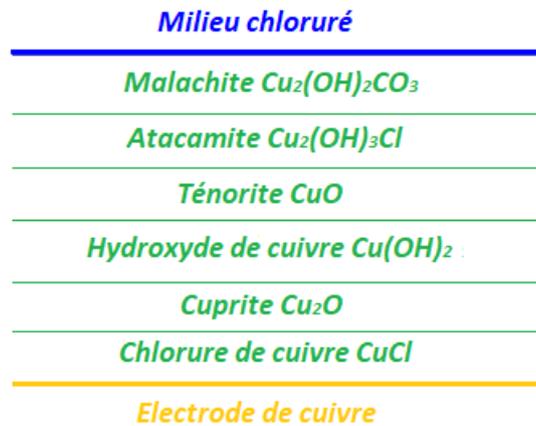


Figure I-3 : Répartition générale des espèces déposées sur le cuivre en milieu chloruré.

II.6. Modes de corrosion du cuivre

II.6.1. Corrosion généralisée ou continue

La surface du cuivre est attaquée de façon uniforme en milieu oxydant contenant HCO_3^- et CO_2 dissous. Selon la valeur du pH, il se produit, soit une légère dissolution du cuivre, soit la formation d'une couche de passivation d'hydroxy-carbonate du cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ très peu soluble [18, 19]. La perte de masse est dans ce cas uniforme, contrôlée et prévisible.

II.6.2. Corrosion localisée

La perte de masse est très faible de sorte que la surface corrodée est difficile à repérer. Elle cause parfois la destruction du cuivre.

II.6.2.1. Corrosion par piqûres

C'est la rupture locale de la couche de passivation en contact avec un milieu riche en ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...), d'où la formation des trous hémisphériques répartis aléatoirement à la surface du cuivre [20, 21] (Fig. I-4).



Figure I-4 : Corrosion du cuivre par piqûres.

II.6.2.2. Corrosion caverneuse

Les ions Cl^- s'accumulent dans une zone confinée avec une faible quantité d'électrolyte et une vitesse d'écoulement proche de zéro, ce qui engendre un phénomène de dépassivation (destruction de la couche protectrice) à une valeur de pH critique appelée « pH de dépassivation » [22] (Fig. I-5).



Figure I-5 : Corrosion caverneuse du cuivre.

II.6.2.3. Erosion-corrosion

La corrosion se produit dans une canalisation due à une vitesse élevée du fluide corrosif (Fig. I-6). Ce type de corrosion dépend de la vitesse d'écoulement, du pH et de la température et provoque essentiellement une modification physique du métal (cannelures, ravins, vagues) [23, 24].

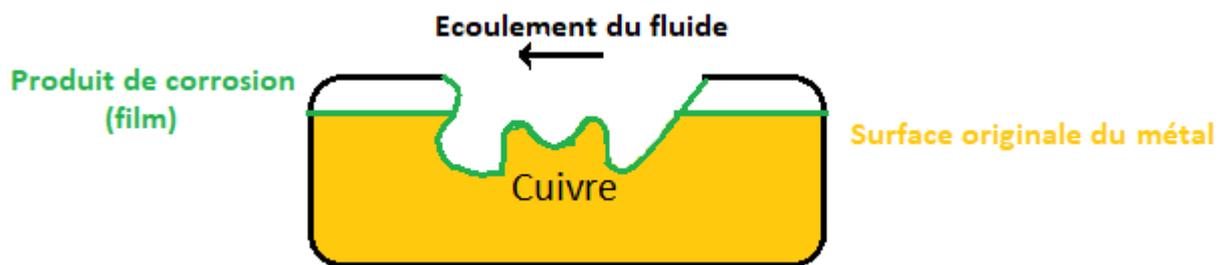


Figure I-6 : Erosion-corrosion du cuivre.

II.6.2.4. Cavitation-érosion

Un cas particulier de la corrosion par érosion du cuivre est la cavitation-érosion qui se produit dans des canalisations à pression variable. Elle est due à l'explosion des bulles de vapeur à l'interface liquide/métal [25, 26] (Fig. I-7).



Figure I-7 : Cavitation-érosion du cuivre

Le cuivre n'est pas stable en milieu chloruré et il est soumis à la corrosion. Pour améliorer ses propriétés anticorrosives, plusieurs moyens de protection existent, entre autres, l'élaboration de revêtements à sa surface (alliage, oxydes, polymères etc..). L'accent sera mis dans la suite, sur l'élaboration des électro-dépôts métalliques, à savoir les alliages et les oxydes.

III. Electrodeposition

III.1. Généralités

Contrairement aux méthodes physiques coûteuses et sophistiquées de formation de dépôts, l'électrodeposition est une technique électrochimique d'élaboration des revêtements dont l'équipement est simple, le coût est moindre et l'application est diversifiée.

Le but de l'électrodeposition est d'élaborer une couche superficielle sur un substrat conducteur afin d'améliorer ses propriétés et / ou de lui apporter des fonctionnalités nouvelles. L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction initiée par une source de courant ou de tension. Le bain d'électrolyse contient la solution précurseur renfermant des sels métalliques, dans laquelle est plongé le substrat à revêtir.

L'élaboration électrochimique d'un dépôt sur la surface conductrice nécessite alors une étude analytique préalable afin de fixer les différentes conditions d'électrodeposition (température, pH, pouvoir oxydant, additifs, conductivité, agitation, ...).

III.2. Principe

Lorsqu'un métal M est plongé dans un électrolyte contenant des ions métalliques M^{n+} , il se produit un échange électronique entre les atomes M et les ions dissous en solution M^{n+} selon la réaction d'oxydoréduction (Eq. I-7).



L'équation I-8 correspond au potentiel d'équilibre E_{eq} qui suit la relation de Nernst.

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \text{Log} \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{Eq. I-8}$$

E° : potentiel d'électrode standard du couple M^{n+}/M (V)

a : activité de l'ion M^{n+} et M

n : nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction

Selon la valeur de potentiel de déposition $E_{dép}$ appliqué au substrat métallique, soit la réduction des ions métalliques ($E_{dép} < E_{eq}$), soit l'oxydation du métal ($E_{dép} > E_{eq}$) est favorisée.

La différence entre le potentiel de déposition et le potentiel d'équilibre est nommée surtension « η » (Eq. I-9).

$$\eta = E_{dép} - E_{eq} - i \times R_e \quad \text{Eq. I-9}$$

R_e : la résistance d'électrolyte (Ω)

i : le courant d'électrolyse (A)

Le terme $i \times R_e$ représente la chute ohmique. La résistance R_e est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail, auxiliaire et référence) dans le bain d'électrolyse.

III.3. Processus d'électrodéposition

Un déplacement d'équilibre de la réaction I-7 par électrolyse entraîne la réduction des ions métalliques et la formation du dépôt sur le substrat conducteur. Ce processus, nommé électrocristallisation, se résume en trois étapes : transport de masse, transfert de charge et cristallisation.

III.3.1. Transport de masse

Au cours d'électrolyse, il y aura un déplacement des ions présents en solution ; c'est le transport de masse. Plusieurs phénomènes coexistent en solution et sont responsables de cette mobilité ionique :

- La migration ; les ions se déplacent dû à un gradient de potentiel, créé sous l'effet d'un champ électrique entre les électrodes.
- La diffusion ; les ions se déplacent suite à un gradient de concentration entre l'interface métal-électrolyte et le sein de la solution. Cette différence de concentration est due à la consommation des espèces électroactives au cours de l'électrodéposition, qui se réduisent à la cathode.
- La convection ; les ions se déplacent dans un fluide en mouvement sous une agitation mécanique ou thermique.

III.3.2. Transfert de charge

Dans la zone de double couche électrique (zone très proche de l'électrode contenant une séparation des charges), les ions se désolvatent, s'adsorbent. L'ion adsorbé, désigné par « adatome » est ensuite déposé à la surface métallique en s'incorporant dans le réseau cristallin selon une structure bien définie.

III.3.3. Cristallisation (formation de dépôt)

Les adatoms peuvent soit consolider le réseau cristallin en construction favorisant le grossissement des cristaux formés (croissance cristalline), soit donner lieu à de nouveaux cristallites, qui se forment indépendamment des autres cristaux préexistants (nucléation).

Le mécanisme d'électrodéposition est résumé dans la figure I-8.

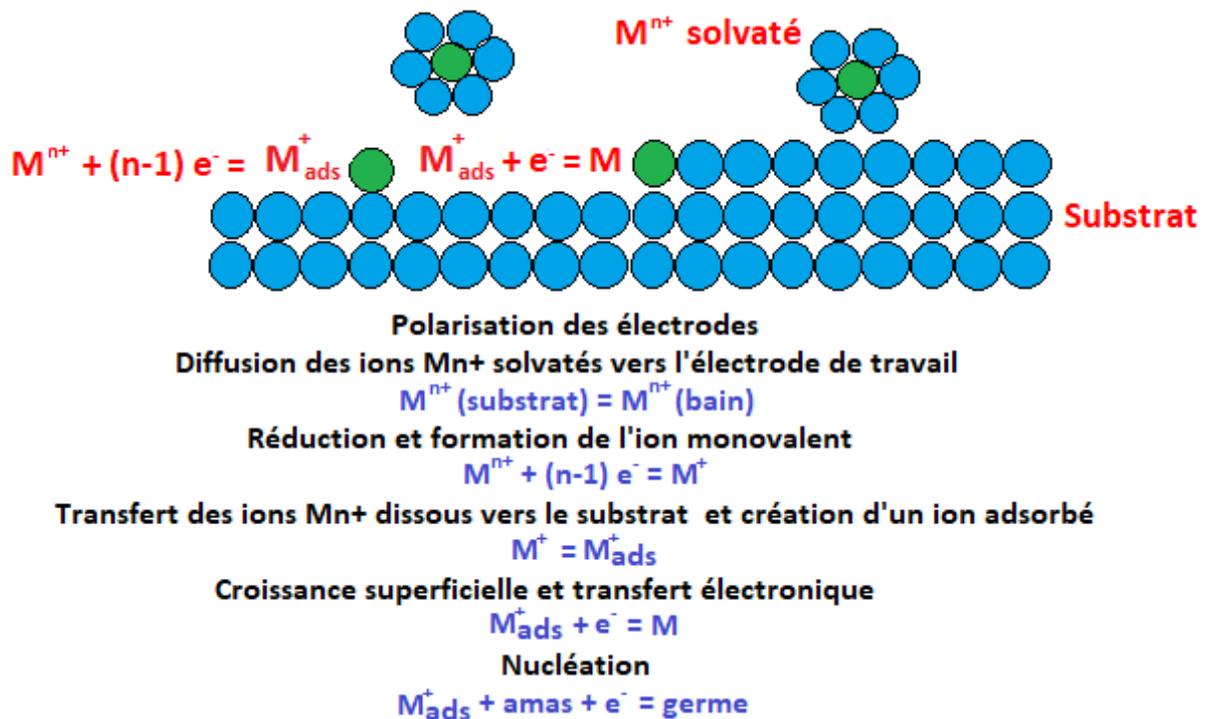


Figure I-8 : Mécanisme d'électrodéposition d'un revêtement métallique par électrolyse.

III.4. Modes de croissance de cristal

La compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline affecte directement la granulométrie de dépôt formé. Les modes de croissance influencent directement l'aspect et la structure de dépôt, ils sont de trois types :

- **Mode de croissance à deux dimensions 2D (mécanisme de Franck-Van der Merve)**

La croissance se fait couche par couche à des vitesses de germination lentes. Le dépôt s'étale sur toute la surface et forme une couche complète avant la formation de la couche suivante [27] (Fig. I-9a).

- **Mode de croissance tridimensionnel 3D (mécanisme de Volmer-Weber)**

Ce type de croissance est le plus envisagé ; le cristal ne forme pas une couche complète mais plutôt se développe sous forme d'îlots. La croissance en îlots est initiée suite aux fortes interactions entre adatome-adatome par comparaison à celles qui existent entre métal-adatome [28] (Fig. I-9b).

- **Mode de croissance 2D-3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)**

C'est une croissance mixte ; formation d'une couche complète suivie d'une croissance en îlots [29] (Fig. I-9c).

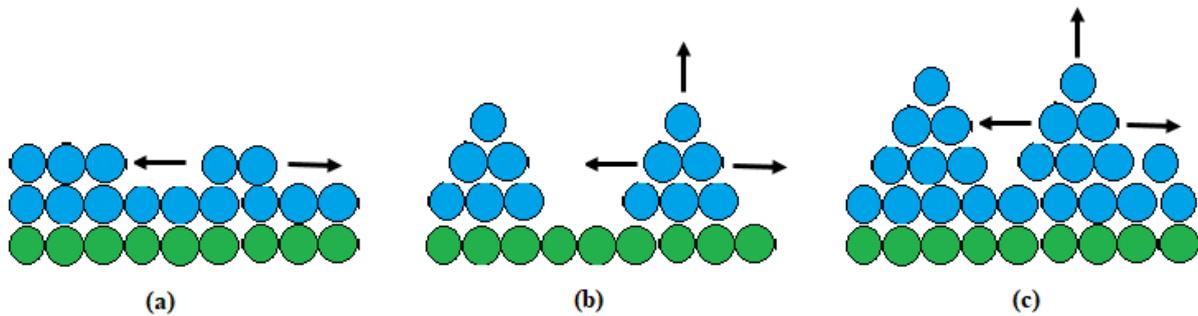


Figure I-9 : Mode de croissance de dépôt : (a) mécanisme 2D de Franck-Van der Merve (b) mécanisme 3D de Volmer-Weber (c) mécanisme 2D suivi par 3D de Stranski-Krastanov.

IV. Procédés d'élaboration des oxydes métalliques

La nature des oxydes métalliques, employés comme matériaux de revêtement des surfaces conductrices ou isolantes (substrat) peut être divisée en trois groupes selon le processus physique, chimique ou thermique d'élaboration.

IV.1. Procédés d'élaboration chimiques

Dans ce cas, l'élaboration des couches minces d'oxyde, est réalisée par réaction chimique entre la solution et le substrat. Le procédé chimique d'élaboration englobe à la fois des méthodes de dépôt en milieu gaz réactif (Chemical Vapor Deposition CVD) et d'autres en milieu liquide (sol-gel, spray pyrolyse..).

Bien que ces méthodes soient coûteuses, difficiles à produire et parfois dangereuses à appliquer, elles peuvent être employées pour différents types de substrats métalliques, inorganiques et même polymériques [30, 31].

IV.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le film mince d'oxyde est obtenu au moyen d'une réaction chimique entre les précurseurs volatils et la surface du matériau à revêtir. Lorsque les gaz précurseurs arrivent à la surface du substrat chauffé, la réaction chimique résultante forme une phase solide qui se dépose sur le substrat dont la température est élevée comprise entre 600 et 1400°C. Cette température est critique puisqu'elle peut entraîner la survenue de réactions parasites en engendrant une baisse d'efficacité faradique du système (Fig. I-10) [32].

Un des avantages de cette méthode est la possibilité d'obtenir de manière reproductible des dépôts d'oxydes de pureté très élevée avec un rendement maximal sur différents types de substrats. Cependant, les inconvénients majeurs de cette méthode sont la déformation du substrat sous l'effet du gradient thermique, la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé et les produits de réaction formés qui sont parfois dangereux.

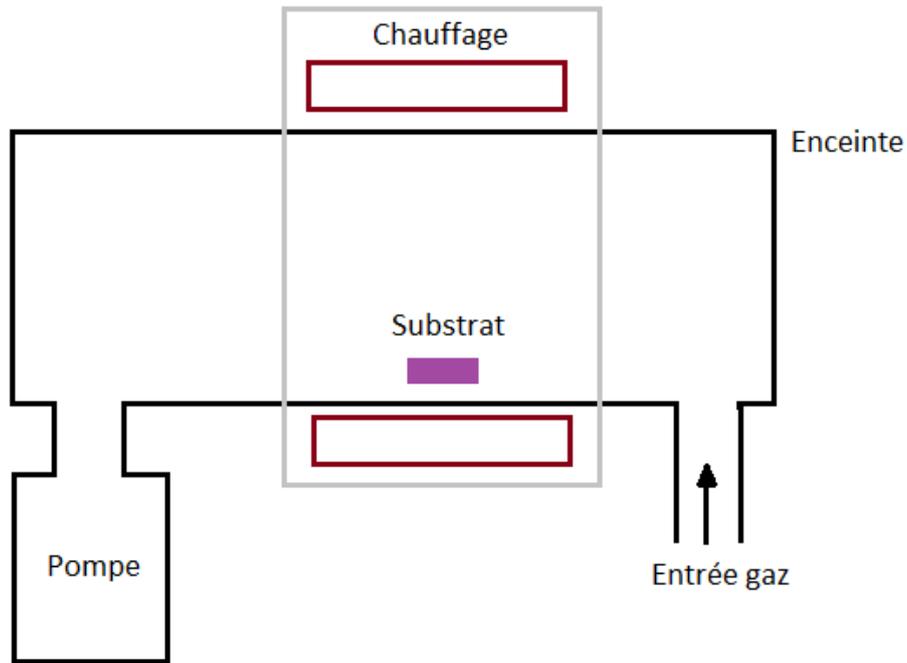


Figure I-10 : Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Réacteur à parois chaudes [33].

IV.1.2. Méthode sol-gel

Contrairement aux méthodes d'élaboration des oxydes à des températures élevées, la méthode sol-gel est considérée comme une technique de synthèse en chimie douce permettant l'élaboration des oxydes de dimension nanométrique à température modérée [34]. Ce procédé nécessite la formation d'une suspension stable « sol » d'espèces moléculaires ou de sels en solution. Ces sols vont subir, au cours de la gélification, différentes interactions « polycondensation », pour donner naissance à un réseau solide d'oxydes « gel » (Fig. I-11).

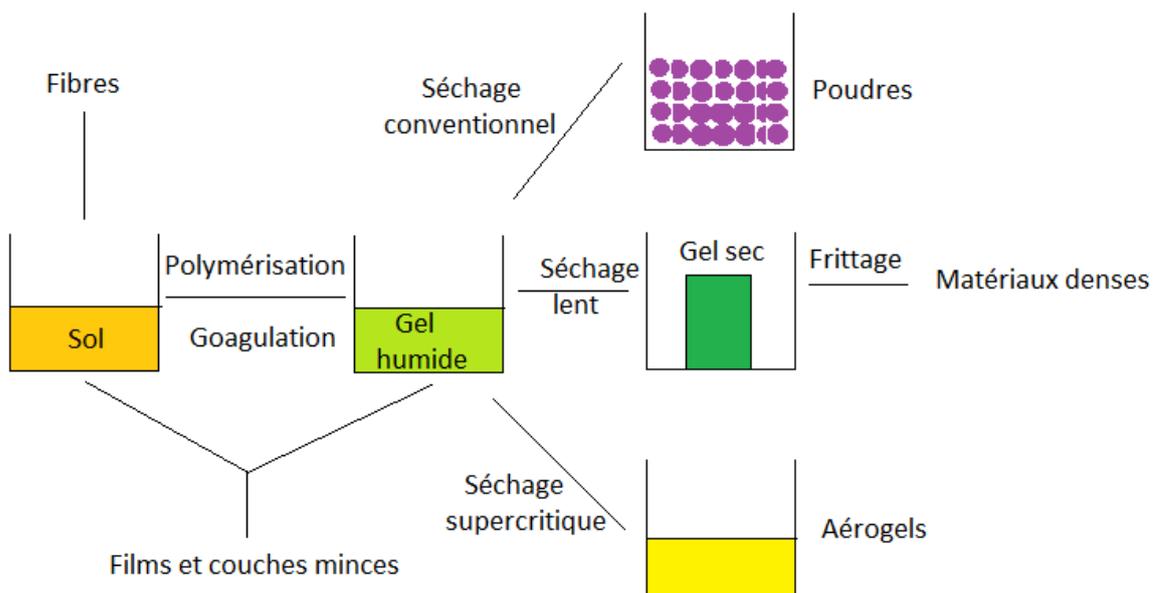


Figure I-11 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel [35].

IV.1.3. Spray d'aérosol ou spray pyrolyse

Dans cette technique de dépôt, des précurseurs liquides sont pulvérisés par processus d'atomisation et condensés par décomposition thermique sur un substrat maintenu à une température élevée. Les fines gouttelettes pulvérisées et déposées à la surface du substrat à chaud subissent une décomposition pyrolytique et forment des cristallites (Fig. I-12) [36].

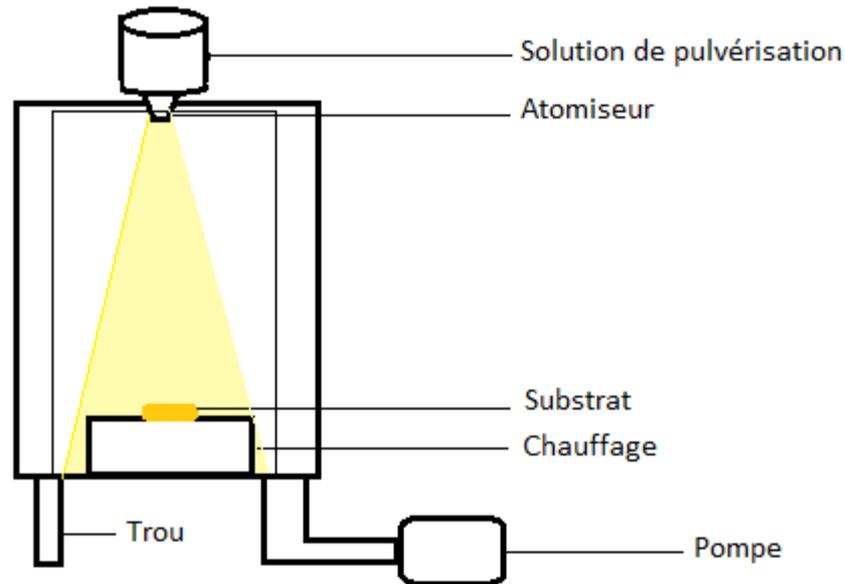


Figure I-12 : Schéma de spray pyrolyse pour la préparation des films minces d'oxydes.

IV.2. Les oxydes hydrothermiques

La formation d'oxyde de taille nanométrique inférieure à 100 nm se fait par synthèse hydrothermale en phase liquide en opérant à haute température. Le terme « hydrothermale » implique qu'une réaction chimique hétérogène a lieu en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur dans des conditions de pression supérieure à 1 atm et de température supérieure à la température ambiante [37].

Cette méthode implique d'abord une phase de nucléation des germes d'oxydes suivie par leur croissance et cristallisation. Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde peuvent être modifiées selon les conditions de synthèse (temps de déposition, température, type de précurseur et nature du solvant). Après rinçage et séchage, l'oxyde est de grande pureté et d'une forte cristallinité [38].

IV.3. Les oxydes électrochimiques

Les oxydes électrochimiques sont essentiellement les oxydes des métaux de transition élaborés par voie électrochimique en mode potentiostatique ou galvanostatique sur des substrats conducteurs. La nature et le mode de croissance des oxydes formés dépendent des conditions

opératoires (nature de la solution, pH, température, mode de déposition, nature des espèces présentes...).

En général, l'élaboration par voie électrochimique des oxydes à base des métaux de transition se fait principalement selon trois méthodes :

IV.3.1. L'oxydation directe de l'électrode métallique

Le métal M subit une oxydation directe et forme une couche d'oxydes qui se dépose à sa surface. Cette couche est considérée comme protectrice contre la corrosion.

La réaction totale simplifiée de l'oxydation directe du métal est donnée par l'équation I-10.



IV.3.2. L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous

Cette technique exige que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et que l'oxyde formé soit insoluble dans l'électrolyte.

La réaction générale de formation d'oxyde s'écrit comme indiquée dans l'équation I-11.



IV.3.3. L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH

Cette méthode repose sur l'augmentation locale de la valeur du pH au voisinage de l'électrode de travail (la cathode), suite à la génération des ions hydroxydes OH^- par réduction d'une espèce électroactive précurseur d'oxygène (NO_3^- , H_2O_2 , O_2) [39, 40].

En présence des cations métalliques dissous en solution et des ions OH^- produits par réduction, les espèces métalliques précipitent directement à la surface de l'électrode sous forme d'un film d'oxyde ou d'hydroxyde.

Le mécanisme réactionnel simplifié est décrit par les équations I-12, I-13 et I-14.



V. Les oxydes métalliques de titane et de manganèse

V.1. L'oxyde métallique de titane TiO_2

V.1.1. Généralités

Le titane est le septième élément existant en abondance dans la nature. C'est un métal dur, ductile, léger, biocompatible et solide à l'état ordinaire. Il appartient à la première série d'éléments de transition, de configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$.

Malgré l'ancienne découverte de titane dans l'oxyde de fer par le minéralogiste anglais Gregor en 1791 [41], son extraction n'était possible qu'en 1910 par le chimiste américain Hunter [42].

C'est aux années 1968 que la fabrication industrielle de titane a commencé [43], c'est pourquoi, il est considéré comme un matériau relativement nouveau.

Industriellement, le dioxyde de titane pur est obtenu par traitement chimique selon les procédés au sulfate ou au chlore [44]. C'est un solide blanc argenté brillant constitué des particules de tailles variables. Le dioxyde de titane TiO_2 existe à l'état naturel sous forme de rutil TiO_2 , ilménite ($FeO.TiO_2$), arizonite ($Fe_2Ti_3O_9$), perovskite ($CaTiO_3$) et sphène ($CaTiSiO_5$) [45] dont les plus gros gisements de minerai se trouvent en Afrique de Sud et en Australie.

V.1.2. Formes allotropiques

L'oxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallines : la brookite de structure orthorhombique, l'anatase et la rutil de structures quadratiques (tableau I-1) [46]. La forme rutil possède l'énergie libre la plus faible et est donc la plus stable thermodynamiquement. L'anatase n'est pas stable thermodynamiquement mais la transformation irréversible de l'anatase en rutil se fait à partir d'une calcination isotherme dans la marge de température comprise entre 400-1100°C [47]. Alors que, la brookite est la forme la plus rare et donc la moins étudiée.

Tableau I-1 : Propriétés des formes allotropiques de TiO_2 [48, 49].

Formes allotropiques	Rutil	Anatase	Brookite
Structure cristalline	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Point de fusion	1830 - 1855 °C (avec décomposition à 1860 °C)	Se transforme en rutil à partir de 915 °C	Se transforme en rutil à partir de 750 °C
Point d'ébullition	à partir de 2500 °C	à partir de 2500 °C	à partir de 2500 °C
Densité	4,13-4,24	3,8-3,9	4,13

V.1.3. Propriétés électrochimiques

Le titane se trouve sous plusieurs états d'oxydation 0, +II, +III et +VI. Ce dernier degré d'oxydation est le plus stable. Les différentes formes oxydées de titane sont les produits intermédiaires d'une série de réactions d'oxydoréduction successives. Les couples redox faisant intervenir le titane ainsi que, les réactions et les valeurs des potentiels standards sont représentés dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Réactions entre les différentes espèces du titane et potentiels d'électrode standards des couples redox correspondants.

Couple redox	Réactions d'oxydo-réduction	E° (V/ENH)
Ti ²⁺ /Ti _(s)	Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti _(s)	-1,63
TiO _(s) /Ti _(s)	TiO _(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻ = Ti _(s) + H ₂ O	-1,31
Ti ₂ O _{3(s)} /TiO _(s)	Ti ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = 2TiO _(s) + H ₂ O	-1,23
Ti ³⁺ /Ti _(s)	Ti ³⁺ + 3e ⁻ = Ti _(s)	-1,21
TiO ²⁺ /Ti ³⁺	TiO ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ = Ti ³⁺ + H ₂ O	+0,19
TiO ²⁺ /Ti _(s)	TiO ²⁺ + 2H ⁺ + 4e ⁻ = Ti _(s) + H ₂ O	-0,86
2TiO _{2(s)} /Ti ₂ O _{3(s)}	2TiO _{2(s)} + 2H ⁺ + 2e ⁻ = Ti ₂ O _{3(s)} + H ₂ O	-0,56

V.1.4. Résistance de titane à la corrosion

La tenue du titane à la corrosion est très satisfaisante en milieu biologique, toutefois la présence de fluorures en milieu acide diminue cette résistance [50]. Il possède également une grande résistance à la dégradation aux milieux oxydants et alcalins et se passive en milieu chloruré [51].

Le titane est résistant aux gaz : Cl₂, SO₂, NH₃, H₂S, N₂, H₂ et O₂ [52]. Mais, il reste affecté par les acides concentrés (HF, H₃PO₄ et H₂SO₄) [53, 54] et les solutions alcalines chaudes [55, 56].

C'est un métal très réactif ayant un caractère réducteur important, d'où son oxydation spontanée à l'air avec la formation d'une couche d'oxydes très adhérente à sa surface [57]. C'est le phénomène de passivation qui induit le déplacement du potentiel d'électrode du couple redox vers des valeurs plus positives [58, 59].

Il est à noter que, la bonne adhérence de la couche de passivation est liée à la forte affinité de titane pour l'oxygène [60, 61]. En effet, la force de liaison de TiO₂ au substrat Ti est d'environ 300 kcal.mol⁻¹ [62]. Cette valeur est extrêmement importante par comparaison à celle d'autres matériaux passivables [63].

Contrairement aux métaux nobles (Au, Pt...), la bonne tenue à la corrosion du titane ne provient pas de sa résistance à l'oxydation mais plutôt de la nature de sa couche de passivation qui est formée d'un mélange d'oxydes TiO₂, TiO et Ti₂O₃. Cette couche initialement amorphe subit la cristallisation et l'épaississement au cours du temps [64]. De plus, TiO₂ est un semi-conducteur

de type n et inerte chimiquement, ce qui va ralentir l'échange d'électrons entre le métal et l'électrolyte et donc d'assurer la bonne stabilité de la couche d'oxydes formée à sa surface [65].

Comme la plupart des métaux de transition (Fe, Cr ou Al), le titane est capable de se repassiver rapidement en cas de rainure à sa surface [66, 67].

Il faut également mentionner que, les alliages de titane ont des propriétés plus intéressantes que le titane seul [68]. Leur résistance à la corrosion est attribuée au film d'oxyde dont le degré de protection dépend de son épaisseur et de la constante de diffusion des ions métalliques [69].

V.1.5. Diagramme de Pourbaix de titane en milieu aqueux

D'après le diagramme E-pH de titane dans l'eau à 25°C [2] (Fig. I-13), le domaine de stabilité thermodynamique du métal est situé fortement au-dessous de celui de l'eau, reflétant son fort pouvoir réducteur. Pourtant, il possède une bonne résistance à la corrosion. Cette apparente contradiction s'explique par la formation à sa surface d'une couche passivante de quelques micromètres d'épaisseur, constituée majoritairement d'oxyde TiO_2 , qui recouvre le métal [70]. Cette couche est très stable sur un large domaine de pH et de température et permet d'isoler le métal de la solution agressive, assurant ainsi sa protection contre une altération plus profonde.

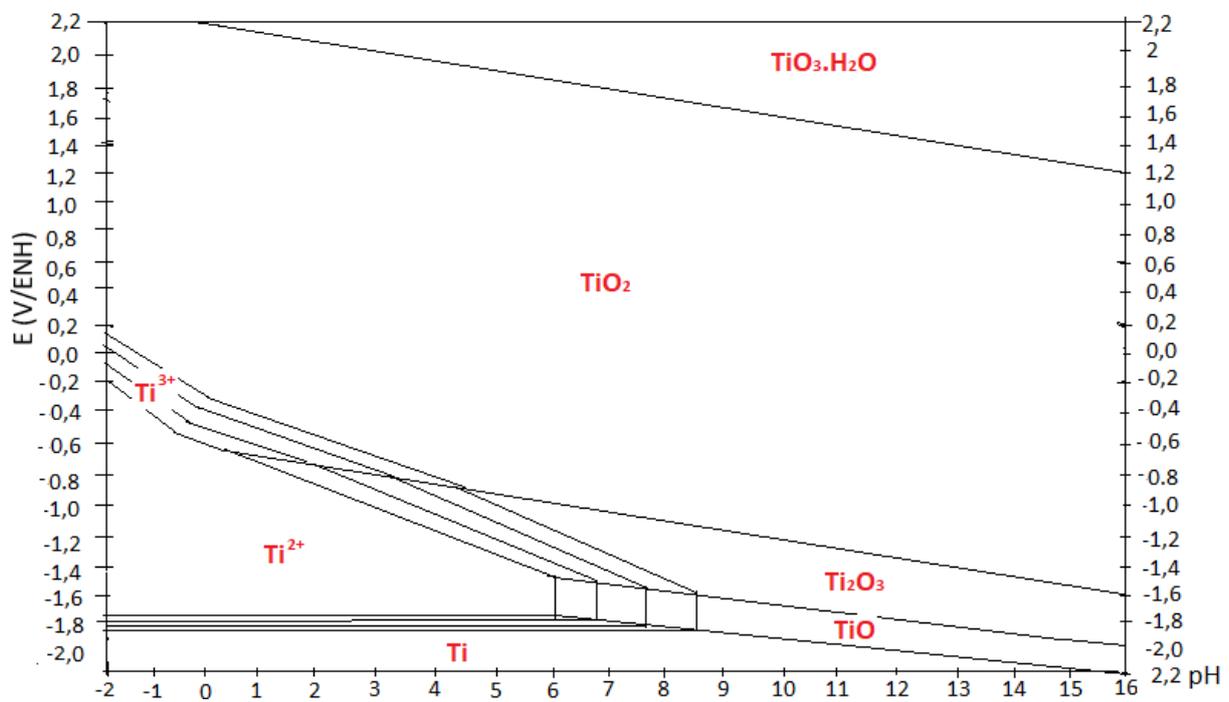


Figure I-13 : Diagramme de Pourbaix de titane en milieu aqueux à 25°C, pour de faibles concentrations ($< 10^{-6}M$) [2].

V.1.6. Elaboration du film d'oxyde métallique de titane TiO_2

Selon la littérature [71, 72], l'élaboration électrochimique d'un film d'oxyde de titane TiO_2 est réalisée en deux étapes successives : déposition sur le substrat, d'un film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$, à partir d'un sel précurseur de titane à base de sulfate TiOSO_4 [73, 74], suivie d'un traitement thermique à une température supérieure à 280°C pour obtenir l'oxyde de titane TiO_2 . Le sel précurseur de titane à base de chlore TiCl_4 est plutôt employé comme réactif précurseur dans les méthodes physiques d'élaboration de l'oxyde TiO_2 [75, 76].

Les propriétés du film d'oxyde de titane (TiO_2), dépendent de plusieurs facteurs, dont les deux températures critiques : à savoir la température du bain d'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane et la température de cristallisation de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en TiO_2 .

Ainsi, Karuppuchamy et al. [77] ont montré que, le refroidissement du bain électrolytique au cours d'électrodéposition est primordial afin d'obtenir des films de TiO_2 minces, homogènes et transparents. La transparence du film d'oxydes est perdue à hautes températures. Alors que Natarajan et al. [71] ont plutôt examiné la température de cristallisation de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en TiO_2 . Cette dernière a été fixée à partir d'une analyse thermique différentielle ATD couplée à la thermogravimétrie ATG (Fig. I-14).

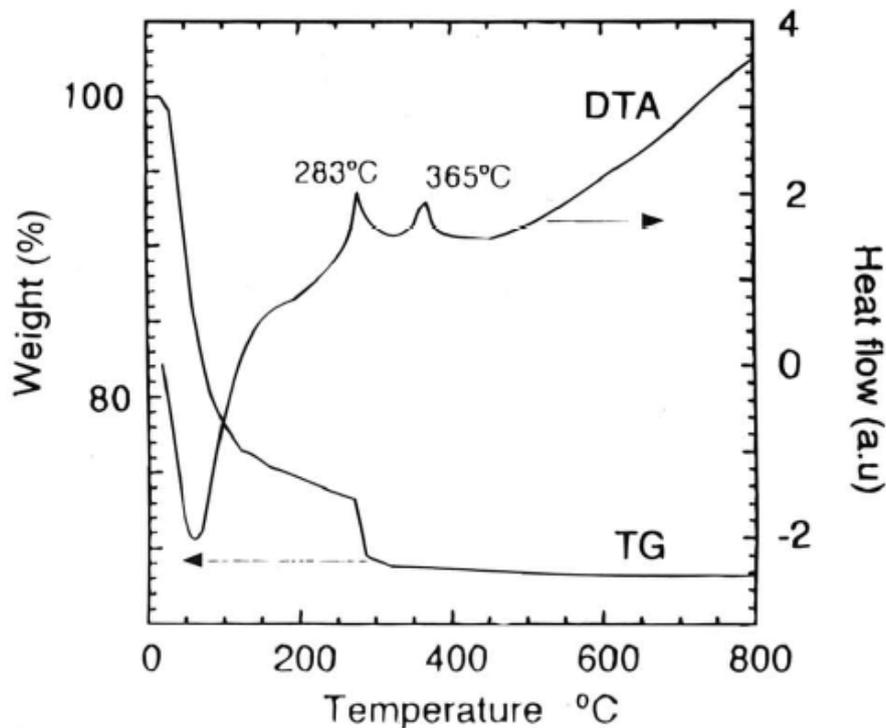
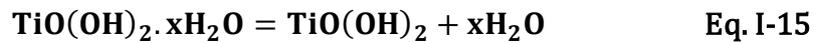


Figure I-14 : Analyse thermogravimétrique ATG et analyse thermique différentielle ATD du gel $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La température a été scannée à $5^\circ\text{C} / \text{min}$ [71].

La première perte de masse dans la courbe ATG est associée au pic endothermique au-dessous de 100 °C dans la courbe ATD. Elle correspond à l'élimination des molécules d'eau ($x\text{H}_2\text{O}$) absorbées par le gel $\text{TiO}(\text{OH})_2$ au cours d'électrolyse (Eq.I-15).



La seconde perte de masse relative au pic exothermique à 283°C est relative à la déshydratation de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en oxyde correspondant selon l'équation I-16 [71].



Le deuxième pic exothermique à 365°C est dû à la cristallisation de TiO_2 . Le film traité thermiquement à 300°C est amorphe alors qu'à partir de 400°C, il devient cristallin de structure anatase [71].

La composition chimique du bain d'électrodéposition d'un oxyhydroxyde métallique comme le $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ou de son oxyde métallique (TiO_2), est très complexe. Elle renferme des espèces électro-actives qui sont des précurseurs d'oxygène (NO_3^- , H_2O_2 , O_2), des précurseurs du métal, des complexants (qui assurent la stabilité des espèces électroactives) et enfin des stabilisants qui affectent la conductivité du bain, son pH et la solubilité des espèces présentes. Les propriétés du bain, comme son pH, la nature des anions existants ainsi que le temps de déposition influent également sur la qualité du film, particulièrement, son épaisseur et sa composition chimique [78].

Enfin, les substrats non oxydables, particulièrement, le substrat transparent en oxyde d'indium et d'étain est le plus employé pour déposer un film d'oxyde de titane et étudier exclusivement ses propriétés optiques et photoélectrochimiques [79, 80].

Cependant, pour les substrats oxydables comme l'acier et le cuivre, le traitement thermique permet l'obtention de l'oxyde TiO_2 mais malheureusement, favorise l'oxydation du métal et par conséquent l'apparition des produits de corrosion [81, 82]. C'est pourquoi, la synthèse est généralement limitée aux oxyhydroxydes au lieu de l'oxyde afin d'empêcher l'oxydation du substrat de base.

V.2. L'oxyde métallique de manganèse MnO_2

V.2.1. Généralités

Le manganèse est situé au milieu de la première série des métaux de transition dont les propriétés sont régies par la structure électronique de la couche 3d. C'est un élément assez stable et relativement abondant dans la croûte terrestre.

Il est extrait naturellement à partir de minerais d'oxyde ou d'oxyhydroxyde (pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite MnOOH , ...) ou de carbonate (rhodocrosite MnCO_3) ou encore

de silicate (rhodonite MnSiO_3 , braunite $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$) [83]. Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique.

Il existe plusieurs variétés d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse pouvant se différencier par leur composition chimique et également par leur structure cristalline. Le manganèse dans les oxydes se présente sous la forme de Mn(III), Mn(IV) ou Mn(II). Le dioxyde de manganèse MnO_2 est le composé oxydé de manganèse le plus abondant dans la nature et le plus important économiquement. Extrait du minerai pyrolusite, c'est un solide noir brillant à température ordinaire. Le réseau MnO_2 est de structure hexagonale compacte d'atomes d'oxygène qui cristallisent selon une structure rutile [84]. Il est caractérisé par sa bonne aptitude à la déformation [85], sa biocompatibilité [86] et surtout ses propriétés électrochimiques [87, 88] et magnétiques [89, 90] importantes.

L'oxyde MnO_2 se présente sous deux formes cristallines α et β , cette dernière quadratique de type rutile est la plus courante [91]. La décomposition thermique de MnO_2 donne d'autres types d'oxydes : Mn_2O_3 à 535°C , Mn_3O_4 à 930°C et MnO à 1080°C [91].

V.2.2. Propriétés électrochimiques

Le manganèse appartient à la première série d'éléments de transition, se trouvant dans la même période que le titane. Sa configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ lui offre la propriété de former des composés à valences multiples : il se trouve sous plusieurs états d'oxydation 0, +II, +III, +IV, +V, +VI et +VII. Le tableau I-3, illustre les réactions rédox qui existent entre les différentes espèces de Mn ainsi que les valeurs de E° correspondantes.

Tableau I-3 : Réactions entre les différentes espèces de manganèse et potentiels d'électrode standards des couples redox correspondants [92].

Couple redox	Réactions d'oxydo-réduction	E° (V\ENH)
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}_{(s)}$	-1,18
$\text{MnO}_4^-/\text{HMnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + e^- = \text{HMnO}_4^-$	+0,90
$\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{3+}$	$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{HMnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_{2(s)}$	$\text{HMnO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,3

V.2.3. Résistance du manganèse à la corrosion

Le manganèse est très réactif chimiquement, il s'oxyde facilement à l'air et dans les acides concentrés mais ne réagit pas avec l'eau [93]. Son oxydation est très lente à température ambiante. Mais, il est facilement oxydé en tétraoxyde de manganèse Mn_3O_4 par chauffage. Ajouté comme élément d'addition, le manganèse sert à améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des aciers [94, 95].

Le manganèse est capable d'établir des liaisons ioniques avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates grâce à son électronégativité relativement importante [96]. Les oxydes à base de manganèse sont en général peu stables et moins solubles que ses hydroxydes [97].

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et les acides. Sa grande réactivité est due à son pouvoir oxydant puissant même vis-à-vis de certains acides [98].

Les revêtements de manganèse s'oxydent facilement lorsqu'ils sont exposés à l'air, en formant un film d'oxyde noir à la surface [99]. Ainsi, en raison de leur forte réactivité chimique et par conséquent leur durée de vie limitée [100], l'application des dépôts électrolytiques de manganèse pur est moins fréquente au profit de son utilisation en tant que, matériau d'addition à propriétés intéressantes [101, 102].

Contrairement au titane, le manganèse n'est pas protégé par une couche d'oxydes compte tenu de sa faible réactivité à température ordinaire. Cependant, sa combinaison avec l'oxygène augmente par chauffage et entraîne la formation d'une couche d'oxydes [91].

V.2.4. Diagramme de Pourbaix de manganèse en milieu aqueux

Le manganèse est distingué par sa chimie complexe de sorte que, même une faible variation du potentiel et/ou du pH peut provoquer la formation d'un composé plutôt qu'un autre. En effet, le manganèse possède une variété d'oxydes et d'hydroxydes de degrés d'oxydation divers dont leur stabilité dépend étroitement du pH [103] (Fig. I-15). D'où l'importance de bien étudier les conditions expérimentales pour l'obtention d'un composé spécifique.

Dans des conditions de potentiel redox élevé, Mn (IV) est l'espèce la plus stable thermodynamiquement et la plus prédominante. D'autres composés tels que, Mn_2O_3 et Mn_3O_4 peuvent également être formés à potentiels inférieurs, à condition que, le pH soit élevé (Figure I-15).

Le diagramme de Pourbaix permet de distinguer 3 domaines (Fig. I-15) à savoir :

-Le domaine de corrosion : caractérisé par la dissolution du manganèse en ions manganoux Mn^{2+} , $MnOH^+$ et $Mn[HCO_3]_2$ et manganites $HMnO_2^-$.

-Le domaine de passivation : c'est le domaine d'existence de différents oxydes et hydroxydes de manganèse MnO_2 , Mn_2O_3 , $Mn(OH)_2$ et Mn_3O_4 .

-Le domaine d'immunité de prédominance de Mn à l'état métallique.

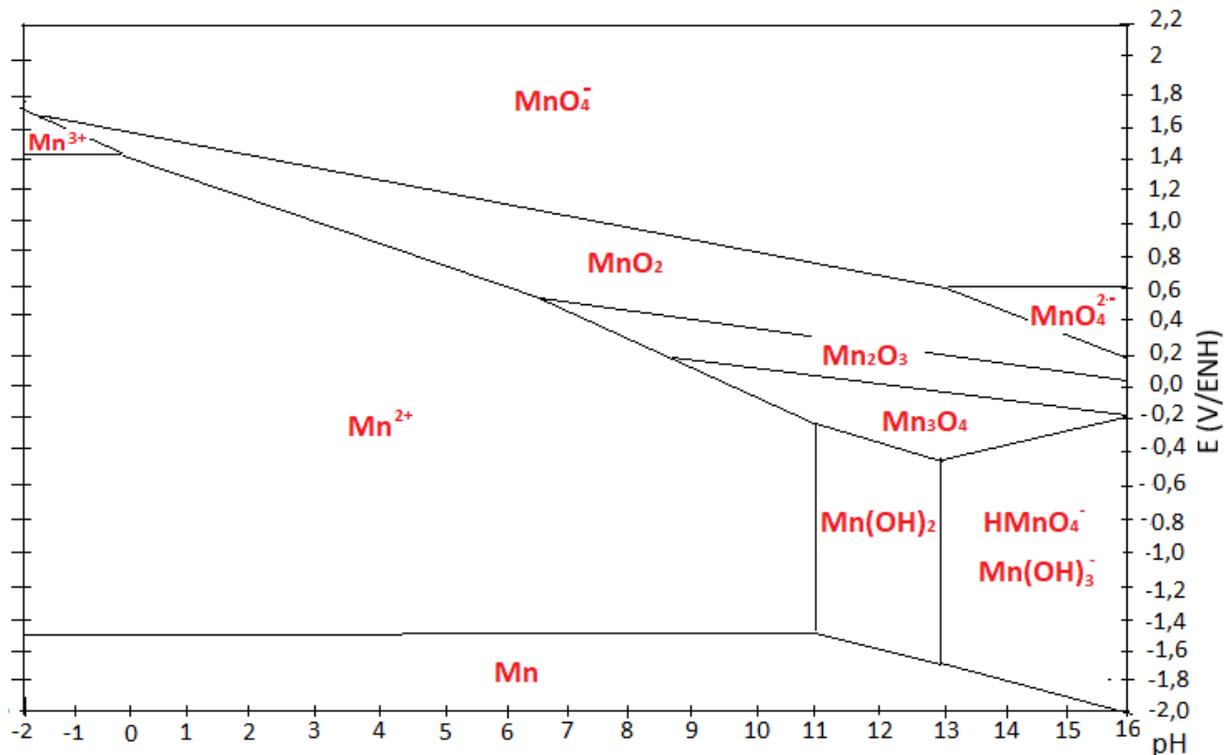


Figure I-15 : Diagramme de Pourbaix de système Mn-H₂O en milieu aqueux à $\theta=25^\circ C$, pour de faibles concentrations ($< \text{à } 10^{-6} M$) [103].

V.2.5. Elaboration du film d'oxyde métallique de manganèse MnO_2

Les méthodes d'élaboration du film MnO_2 sont diverses. La plus commune est la méthode de coprécipitation chimique [104, 105] faisant intervenir un précurseur de Mn^{4+} dissous. Cependant, vu l'instabilité de ce précurseur, cette méthode est rarement employée au profit de la déposition électrochimique qui présente un moyen efficace pour préparer des nanostructures MnO_2 [106, 107]. Il y a deux approches pour la déposition électrochimique de MnO_2 , à savoir l'oxydation anodique [108, 109] et la réduction cathodique [110, 111]. Le précurseur cationique Mn^{2+} est couramment utilisé dans l'oxydation anodique [112, 113] alors que le précurseur anionique MnO_4^- (Mn^{7+}) est utilisé plutôt dans la réduction cathodique [114, 115].

Il faut mentionner que contrairement à la déposition anodique, la réduction cathodique empêche l'oxydation du substrat métallique [116, 117] et offre plus de polyvalence sur sa nature [118, 119].

Pour la réduction cathodique, les propriétés de MnO_2 varient même en fonction du mode de déposition galvanostatique ou potentiostatique choisi. Gomaa et al. [120] ont trouvé une

différence en termes de : -morphologie, -surface active, -énergie de bande et -propriétés électrochimiques entre les oxydes MnO_2 déposés par différents modes. Le mode galvanostatique permet de déposer MnO_2 sous forme de petites cristallites de structure stratifiée avec moins de nanofeuilles compactes, une plus grande surface active et une bande interdite plus large par comparaison au mode potentiostatique.

C'est pour cette raison que la chronopotentiométrie est la méthode d'électrodéposition la plus évoquée dans la bibliographie [121, 122]. Le paramètre courant imposé I_{imp} permet soit d'accélérer, soit de ralentir le processus d'électrodéposition [123].

Contrairement à la chronoampérométrie, qui est un procédé de dépôt utilisant une tension constante, la chronopotentiométrie permet d'établir une sélectivité morphologique [115].

V.2.6. Facteurs influençant les propriétés du film MnO_2

Plusieurs facteurs influencent les propriétés physico-chimiques du film de MnO_2 . Les plus intéressantes sont les suivantes :

V.2.6.1. Influence de la nature de précurseur

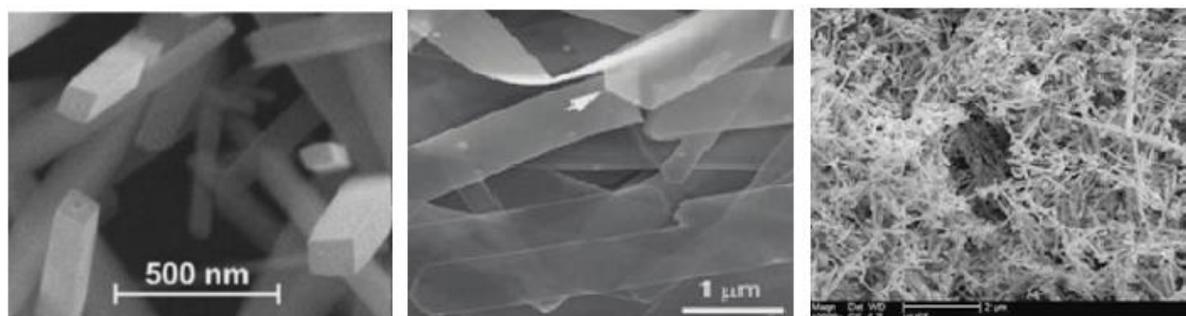
La diversité morphologique de l'oxyde MnO_2 sous forme de nanoflakes [109, 124], nanotiges [111, 125], nanofils [126, 127], nanopétales [128] et nanofeuilles [129, 130] dépend fortement de la nature de précurseur métallique choisi.

Les bains électrolytiques à base de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et de chlorure de manganèse MnCl_2 peuvent être utilisés comme précurseurs de Mn^{2+} dans les dépôts anodiques. Toutefois, les plus utilisés restent ceux à base de sulfate de manganèse MnSO_4 et d'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, car ils offrent différents types de morphologies bien que l'électrodéposition est réalisée dans les mêmes conditions. Ainsi, en présence de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, la morphologie est sous forme des nano-tiges interconnectées mais non continues [109,131, 132]. Alors qu'en présence de MnSO_4 , la structure renferme des nano-tiges continues et homogènes [133, 134].

Par rapport à d'autres procédés contenant des sels de manganèse, tels que les chlorures, nitrites, carbonates et sulfates, la préparation de nanostructures de MnO_2 par la procédure permanganate est facile à contrôler et permet d'obtenir des oxydes de différentes tailles, formes et fonctionnalités. La voie cinétique de réduction de Mn^{7+} en Mn^{4+} dépend du potentiel d'électrode, du pH, de la concentration en MnO_4^- et d'autres espèces en solution.

En fait, le permanganate de potassium KMnO_4 est généralement le seul précurseur de Mn^{7+} pour la déposition cathodique. Il est largement utilisé pour synthétiser une variété de nanomatériaux à base d'oxyde de manganèse [135, 136]. Luo et al. ont réussi à préparer des nanotubes $\alpha\text{-MnO}_2$ par voie hydrothermale en utilisant KMnO_4 et HCl à une température de

140 °C [137], alors que Cao et al. ont fabriqué des nano-sphères, nano-cubes, nano-ellipsoïdes et nano-haltères Mn_2O_3 en présence de $MnCO_3$ et $KMnO_4$ [138]. Tandis que des nano-creux de Mn_3O_4 ont été élaborés par Liu et al. en utilisant $KMnO_4$ en présence du polyéthylène glycol sous conditions hydrothermales [139] (Fig. I-16).



(a) (b)

(c)

Figure I-16 : Images au MEB de (a) nano-tubes d' α - MnO_2 préparées par voie hydrothermale utilisant du $KMnO_4$ et du HCl à 140 ° C [137] (b) Mn_2O_3 préparées en suivant les procédés $MnCO_3$ et $KMnO_4$ [138] (c) nano-creux de Mn_3O_4 préparés, en utilisant une voie assistée par matrice de polyéthylène glycol dans des conditions hydrothermales [139].

V.2.6.2. Influence du potentiel et du courant imposés

Au cours de la déposition cathodique, l'augmentation du potentiel imposé favorise la distribution uniforme des ions manganèse à la surface de substrat. À potentiel cathodique relativement faible, l'oxyde de manganèse possède une structure en forme de grappes [115]. Dès que le potentiel commence à augmenter, cette morphologie change en structure lamellaire [140]. Alors qu'une structure plus homogène et plate est obtenue pour une augmentation supplémentaire en potentiel. La diversité de ces structures et leur dépendance au potentiel cathodique sont attribuées aux différents mécanismes ayant lieu à des valeurs de potentiel bien déterminées.

La déposition en mode potentiostatique permet d'avoir une structure plus compacte qu'en mode galvanostatique [115]. Comme le potentiel imposé est constant tout au long du processus de dépôt, la vitesse de déposition est maintenue stable. En revanche, le potentiel varie en mode galvanostatique afin de maintenir un courant constant. La structure formée est donc moins compacte et la surface active est plus élevée [120].

Pendant la déposition galvanostatique de l'oxyde de manganèse, la structure devient plus uniforme avec l'augmentation de la densité de courant [141, 142]. Quand la densité de courant dépasse la valeur optimale pour déposer Mn^{4+} , une structure en grappes constituée de Mn^{6+} soluble et / ou Mn^{7+} peut se former. En fait, le taux de nucléation est directement lié à la densité

de courant. Une valeur inférieure produit un taux de nucléation faible et donc une morphologie particulière [143]. Alors qu'une densité de courant élevée peut conduire à un taux de nucléation et de croissance plus élevé et donc un revêtement plus uniforme [115].

V.2.6.3. Effet du pH du bain électrolytique

Le pH de déposition influe directement la nature et les propriétés des films formés. Ce paramètre doit être bien choisi afin de déposer une espèce plutôt qu'une autre. Au cours de la déposition de l'oxyde MnO_2 , le pH du bain électrolytique à base de permanganate doit être maintenu neutre afin de favoriser la réduction de Mn^{7+} en Mn^{4+} [103].

Wenchao Yu a évalué l'influence du pH de la solution électrolytique sur la qualité des films MnO_2 , l'électrodéposition a été réalisée respectivement dans des électrolytes neutres et acides, en utilisant la technique de voltamétrie cyclique. Les résultats montrent qu'à pH neutre, le film MnO_2 est plus stable et adhérent [144].

VI. Co-déposition du composite d'oxydes métalliques $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$

VI.1. Domaines d'application du composite, techniques d'élaboration et propriétés

L'élaboration du composite métallique $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ a fait l'objet de nombreuses publications, vu son large éventail d'applications. Ainsi, le composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ a été utilisé en tant que :

- Électrode de travail dans les cellules solaires sensibilisées par colorant. Guo et al. [145] ont montré qu'un composite tridimensionnel complexe à base des nanosphères/nanofeuilles $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ fournit de bonnes performances pour des applications de conversion d'énergie. Alors que, le dépôt à base de nanotubes/ sphères $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ préparé par bain chimique, est doué pour le stockage d'énergie [146].
- Électrode à effet photoélectrochimique permettant la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique. Une couche épaisse comprenant des particules de TiO_2 et de MnO_2 a été préparée par la méthode de dépôt par aérosol. L'électrode à condensateur photoélectrochimique confectionnée permet à la fois la conversion photoélectrique et le stockage d'énergie [147].
- Matériaux ayant une forte absorption dans les régions UV et visible. Xue et al. [148], ont signalé que, le composite mésoporeux $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ synthétisé par la méthode "sol-gel" possède d'excellentes propriétés d'absorption dans la région de la lumière visible.
- Matériaux d'électrodes pour la réalisation de supercondensateurs à base d'oxydes.

L'électrodéposition anodique couplée à la méthode hydrothermale est la plus adaptée pour la réalisation des électrodes composites à structure cœur-coquille $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$. Des études [149, 150] ont montré que, cette structure unique confère une grande zone interfaciale entre

l'électrode et l'électrolyte pour le transport de charge, ainsi qu'un chemin de diffusion raccourci pour l'intercalation / dés-intercalation d'espèces actives au cours des réactions de charge et de décharge électrochimiques.

- Photocatalyseur pour la dégradation des polluants. L'efficacité photocatalytique est attribuée aux propriétés physiques des oxydes dans les réactions de photocatalyse, à savoir : le diamètre des particules, la taille des cristallites, la structure cristallographique, les propriétés électroniques, la composition chimique ainsi que les capacités d'adsorption [151]. Ding et al. [152] ont montré que des nanoparticules $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ synthétisées par voie hydrothermale à basses température et pression présentent une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation des colorants. De même, Martínez et al. [153] ont établi des réseaux de nanotubes $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ orientés verticalement et auto-organisés par oxydation anodique d'alliages Ti – Mn dans un électrolyte à base d'éthylène glycol. Le composite élaboré présente des propriétés optiques et photocatalytiques améliorées vis-à-vis de la dégradation du toluène. En outre, la poudre $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ préparée par Pendelyuk et al., par précipitation à partir de solutions aqueuses $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et de TiCl_4 possède une bonne capacité de sorption vis-à-vis du strontium et de l'uranium [154].
- Couches minces pour la fonctionnalisation de surfaces métalliques en vue d'améliorer et/ou d'apporter des propriétés et fonctions nouvelles. Zhitomirsky et al. [155] ont indiqué que, le film $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ formé sur l'acier inoxydable par dépôt électrophorétique à partir d'un bain contenant des particules TiO_2 et MnO_2 présente des propriétés fonctionnelles avancées.
- Revêtement anticorrosion ; une des propriétés intéressantes des oxydes $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ qui n'a pas été abordée proprement dans la littérature, est leur résistance à la corrosion. En général, les oxydes mixtes des métaux de transition possèdent une bonne stabilité électrochimique et donc une résistance élevée à la corrosion qui leur procure une durabilité accrue au cours du temps [156]. Mraz et Krýsa [157] ont noté que la stabilité électrochimique des oxydes métalliques leur confère d'être utilisés pour des applications anticorrosion. Tshephe et al. ont confirmé la stabilité électrochimique et la bonne tenue à la corrosion des composites $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ en milieu Na_2SO_4 à l'aide de techniques de mesure de potentiel en circuit ouvert et de polarisation potentiodynamique [158].

En fait, les couches d'oxydes suffisamment minces, employées comme revêtement protecteur des métaux possèdent un certain degré de liberté à l'opposition d'autres types de revêtements (alliage, polymère,...). En effet, ces couches possèdent un comportement semblable aux liquides et peuvent se déformer, comblant ainsi les fissures et les vides au fur et à mesure de

leur formation. Cette propriété de superplasticité n'a pas été convenablement rapportée dans la littérature, malgré l'importance de l'auto-cicatrisation des couches d'oxyde en cas de déformation [159].

En dépit de la diversité des méthodes de synthèse de matériaux composites à bases d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ (sol-gel, microémulsion, pyrolyse laser, méthodes solvothermales, anodisation, électrodéposition,...) ainsi que, leurs morphologies variables (nanoparticules, nanotubes, couches mésoporeuses...), l'élaboration du composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, uniquement par électrodéposition, n'a pas encore été réalisée, malgré la simplicité de la méthode.

VI.2. Processus de co-déposition du composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$

Au cours de l'élaboration du composite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, l'oxyde de titane se dépose en premier temps sur le substrat et construit ainsi le « revêtement de cœur ». Seul, il constitue un matériau à fonctions multiples (inertie chimique et biologique, stabilité électrochimique, coût économique peu onéreux, caractère non toxique, propriétés semi-conductrices et mécaniques exceptionnelles, fort pouvoir oxydant). Cependant, l'incorporation d'autres nanoparticules [160-163], telles que CuO , SiO_2 , ZrO_2 et ZnO , en tant que renfort pour le revêtement de cœur, permet d'améliorer ou d'apporter des propriétés nouvelles au matériau.

Le dopage par MnO_2 des films TiO_2 reste très répandu pour la conception de revêtements composites de meilleures performances optiques [153, 164] et électrochimiques [165]. L'incorporation de MnO_2 dans les films de base TiO_2 crée des sites supplémentaires pour adsorber plus d'ions, ce qui conduit à une activité plus importante par rapport au TiO_2 seul. Les performances électrochimiques du MnO_2 sont attribuées à son aptitude à la déformation et sa dimension nanométrique qui lui procurent une bonne dispersion sur le film de base de TiO_2 . Du fait que le MnO_2 est fortement dispersé à la surface du TiO_2 , les ions Mn^{4+} peuvent occuper les sites vacants à la surface du TiO_2 ; alors que les anions oxygène restent piégés au sommet des sites occupés.

Pour doper l'oxyde MnO_2 dans le revêtement de base TiO_2 , plusieurs techniques ont été utilisées (parag. VI) dont la plus employée est l'électrodéposition en utilisant le précurseur KMnO_4 comme source de manganèse.

VII. Influence du polyéthylène glycol (PEG) et de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement métallique

La modification de la composition du bain d'électrodéposition, par ajout d'additifs ou par changement de la nature de solvant présente parfois une nécessité afin d'améliorer les propriétés morphologiques et structurales du revêtement élaboré ainsi que ses performances

anticorrosives. Nous allons dans la suite, présenter un aperçu sur l'effet de l'addition du polyéthylène glycol (PEG) dans le bain de déposition ou du changement du solvant sur les qualités d'un revêtement métallique.

VII.1. Influence de l'additif PEG

VII.1.1. Quelques généralités sur le PEG

VII.1.1.1. Structure chimique du PEG

Le polyéthylène glycol PEG appartient à la famille des polymères polyéthers linéaires de faible masse molaire (inférieure à 20 000 g.mol⁻¹) dont la formule chimique est donnée par fig. I-17. Cette macromolécule est synthétisée par polymérisation (anionique ou cationique) ou par ouverture de cycle à partir de monomères d'éthylène glycol.

Le PEG est un polymère semi-cristallin et biocompatible à propriétés hydrosolubles et liposolubles, utilisé souvent comme épaississant et gélifiant. En outre, les chaînes polyéthylènes ont une habilité à coordonner les cations métalliques [166, 167].

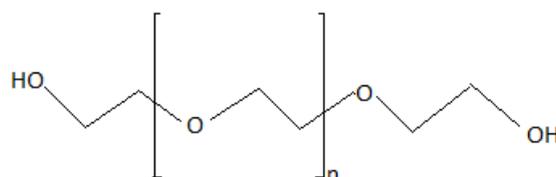


Figure I-17 : Formule chimique du polyéthylène glycol.

VII.1.1.2. Solubilité

Vu sa grande solubilité dans l'eau, le PEG peut être considéré comme un co-solvant de l'eau qui fait baisser la polarité de la solution, permettant ainsi une meilleure solubilité des réactifs [168].

Le PEG peut dissoudre des sels inorganiques divers par complexation, mais insoluble dans les hydrocarbures. Sa solubilité varie en fonction de trois facteurs : température, concentration et masse molaire du PEG en solution [169]. Une solubilité maximale de PEG est assurée à température ambiante et elle diminue dans les solutions chaudes [166]. De plus, une concentration élevée de PEG favorise les interactions entre chaînes alors qu'une masse molaire élevée diminue le nombre de groupements hydroxyles favorables à la solubilité [170].

VII.1.1.3. Stabilité chimique

Le PEG est stable aux acides, aux bases, à la chaleur, au dioxygène, au peroxyde d'hydrogène, aux oxydants et aux réducteurs bien qu'une oxydation de l'hydroxyle terminal soit possible dans certains systèmes comme H₂O₂.

VII.1.1.4. Cristallinité

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité augmente avec la masse molaire [171]. De même, les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité augmentent pour des masses molaires croissantes.

VII.1.1.5. Structure cristalline

Le polyéthylène glycol cristallise sous forme de sphérolites de quelques μm à plusieurs cm de rayon, accolées les unes aux autres en formant éventuellement des multi-couches de structures lamellaires [172, 173].

VII.1.2. Contribution du PEG dans les propriétés des revêtements et mécanisme d'action

Le PEG est à la fois un inhibiteur de corrosion [174,175] et un réducteur de taille [176, 177] ; les particules des films déposés en présence de PEG sont plus fines par comparaison avec celles obtenues avec des solvants méthanol/eau ou éthanol/eau car les polyalcools agissent comme des solvants et des agents réducteurs en même temps [178].

La concentration et la masse moléculaire du PEG affecte directement la forme des particules produites. Ainsi une faible ou très forte concentration peut donner lieu à des nanoparticules dispersées alors qu'une concentration modérée donne lieu à une forme structurale type nano-aiguilles [179].

La taille des particules et l'épaisseur du film constituent deux facteurs importants dans la protection des substrats métalliques contre la corrosion. Une faible taille des particules et un minimum d'épaisseur augmentent la résistance à la corrosion.

Kelly et al. ont étudié l'effet de PEG sur la déposition du cuivre en milieu chloruré. Ils ont montré que l'addition de PEG à une solution de Cu^{2+} modifie le mécanisme d'électrodéposition du cuivre, cet effet est associé à la forte adsorption du PEG qui interagit synergiquement avec les ions Cl^- et Cu^+ pour former un film passif à propriétés inhibitrices [180]. C'est dans ce contexte que Hung et al. [181] ont étudié le comportement électrochimique du PEG dans le processus d'électrodéposition du cuivre. Ils ont montré que le PEG piège les cations Cu^+ à la surface pour former un film inhibiteur adsorbé ; alors que les ions Cl^- contribuent à l'amélioration et à la stabilité du film.

Deux modèles relatifs à l'adsorption de PEG ont été proposés par Kelly et al. Le premier suppose que le PEG s'adsorbe comme une monocouche de molécules en forme de bâtonnets à la surface de substrat. Alors que, le deuxième suggère que, le PEG s'adsorbe en tant que sphères

(Fig. I-18). Quel que soit le modèle d'adsorption de PEG, la stabilité de la couche adsorbée est affectée dans un électrolyte pauvre en ions chlorures [180].

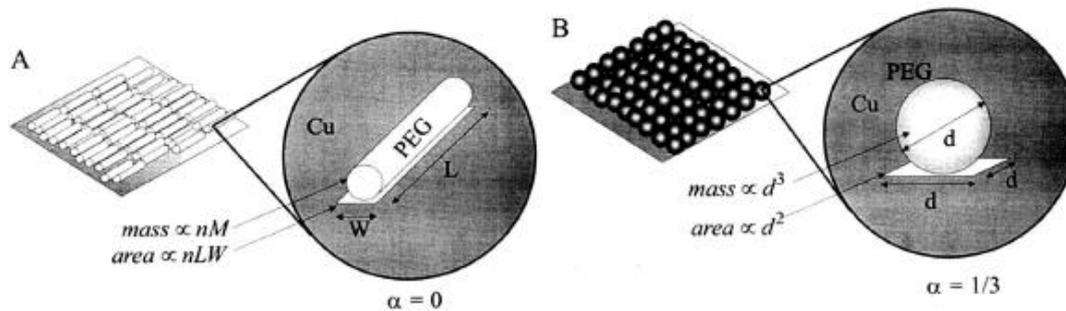


Figure I-18 : Modèle d'adsorption des molécules PEG (A) en forme de tige (B) en forme sphérique [180].

Ballesteros et al. [182] ont révélé l'importance du PEG à produire des revêtements à base de Zn à aspects homogènes, lisses et compacts. La présence d'additifs polyéthoxylés dans le bain électrolytique modifie le processus de nucléation et détermine également les propriétés finales du dépôt comme la morphologie et le taux de corrosion.

L'effet de PEG₂₀₀₀₀ est associé à sa forte adsorption à la surface d'électrode car il n'y a pas de preuve d'une modification des propriétés chimiques de bain d'électrodéposition en présence de PEG₂₀₀₀₀. C'est dans ce cadre que Bahena et al. [183] ont vérifié qu'en présence des ions Cl⁻, le PEG subit un processus d'adsorption-désorption sur la surface d'une électrode en Pt en fonction du potentiel appliqué.

Outre sa modification de la morphologie, la couche du PEG adsorbée assure la protection contre la corrosion par piqûre de l'acier au carbone en milieu acide [184] en amenant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Sorkhabi et al. [184] ont montré également que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente pour une masse molaire moyenne et une concentration élevées du PEG.

VII.2. Effet de la nature du solvant sur les propriétés d'un revêtement

Bien que l'électrodéposition en milieu aqueux soit largement adaptée pour obtenir des dépôts métalliques, il existe des cas où l'utilisation des solutions non aqueuses offre plus d'avantages par rapport aux bains traditionnels ou représente même le seul moyen d'électrodéposition des métaux [185].

L'électrodéposition à partir des solutions non aqueuses a été le sujet de plusieurs travaux au cours de ces dernières années [186, 187]. Les solutions aqueuses conventionnelles ne peuvent pas être toujours utilisées comme électrolytes en raison de la libération intense d'hydrogène au cours d'électrolyse [188, 189] et de la fenêtre électrochimique parfois étroite [190, 191]. En fait,

au cours de la déposition en solution aqueuse, les processus de réduction des ions métalliques dépendent fortement du pH de la solution. L'application d'un potentiel élevé génère donc de nombreuses bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode, ce qui rend le revêtement inégal. De plus, l'alcalinisation de la solution à proximité de la cathode peut conduire à la formation de précipités d'hydroxydes métalliques qui provoquent la détérioration du revêtement lors de leur incorporation [186]. Un moyen possible de se débarrasser de ces problèmes est de procéder à une électrodéposition à partir de solutions non aqueuses. Un avantage majeur est la possibilité d'électrodeposer des revêtements à des valeurs de potentiels très cathodiques sans avoir un risque de dégagement vigoureux d'hydrogène.

La sélection de solvant adéquat est la tâche la plus difficile au cours de la constitution du bain d'électrodéposition. La nature de solvant affecte directement le pH, la solubilité, l'équilibre des espèces et la cinétique des réactions. Cependant, les travaux utilisant les solvants non aqueux se sont concentrés sur la qualité du dépôt plutôt que sur le mécanisme de sa formation.

Simka et al. [185] ont examiné profondément l'électrodéposition de plusieurs métaux (aluminium, zinc, argent, palladium, tantale, zirconium, gadolinium, plutonium, nickel, cobalt et autres alliages) à partir des solutions non aqueuses (solvants organiques conventionnels, liquides ioniques et sels fondus). L'attention s'est portée principalement sur l'effet de solvant non aqueux sur le changement de la morphologie des dépôts et sur l'amélioration de leur adhésion à la surface du substrat. Une étude de l'électrodéposition de Ni à partir de diverses solutions alcooliques (méthanol, éthanol, éthylène glycol, glycérol, 1,2-propanediol et 1,3-propanediol) a été réalisée par Neuróh et al. [186]. L'effet de chaque électrolyte employé sur la morphologie de surface, la structure cristalline, la texture ainsi que les propriétés magnétiques des dépôts a été bien étudié.

Clavel et al. [192] ont également employé des solutions non-aqueuses au cours de la déposition par voie sol-gel des oxydes métalliques. Les résultats montrent qu'un électrolyte non aqueux permet le contrôle de la composition et l'homogénéité des films oxydes avec une meilleure reproductibilité.

VIII. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons d'une part, décrit les divers procédés d'élaboration des oxydes métalliques, principalement : TiO_2 , MnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, leurs domaines d'applications, leurs mécanismes de formation, leurs propriétés et les facteurs influençant, particulièrement: la nature du milieu (composition, pH, nature du précurseur), la

température et la méthode d'électrodéposition. D'autre part, nous avons montré, l'effet de l'addition du polyéthylène glycol ou de changement de la nature du solvant, sur les propriétés des électro dépôts métalliques.

A la lumière de cette étude bibliographique, il s'avère que l'élaboration électrochimique de l'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur des substrats conducteurs ou transparents n'est qu'une phase intermédiaire pour former l'oxyde correspondant TiO_2 par traitement thermique [72, 193, 194]. De ce fait, aucune étude n'a été rapportée dans la littérature concernant les propriétés du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ particulièrement leurs pouvoirs anticorrosifs, quand ils sont élaborés sur des substrats oxydables comme le cuivre.

C'est dans ce cadre qu'entre les objectifs de cette thèse, qui sont principalement :

- 1- L'optimisation des conditions d'élaboration des films : $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, sur un substrat métallique oxydable qui est le cuivre pur.
- 2- L'étude des propriétés physico-chimiques des films élaborés et du comportement à la corrosion des différents systèmes formés $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2$, Cu/MnO_2 et $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.
- 3- L'étude de l'influence du polyéthylène glycol ou du changement de la nature du solvant, sur les propriétés des films élaborés sur le cuivre.

IX. Références bibliographiques du chapitre I

- [1] ISO, 2015. Corrosion des métaux et alliages -- Termes principaux et définitions. NF EN ISO 8044, 24p.
- [2] M. POURBAIX. Atlas des équilibres électrochimiques. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [3] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, Suisse, PPUR presses polytechniques, 2004, 775p.
- [4] W. D. Bjorndahl and K. Nobe, Corrosion, 1984, 40, 82–87.
- [5] G. Bianchi and P. Longhi, Corrosion science, 1973, 13, 853–864.
- [6] J. Y. Yao, L. Yan, G. Y. Peng, M. De Qing and Z. F. Xin, Materials Research Express, 2017, 4, 036404.
- [7] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran and P. J. Sebastian, Semiconductor science and technology, 2002, 17, 565.
- [8] F. Xiao, S. Yuan, B. Liang, G. Li, S. O. Pehkonen and T. Zhang, Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3, 4374–4388.
- [9] E. Touzé and C. Cougnon, Electrochimica Acta, 2018, 262, 206–213.
- [10] G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro, M. Lavorgna and G. M. Ingo, Applied Surface Science, 2017, 421, 120–127.
- [11] D. A. Scott, Studies in Conservation, 2000, 45, 39–53.
- [12] M. M. Al-Abdallah, A. K. Maayta, M. A. Al-Qudah and N. A. F. Al-Rawashdeh, Open Corrosion Journal, 2009, 2, 71–76.

- [13] D. Kong, C. Dong, M. Zhao, X. Ni, C. Man and X. Li, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2018, 53, 122–130.
- [14] A. Xu, C. Dong, X. Wei, X. Li and D. D. Macdonald, *RSC Advances*, 2019, 9, 15772–15779.
- [15] X. Wei, C. Dong, P. Yi, A. Xu, Z. Chen and X. Li, *Corrosion Science*, 2018, 136, 119–128.
- [16] G. Kear, B. D. Barker and F. C. Walsh, *Corrosion science*, 2004, 46, 109–135.
- [17] M. Liu and J. Li, *Materials*, 2019, 12, 2164.
- [18] H. Huang and F. Bu, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2019, 54, 257–265.
- [19] X. Liao, F. Cao, L. Zheng, W. Liu, A. Chen, J. Zhang and C. Cao, *Corrosion Science*, 2011, 53, 3289–3298.
- [20] M. Edwards, J. F. Ferguson and S. H. Reiber, *Journal-American Water Works Association*, 1994, 86, 74–90.
- [21] G. Mankowski, J. P. Duthil and A. Giusti, *Corrosion Science*, 1997, 39, 27–42.
- [22] G. V. Korshin, S. A. Perry and J. F. Ferguson, *Journal-American Water Works Association*, 1996, 88, 36–47.
- [23] S. Roy and M. A. Edwards, *Corrosion*, 2018, 74, 1288–1306.
- [24] L. Knutsson, E. Mattsson and B. E. Ramberg, *British Corrosion Journal*, 1972, 7, 208–211.
- [25] J. G. Auret, O. Damm, G. J. Wright and F. P. A. Robinson, *Tribology international*, 1993, 26, 421–429.
- [26] R. J. K. Wood and S. A. Fry, *Journal of Fluids Engineering*, 1989, 111, 271–277.
- [27] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1949, 198, 205–216.
- [28] M. Volmer and A. Weber, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1926, 119, 277–301.
- [29] I. N. Stranski and L. Krastanov, “Theory of orientation separation of ionic crystal,” *Sitzungsberichte Der Akademie Der Wissenschaften. Wien. Mathematisch-Naturwissenschaftlich Klasse, Abteilung IIB*, vol. 146, pp. 797–810, 1937.
- [30] X. Li, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Advanced Materials*, 2016, 28, 6247–6252.
- [31] G. J. Fechine, I. Martin-Fernandez, G. Yiapanis, R. Bentini, E. S. Kulkarni, R. V. B. de Oliveira, X. Hu, I. Yarovsky, A. H. C. Neto and B. Özyilmaz, *Carbon*, 2015, 83, 224–231.
- [32] In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 1–31.
- [33] Y. M. Jiang, *Thèse de l'Université de Paris-Sud* (1992).
- [34] P. Audebert, F. Miomandre, *Procédé sol-gel de polymérisation*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2005, AM3048.
- [35] *Principe du procédé sol-gel*, institut de chimie et des matériaux Paris-Est, 2019.
- [36] D. S. Jung, Y. N. Ko, Y. C. Kang and S. B. Park, *Advanced Powder Technology*, 2014, 25, 18–31
- [37] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology - 2nd Edition*, United states, William Andrew, 2012, 800p.
- [38] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai and S. Ke, *Ceramics International*, 2015, 41, 12515–12528

- [39] T. Pauporté and D. Lincot, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148, C310–C314.
- [40] M. Schuisky, J. Aarik, K. Kukli, A. Aidla and A. Hõrsta, *Langmuir*, 2001, 17, 5508–5512.
- [41] J. C. Baudet, *Histoire de la chimie, De Boeck Supérieur*, 2017.
- [42] Courtney A. Young, *SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook*, United States, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2019, 2312p.
- [43] *Bulletin signalétique 740: Métaux, métallurgie*, Centre de documentation Informascience, 1976.
- [44] Catherine E Housecroft, Alan G Sharpe, *Chimie inorganique*, Bruxelles, De Boeck, 2010.
- [45] R. C. Behera, P. Rath and G. K. Roy, *Transactions of The Indian Institute of Metals*, 1977.
- [46] M. Janus, *Titanium Dioxide*, Croatia, InTech, 2017.
- [47] A. Crisbasan, *Thèse de l'Université Bourgogne Franche-Comté* (2017).
- [48] T. Beuvier, *Thèse de l'Université de Nantes* (2009).
- [49] D. Jargot, B. La Rocca, S. Malard, S. Robert, P. Serre, A. Simonnard, M. Reynier, M. Ricaud et O. Witschger, *Base de Données fiches toxicologiques- Dioxyde de Titane, Santé et sécurité de travail*, 2013.
- [50] A. Sourdou, *Thèse de l'Université Henri Poincaré* (2007).
- [51] L. H. Hihara, R. P. I. Adler and R. M. Latanision, *Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials*, CRC Press, 2013.
- [52] Patrick Boissinot, Patrick Langlois, Agilio Padua, *Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions*, France, Université de Saint-Etienne, 2004, 2016p.
- [53] O. A. Galvis, D. Quintero, J. G. Castaño, H. Liu, G. E. Thompson, P. Skeldon and F. Echeverría, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 269, 238–249.
- [54] S. Ban, Y. Iwaya, H. Kono and H. Sato, *Dental Materials*, 2006, 22, 1115–1120.
- [55] J. Been and D. Tromans, *Corrosion*, 2000, 56, 809–818.
- [56] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. A. Kozubowski, J. Mizera, A. Barcz, J. W. Sobczak, A. Biliński and B. Rajchel, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005, 381, 617–625.
- [57] M. J. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, 2nd Edition, ASM International, 2000.
- [58] L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi Jr and J. Ferron, *Applied surface science*, 2002, 187, 199–206.
- [59] F. E.-T. Heikal and K. A. Awad, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2011, 6, 6483.
- [60] T. Wierzchoń and A. Fleszar, *Surface and Coatings Technology*, 1997, 96, 205–209.
- [61] Gerd Lütjering, James Case Williams, *Titanium*, Germany, Springer Science & Business Media, 2003, 379 p.
- [62] *Journal of the Chinese Chemical Society*, Chinese Chemical Society, 1970.
- [63] *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1981.
- [64] Yvon MILLET, *Tenue à la corrosion du titane, techniques de l'ingénieur*, 2012.
- [65] W. Yang, M. Pazoki, A. I. Eriksson, Y. Hao and G. Boschloo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 16744–16751.
- [66] T. Hanawa, K. Asami and K. Asaoka, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 1998, 40, 530–538.

- [67] S. A. Brown and J. E. Lemons, *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*, ASTM International, 1996.
- [68] J. Dupuis, Thèse de l'Université INSA Rennes (2014).
- [69] *Encyclopædia universalis: Encyclopaedia*, Encyclopædia universalis France, 1990.
- [70] E. Haux, Thèse de l'Université de Lorraine (2014).
- [71] C. Natarajan and G. Nogami, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 1547–1550.
- [72] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93, 251–254.
- [73] Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov and N. N. Oleynikov, *Materials Letters*, 2003, 57, 1124–1129.
- [74] C. Tian, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 286, 176–181.
- [75] V. Ostapchenko, Q. Huang, Q. Zhang and C. Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2017, 12, 2262–2271.
- [76] M. Szindler, M. M. Szindler, P. Borylo and T. Jung, *Open Physics*, 2017, 15, 1067–1071.
- [77] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, *Solid State Ionics*, 2002, 151, 19–27.
- [78] N. Aouina, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2009).
- [79] C. D. Lokhande, S.-K. Min, K.-D. Jung and O.-S. Joo, *Journal of materials science*, 2004, 39, 6607– 6610.
- [80] H. Ishizaki, Y. Yokokawa, K. Tida, T. Matsumoto and A. Yamamoto, *MRS Advances*, 2017, 2, 295–300.
- [81] H.-H. Sheu, T.-Y. Hong, T.-T. Lin and M.-D. Ger, *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2018, 13, 9399–9415.
- [82] P. Steinmetz, *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6: Proceedings of the 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Distributed in the Americas by Trans Tech Publications, 2004.
- [83] E. Chalmin, Thèse de l'Université Marne-La-Vallée (2003).
- [84] P. Boullay, Thèse de l'Université Caen (1997).
- [85] S. Devaraj and N. Munichandraiah, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 4406–4417.
- [86] C. R. Gordijo, A. Z. Abbasi, M. A. Amini, H. Y. Lip, A. Maeda, P. Cai, P. J. O'Brien, R. S. DaCosta, A. M. Rauth and X. Y. Wu, *Advanced Functional Materials*, 2015, 25, 1858–1872.
- [87] J. Wu, T. Zhou, Q. Wang and A. Umar, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 224, 878–884.
- [88] W.-G. Lee, H. S. Jang, C. J. Raj, M. Rajesh, B. C. Kim, W.-J. Cho and K. H. Yu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 811, 16–25.
- [89] T. Barudžija, V. Kusigerski, N. Cvjetičanin, S. Šorgić, M. Perović and M. Mitrić, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 665, 261–270.
- [90] T. Zhu, Z. He, G. Zhang, Y. Lu, C. Lin, Y. Chen and H. Guo, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644, 186–192.
- [91] *Oxydes de manganèse*, Société Chimique de France, 2016.

- [92] A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, CRC Press, 1985.
- [93] D. Jargot, F. Pillière, S. Robert, P Serre, *Base de Données fiches toxicologiques-Dioxyde de Manganèse*, Santé et sécurité au travail, 2015.
- [94] R. Rashad, A. E. Amer, A. Y. Shash and H. Shendy, in *Mechanical and Materials Engineering of Modern Structure and Component Design*, Springer, 2015, pp. 1–11.
- [95] G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, I. V. Kolodiy, A. S. Tortika and O. N. Senkov, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591, 11–21.
- [96] U. Schäfer, Manganèse. In: *Elements and Their Compounds in the Environment*. Eds. Merian, Anke, Ihnat et Stoepler, 2004.
- [97] C. Adam, K. Beaugelin-Seiller, *Fiche Radionucléide-Manganèse 54 et environnement*, Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire, 2001.
- [98] D. R. Buckle and I. L. Pinto, in *Comprehensive Organic Synthesis*, eds. B. M. Trost and I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, pp. 119–149.
- [99] J. E. Post, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, 96, 3447–3454.
- [100] C. K. Remucal and M. Ginder-Vogel, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16, 1247–1266.
- [101] E. Truffaut, *Manganese et acier: contribution à l’histoire de la sidérurgie en France, 1774-1906*, Presses universitaires du septentrion, 2003.
- [102] D. H. Cho, B. W. Lee, J. Y. Park, K. M. Cho and I. M. Park, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695, 1166–1174.
- [103] R. M. Boren, C. F. Hammel, *Oxides of Manganese Processed in Continuous Flow Reactors*, September 2008.
- [104] R. Jiang, T. Huang, J. Liu, J. Zhuang and A. Yu, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 3047–3052.
- [105] H. Y. Lee, S. W. Kim and H. Y. Lee, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4, A19–A22.
- [106] X. Hu, X. Lin, Z. Ling, Y. Li and X. Fu, *Electrochimica Acta*, 2014, 138, 132–138.
- [107] G. A. Ali, L. L. Tan, R. Jose, M. M. Yusoff and K. F. Chong, *Materials Research Bulletin*, 2014, 60, 5–9.
- [108] C.-C. Hu and T.-W. Tsou, *Electrochemistry Communications*, 2002, 4, 105–109.
- [109] A. Rafique, A. Massa, M. Fontana, S. Bianco, A. Chiodoni, C. F. Pirri, S. Hernández and A. Lamberti, *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9, 28386–28393.
- [110] M. Aghazadeh, M. G. Maragheh, M. R. Ganjali, P. Norouzi and F. Faridbod, *Applied Surface Science*, 2016, 364, 141–147.
- [111] M. Aghazadeh, M. Asadi, M. G. Maragheh, M. R. Ganjali, P. Norouzi and F. Faridbod, *Applied Surface Science*, 2016, 364, 726–731.
- [112] V. Poltavets, V. F. Vargalyuk, V. A. Seredyuk and L. Shevchenko, *Journal of Chemistry and Technologies* 2018, 26.
- [113] S. M. Skaftun, S. Sunde, G. M. Haarberg and F. Seland, *Electrochemical Society*, 2018.
- [114] R. K. Mishra, C. S. Prajapati, R. R. Shahi, A. K. Kushwaha and P. P. Sahay, *Ceramics International*, 2018, 44, 5710–5718.

- [115] C. P. Yi and S. R. Majid, in *Semiconductors-Growth and Characterization*, IntechOpen, 2017.
- [116] M. M. Lohrengel, K. P. Rataj and T. Munninghoff, *Electrochimica Acta*, 2016, 201, 348–353.
- [117] I. Zhitomirsky, M. Cheong and J. Wei, *JOM*, 2007, 59, 66–69.
- [118] T. Yousefi, R. Davarkhah, A. N. Golikand and M. H. Mashhadizadeh, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16, 868–876.
- [119] I. Zhitomirsky, *Advances in colloid and interface science*, 2002, 97, 279–317.
- [120] G. A. Ali, M. M. Yusoff, Y. H. Ng, H. N. Lim and K. F. Chong, *Current Applied Physics*, 2015, 15, 1143–1147.
- [121] G. A. M. Ali, M. M. Yusoff and K. F. Chong, *AMR*, 2015, 1113, 550–553.
- [122] J. Tizfahm, M. Aghazadeh, M. G. Maragheh, M. R. Ganjali, P. Norouzi and F. Faridbod, *Materials Letters*, 2016, 167, 153–156.
- [123] A. Godon, Thèse de l'Université de La Rochelle (2010).
- [124] P. Sun, H. Yi, T. Peng, Y. Jing, R. Wang, H. Wang and X. Wang, *Journal of Power Sources*, 2017, 341, 27–35.
- [125] S. Xi, Y. Zhu, Y. Yang and Y. Liu, *Journal of Nanomaterials*. 2017, 7340961, 8 pages.
- [126] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, S.-Y. Chew, H.-K. Liu and S.-X. Dou, *Electrochemistry Communications*, 2008, 10, 1724–1727.
- [127] H. Xia, J. Feng, H. Wang, M. O. Lai and L. Lu, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 4410–4413.
- [128] S. Yang, Z. Bo, H. Yang, X. Shuai, H. Qi, X. Li, J. Yan and K. Cen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57, 15291–15300.
- [129] S. Ghasemi, R. Hosseinzadeh and M. Jafari, *International Journal of hydrogen energy*, 2015, 40, 1037–1046.
- [130] W. Wang, Y. Pan, H. Pan, W. Yang, K. M. Liew, L. Song and Y. Hu, *Composites Science and Technology*, 2016, 123, 212–221.
- [131] Y.-H. Chu, C.-C. Hu and K.-H. Chang, *Electrochimica Acta*, 2012, 61, 124–131.
- [132] W. Yan, K. Zhuo, J. Ji, Q. Zhang and S. Sang, *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2019, 14, 4496–4507.
- [133] A. Bayouhd, N. Etteyeb and F. Sediri, *American Journal of Nanosciences*, 2016, 2, 1–7.
- [134] K. H. Jeong, H. J. Lee, M. F. Simpson and S. M. Jeong, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2016, 16, 4620–4625.
- [135] K. Liang, M. Zhou and W. Hu, in *2015 International Conference on Computational Science and Engineering*, Atlantis Press, 2015.
- [136] M. K. Dey, P. K. Sahoo and A. K. Satpati, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 788, 175–183.
- [137] J. Luo, H. T. Zhu, H. M. Fan, J. K. Liang, H. L. Shi, G. H. Rao, J. B. Li, Z. M. Du and Z. X. Shen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 12594–12598.
- [138] J. Cao, Y. Zhu, K. Bao, L. Shi, S. Liu and Y. Qian, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 17755–17760.
- [139] Y. Liu, Z.-F. Gao, Q. Sun and Y.-P. Zeng, *Solid State Sciences*, 2012, 14, 1462–1466.
- [140] A. J. Gibson, K. G. Latham, R. C. Burns and S. W. Donne, *Electrochimica Acta*, 2017, 236, 198–211.

- [141] H. Drosos, A. Sapountzis, E. Koudoumas, N. Katsarakis and D. Vernardou, *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159, E145–E147.
- [142] H. Guo, B. Zhu, X. Li, X. Zhang, Z. Wang, W. Peng and L. Liu, *Journal of Central South University of Technology*, 2005, 12, 667–670.
- [143] B. Babakhani and D. G. Ivey, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 10762–10774.
- [144] W. Yu, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2016).
- [145] X. L. Guo, M. Kuang, F. Li, X. Y. Liu, Y. X. Zhang, F. Dong and D. Losic, *Electrochimica Acta*, 2016, 190, 159–167.
- [146] H. Zhou and Y. Zhang, *Journal of Power Sources*, 2014, 272, 866–879.
- [147] H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi and H. Sakaguchi, *Materials today energy*, 2018, 9, 229–234.
- [148] M. Xue, L. Huang, J.-Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu and Z.-G. Zou, *Nanotechnology*, 2008, 19, 185604.
- [149] X. Lu, M. Yu, G. Wang, T. Zhai, S. Xie, Y. Ling, Y. Tong and Y. Li, *Advanced materials*, 2013, 25, 267–272.
- [150] Q. Xiong, C. Zheng, H. Chi, J. Zhang and Z. Ji, *Nanotechnology*, 2016, 28, 055405.
- [151] N. H. Salah, Thèse de l'Université de Grenoble (2012).
- [152] S. Ding, L. Wang, S. Zhang, Q. Zhou, Y. Ding, S. Liu, Y. Liu and Q. Kang, *Science in China Series B: Chemistry*, 2003, 46, 542–548.
- [153] M. Nevárez-Martínez, M. Kobylański, P. Mazierski, J. Wólkiewicz, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P. Espinoza-Montero and A. Zaleska-Medynska, *Molecules*, 2017, 22, 564.
- [154] O. I. Pendelyuk, T. V. Lisnycha, V. V. Strelko and S. A. Kirillov, *Adsorption*, 2005, 11, 799–804.
- [155] K. Wu, Y. Wang and I. Zhitomirsky, *Journal of colloid and interface science*, 2010, 352, 371–378.
- [156] K.-S. Chae, H.-K. Choi, J.-H. Ahn, Y.-S. Song and D. Y. Lee, *Materials Letters*, 2002, 55, 211–216.
- [157] R. Mraz and J. Krýsa, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24, 1262–1266.
- [158] T. S. Tshephe, P. A. Olubambi, I. Sigalas, K. I. Ozoemena, J. Garrett and R. Sule, *Powder technology*, 2015, 277, 303–309.
- [159] Y. Yang, A. Kushima, W. Han, H. Xin and J. Li, *Nano letters*, 2018, 18, 2492–2497.
- [160] J. Jung, A. Jannat, M. S. Akhtar and O. Yang, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2018, 18, 1274–1278.
- [161] J. Wang, J. Ge, H. Hou, M. Wang, G. Liu, G. Qiao and Y. Wang, *Applied Surface Science*, 2017, 422, 970–974.
- [162] I. M. Mohamed, V.-D. Dao, A. S. Yasin, M. A. Yassin, N. A. Barakat and H.-S. Choi, *Superlattices and Microstructures*, 2017, 102, 235–245.
- [163] L. Pan, G.-Q. Shen, J.-W. Zhang, X.-C. Wei, L. Wang, J.-J. Zou and X. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54, 7226–7232.
- [164] V. V. Brus, Z. D. Kovalyuk and P. D. Maryanchuk, *Technical Physics*, 2012, 57, 1148–1151.
- [165] H. Zhou, X. Zou and Y. Zhang, *Electrochimica Acta*, 2016, 192, 259–267.

- [166] H. Lee, R. M. Venable, A. D. MacKerell Jr and R. W. Pastor, *Biophysical journal*, 2008, 95, 1590–1599.
- [167] T. Okada, *Macromolecules*, 1990, 23, 4216–4219.
- [168] Nina Balès, *Monograph de l'Université de Quebec* (2014).
- [169] D. Fischer, *Thèse de l'Université Haute Alsace* (2015).
- [170] M. W. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 128, 145–154.
- [171] D. Fischer, *Thèse de l'Université Haute Alsace* (2015)
- [172] L. I. Yong, M. A. Qiuhua, C. Huang and L. I. U. Guoqin, *Materials Science*, 2013, 19, 147–151.
- [173] X. Gu and G. Wang, *Applied Surface Science*, 2011, 257, 1952–1959.
- [174] H. Boudellioua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti and F. Pedraza, *Applied Surface Science*, 2019, 473, 449–460.
- [175] H. Boudellioua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti and F. Pedraza, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26, 4402–4414.
- [176] Y. Chen, K. Y. Liew and J. Li, *Materials Letters*, 2008, 62, 1018–1021.
- [177] J. Xu, Z. Qiu, X. Zhao, H. Zhong, G. Li and W. Huang, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163, 371–377.
- [178] S. Moisan, *Thèse de l'Université Bordeaux 1* (2006)
- [179] N. Uekawa, M. Ueta, Y. J. Wu and K. Kakegawa, *Chemistry letters*, 2002, 31, 854–855.
- [180] J. J. Kelly and A. C. West, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145, 3472–3476.
- [181] C.-C. Hung, W.-H. Lee, Y.-L. Wang, D.-Y. Chan and G.-J. Hwang, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2008, 26, 1109–1114.
- [182] Jc. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega and G. Trejo, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3686–3696.
- [183] E. Bahena, P. F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado and G. Trejo, *Electrochimica acta*, 2004, 49, 989–997.
- [184] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh and H. Jahani, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 3848–3854.
- [185] W. Simka, D. Puszczuk and G. Nawrat, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 5307–5319.
- [186] K. Neuróhr, L. Pogány, B. G. Tóth, Á. Révész, I. Bakonyi and L. Péter, *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162, D256–D264.
- [187] X. Jiang, Y. Wang and M. Li, *Scientific reports*, 2014, 4, 6070.
- [188] N. D. Nikolić, G. Branković, M. G. Pavlović and K. I. Popov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 621, 13–21.
- [189] N. Pham, A. Hadjadj, P. R. i Cabarrocas, O. Jbara and F. Kail, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 6225–6229.
- [190] Y. NuLi, J. Yang, J. Wang, J. Xu and P. Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8, C166–C169.
- [191] P. Wang, Y. NuLi, J. Yang and Z. Feng, *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201, 3783–3787.
- [192] G. Clavel, E. Rauwel, M.-G. Willinger and N. Pinna, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 454–462.

- [193] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, *Solid State Ionics*, 2002, 151, 19–27.
- [194] G. Y. Teo, M. P. Ryan and D. J. Riley, *Electrochemistry Communications*, 2014, 47, 13–16.

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

I. Introduction.....	46
II. Conditions expérimentales.....	46
II.1. Préparation de l'électrode de travail	46
II.2. Cellule électrochimique et milieu corrosif	46
II.3. Bains électrolytiques	47
III. Techniques d'études	48
III.1. Techniques d'électrodéposition	48
III.1.1. Chronoampérométrie	48
III.1.2. Chronopotentiométrie	48
III.2. Techniques d'analyse et de caractérisation de surface	49
III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à	49
Energie Dispersive (EDS)	49
III.2.2. Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)	50
III.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	51
III.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)	52
III.2.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	53
III.3. Techniques d'évaluation de comportement à la corrosion.....	54
III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	54
III.3.2. Courbe intensité-potentiel $I=f(E)$	57
III.3.3. Voltamétrie cyclique.....	57
III.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	58
III.3.4.1. Objectif de la technique	58
III.3.4.2. Principe de la technique.....	59
III.3.4.3. Représentation traditionnelle des données	60
III.3.4.4. Utilisation des circuits électriques équivalent.....	61
III.3.4.5. Les diagrammes d'impédance « types ».....	61
III.3.4.5.1. Transfert de charge pur	63
III.3.4.5.2. Diffusion couplée au transfert de charge	64
III.3.4.5.3. Diffusion couplée au transfert de charge et en présence d'une couche de surface.....	65
III.3.4.6. Elément de phase constant (CPE)	66
III.3.4.7. Dispositif utilisé et conditions expérimentales	68
IV. Conclusion	69
V. Références bibliographiques du chapitre II.....	69

I. Introduction

Le présent chapitre décrit les matériaux et les conditions expérimentales utilisés dans le cadre de cette étude, ainsi que les différentes techniques analytiques et électrochimiques mises en œuvre. Le film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur un substrat en cuivre pur, constituent en solution des systèmes complexes type métal/film/solution. Cette complexité apparaît surtout au niveau de l'étude de leur résistance à la corrosion où interviennent plusieurs processus électrochimiques (formation d'un film, transfert de charge, transport de matière par diffusion, processus faradique.). La combinaison entre techniques électrochimiques stationnaires (suivi de potentiel libre, courbe de polarisation, voltammétrie cyclique) et transitoires (essentiellement la spectroscopie d'impédance électrochimique) semble être efficace dans la compréhension des phénomènes de croissance des films formés au cours de l'électrodéposition et de l'évaluation de la réactivité de l'interface métal/film/solution. Les techniques d'analyse de surface apportent des informations supplémentaires et constituent un moyen de vérification des conclusions issues des investigations électrochimiques.

II. Conditions expérimentales

II.1. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un échantillon en cuivre pur (99,99%) confectionnée sous deux formes différentes :

- Pour les essais électrochimiques, l'électrode est sous forme cylindrique, découpée à partir d'une barre en cuivre pur de section égale à 1 cm^2 puis enrobée dans une résine de type époxy inerte chimiquement, afin d'éviter l'infiltration de l'électrolyte sur la partie latérale. Le contact électrique est assuré par un fil en cuivre soudé à la face arrière de l'électrode.
- Pour l'étude des propriétés physico-chimiques, les échantillons utilisés sont des plaques en cuivre de surface active 4 cm^2 . Les bords et le reste de la plaque sont recouverts d'un polymère inerte, appelé «unimask» qui est imperméable et étanche dans la zone de pH (0-10). Afin d'obtenir des résultats reproductibles, la surface métallique du cuivre subit avant chaque utilisation, un polissage mécanique 'miroir' avec une polisseuse automatique utilisant des papiers abrasifs SiC de granulométrie croissante de 1000 à 2400 puis un nettoyage par l'eau déminéralisée et enfin un séchage avec un papier absorbant.

II.2. Cellule électrochimique et milieu corrosif

L'élaboration des dépôts ainsi que les tests de corrosion, ont été réalisés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes comprenant :

- Une électrode de travail ; c'est le substrat en cuivre pur.
- Une électrode auxiliaire ou contre électrode constituée d'une tige en platine de surface 1 cm^2 et qui sert au passage du courant.
- Une électrode de référence : une électrode au sulfate saturé ESS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 sat) ($E^\circ = +0,656 \text{ V/ENH}$) a été utilisée lors de l'électrodéposition afin d'empêcher la diffusion des ions chlorures. Cependant, lors des tests de corrosion, elle a été remplacée par une électrode au calomel saturée ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl sat) ($E^\circ = +0,244 \text{ V/ENH}$).

Les trois électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à un potentiostat-galvanostat PGZ402 piloté par un logiciel de Voltmaster 4 (Figure II-1). Chaque essai électrochimique est reproduit au moins trois fois pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

Lors de l'élaboration des dépôts, un bain thermostaté a été lié à la cellule électrochimique afin de maintenir la température constante tout au long des expérimentations. Alors que les tests de corrosion ont été réalisés à l'air ambiant dans une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration $0,5 \text{ M}$ ($\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$), maintenue aérée et sans agitation. Cet électrolyte a été utilisé pour simuler l'eau de mer dont la salinité avoisine 30 g.L^{-1} .



Figure II-1 : Potentiostat-Galvanostat PGZ-402 assisté par ordinateur utilisé pour les essais électrochimiques.

II.3. Bains électrolytiques

L'électrodéposition des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ a été réalisée sur des électrodes en cuivre. L'élaboration du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ a été effectuée en deux étapes successives à partir de deux bains. En revanche, un bain à base de TiOSO_4 a été utilisé pour la déposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Un plan factoriel complet a été réalisé à l'aide du logiciel NEMROD (LPRAI, Marseille, France), afin de fixer les conditions expérimentales optimales relatives à l'électrodéposition préalable de l'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre, ainsi que son dopage ultérieur par l'oxyde de manganèse MnO_2 , pour la synthèse du composite. Les conditions opératoires d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, sont détaillées dans le chapitre III.

III. Techniques d'études

III.1. Techniques d'électrodéposition

L'électrodéposition des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre a été réalisée moyennant les techniques d'électrodéposition : la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie, dont les principes sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous.

III.1.1. Chronoampérométrie

C'est une méthode électrochimique non stationnaire utilisée afin de favoriser la croissance des films passifs en appliquant un potentiel se situant dans le domaine de passivité du métal [1]. La valeur du potentiel imposée à l'électrode de travail est liée aux réactions susceptibles de se produire. La réponse étudiée est le courant I en fonction du temps. Les valeurs enregistrées sont exprimées en densité de courant i ($\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$) à partir de l'équation II-1 où S est la surface active de l'électrode.

$$I = i \times S \quad \text{Eq. II-1}$$

Le film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est déposé par chronoampérométrie sur le cuivre; le potentiel entre l'électrode de travail et la référence est maintenu constant à l'aide d'un Potentiostat-Galvanostat PGZ-402. La courbe $i=f(t)$, qui donne la variation de la densité de courant de l'électrode de travail en fonction du temps est enregistrée pendant toute la durée de déposition, fixée à une heure.

III.1.2. Chronopotentiométrie

L'électrodéposition par chronopotentiométrie $E=f(t)$ à courant imposé permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation se produisant à la surface du substrat. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel d'électrode de travail au cours du temps, suite à l'application d'une densité de courant constante [2]. En pratique, l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode est imposée à l'aide d'un galvanostat, la différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence est mesurée et la courbe $E = f(t)$ est enregistrée.

L'électrodéposition du film d'oxyde de manganèse MnO_2 sur l'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ formé préalablement à la surface du cuivre, est réalisée par chronopotentiométrie en

maintenant fixe la densité de courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La variation du potentiel de l'électrode de travail est enregistrée en fonction du temps pendant toute la durée de déposition fixée à une heure.

III.2. Techniques d'analyse et de caractérisation de surface

III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à Energie Dispersive (EDS)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie à Energie Dispersive (EDS), a été utilisée afin d'obtenir des informations sur la topographie, la microstructure et la composition chimique des films formés à la surface du substrat. Le type d'appareil utilisé est un MEB JOEL 5410 LV équipé d'un détecteur EDS CDUTM LEAPTM. Le microscope électronique fonctionne sous un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 24KeV.

Le principe de la technique repose sur le fait qu'un très fin faisceau d'électrons primaires balaie la totalité de la surface à analyser et entre en collision avec les atomes de la matière. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et les atomes de la surface génèrent différents signaux [3] (figure II-2) ;

- Les électrons rétrodiffusés de forte énergie ; les électrons primaires entrent en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et sont rétrodiffusés dans toutes les directions en gardant presque la même énergie, l'interaction électron-matière est alors élastique.
 - Les électrons secondaires de faible énergie émis par un atome après son interaction de type inélastique avec un électron incident.
 - L'émission de RX ; l'émission des rayons X suite à une désexcitation de l'atome ionisé.
- L'ionisation de l'atome se produit lors de sa collision avec l'électron primaire et l'émission d'un autre secondaire.

L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis (électroniques et RX) permet de reconstruire la topographie de la surface (images en électrons secondaires), de fournir une image en relief (images en électrons rétrodiffusés) et d'obtenir une analyse chimique quantitative localisée de l'échantillon (microanalyse EDX).

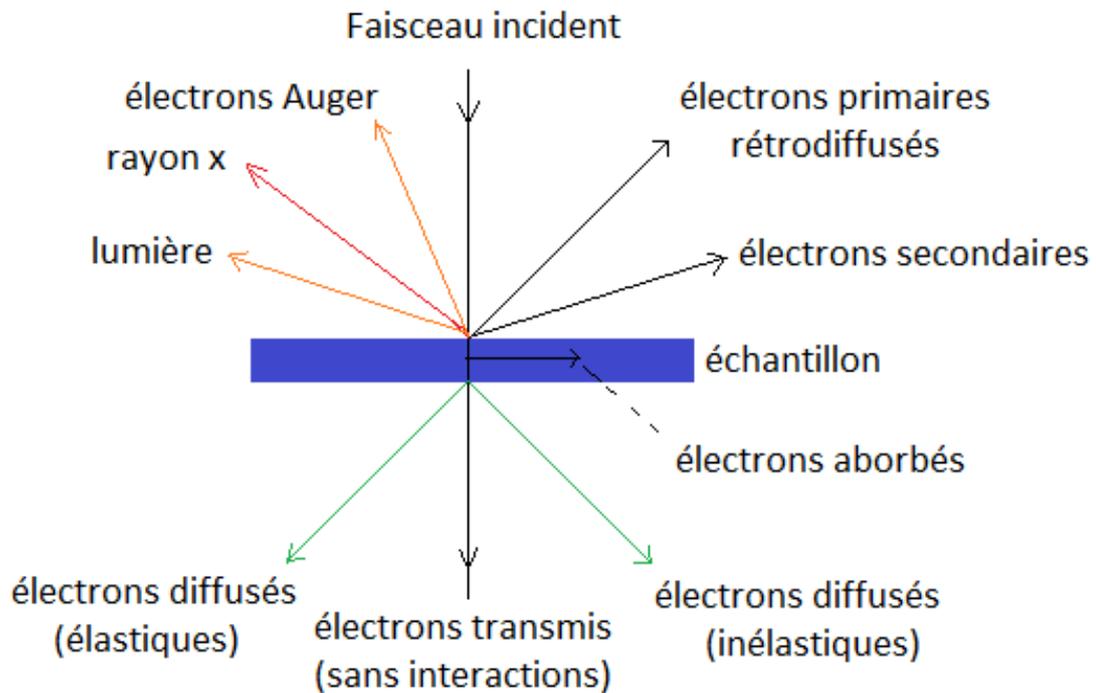


Figure II-2 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage [4].

III.2.2. Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

La spectrométrie de masse à décharge luminescente, en anglais « Glow Discharge Mass Spectrometry » (GDMS), est une technique analytique fiable et rapide pour l'analyse élémentaire et la réalisation des profils de concentration des matrices solides isolantes ou conductrices [5].

Une décharge électrique est appliquée entre la cathode (l'échantillon plan) et l'anode (contre électrode en cuivre) dans une enceinte sous pression d'argon (Figure II-3). Ce champ électrique génère la formation du plasma par ionisation des atomes d'argon et entraîne l'érosion progressive de l'échantillon ; éjection d'électrons secondaires et émission d'atomes caractéristiques. Les atomes éjectés de la surface de l'échantillon entrent en collision avec un plasma d'Argon et sont alors excités. Leur désexcitation s'accompagne d'une émission des photons caractéristiques qui seront détectés et analysés par un spectromètre, ce qui permet de quantifier la composition élémentaire de l'échantillon (analyse élémentaire quantitative) et de suivre les intensités lumineuses relatives à chaque élément (analyse de surface).

L'instrument utilisé est de type Jobin Yvon GD. L'électrode de travail de surface active 4 cm² est placée dans une atmosphère d'Argon comme gaz ionisant. Le gaz vecteur est un flux d'azote. De plus, la pression et la puissance sont fixées à 650 Pa et 30 Watts, respectivement.

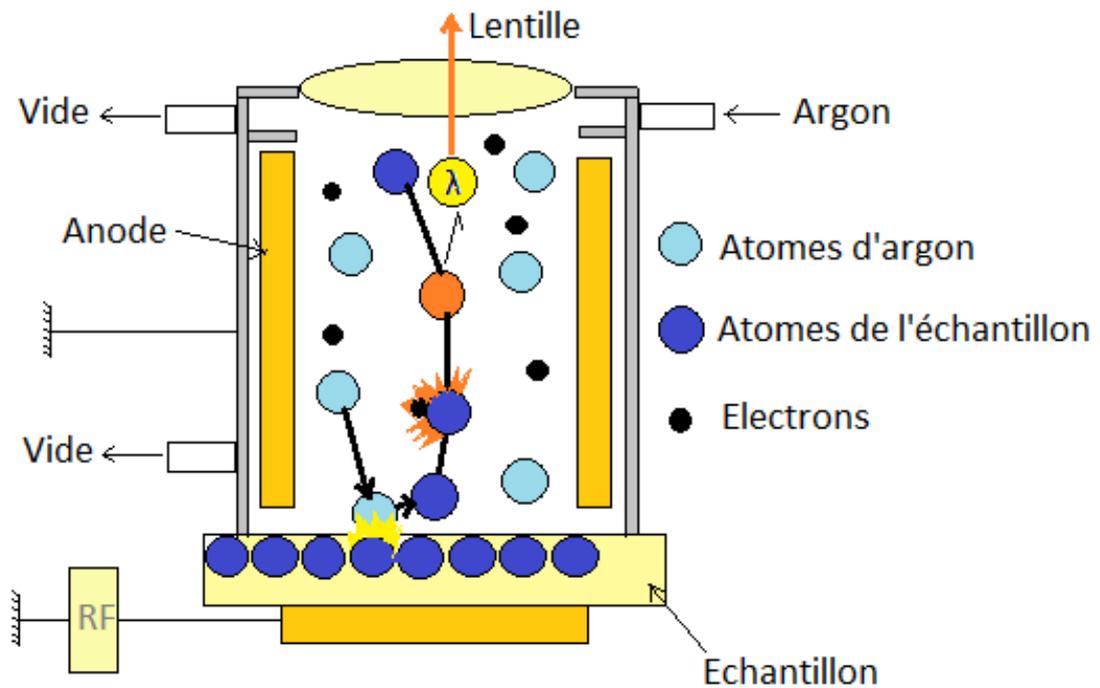


Figure II-3 : Schéma de principe du fonctionnement de la SDL [6].

III.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X « X-ray diffraction XRD » est une technique d'analyse physico-chimique permettant à la fois de démontrer la nature cristalline ou amorphe de la matière et de caractériser les différents matériaux cristallisés [7].

Le principe est basé sur la diffraction des rayons X par la matière (sous forme solide ou poudre). Les rayons X frappent la surface de l'échantillon et sont déviés par chacun des atomes de la cible (Figure II-4). Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux ; si le matériau est cristallin, ces interférences vont être constructives (les ondes RX s'additionnent) sinon dans le cas d'un matériau amorphe, ces interférences sont plutôt destructives (les ondes RX s'annulent).

Seules les interférences constructives d'ondes diffusées donnent lieu à des pics de diffraction dont la position reflète des informations à propos de l'arrangement des atomes à l'intérieur du matériau cristallin. La diffraction suit alors la loi de Bragg (Eq.II-2).

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad \text{Eq. II-2}$$

Avec d la distance inter réticulaire, θ la moitié de la déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

L'instrument utilisé est un diffractomètre X-Ray D8 (Advance Bruker) équipé d'une anode de cuivre. La radiation appliquée sur l'échantillon est de type $\text{Cu K}\alpha$ de longueur d'onde 0,154 nm.

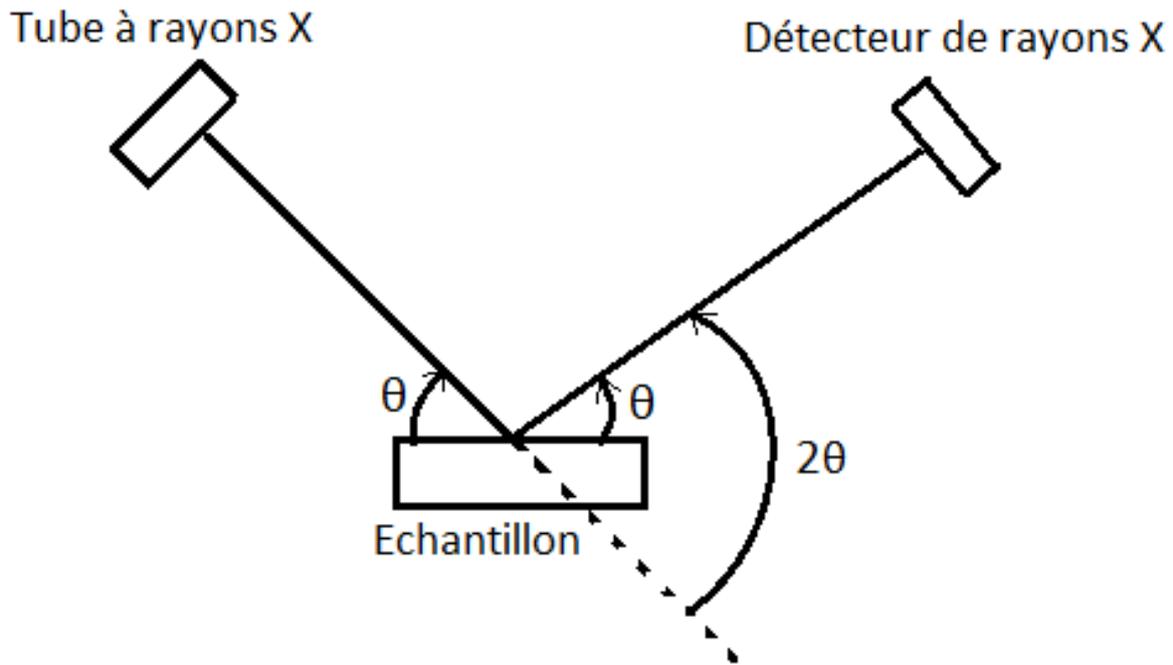


Figure II-4 : Schéma explicatif de la DRX [8].

III.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (atomic force microscopy AFM) est une technique d'imagerie à très haute résolution à balayage de sonde, inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerbe. Elle permet de réaliser la topographie de la surface d'un échantillon même à très petites échelles allant de quelques nanomètres à quelques microns, d'où réside sa spécificité par rapport aux microscopes usuels.

Le principe repose essentiellement sur l'analyse d'un objet point par point à partir d'un balayage par une sonde locale à pointe très fine, supportée par un micro levier, pouvant se déplacer grâce à un système piézoélectrique [9] (Figure II-5).

La mesure de la déviation de levier permet de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces attractives ou répulsives intervenant entre la pointe et la surface analysée.

La topographie de la surface est obtenue en stabilisant la position de la pointe au cours de balayage (déviation constante de levier) [10].

L'instrument utilisé est de type CSI Nano-Observer. Les mesures ont été effectuées en mode de contact à température ambiante en utilisant des sondes nano fabriquées avec un silicium monocristallin fortement dopé. Toutes les images ont été obtenues à une vitesse de balayage définie à 1 ligne / s et sont représentées dans le mode dit en hauteur, dans lequel la partie la plus haute apparaît plus lumineuse. Le traitement des images et la détermination des paramètres rugosimétriques ont été obtenus à partir du logiciel Mountains de Digital Surf. Pour chaque

échantillon, six mesures de rugosité ont été réalisées pour chaque zone sélectionnée ($50 \times 50 \mu\text{m}$).

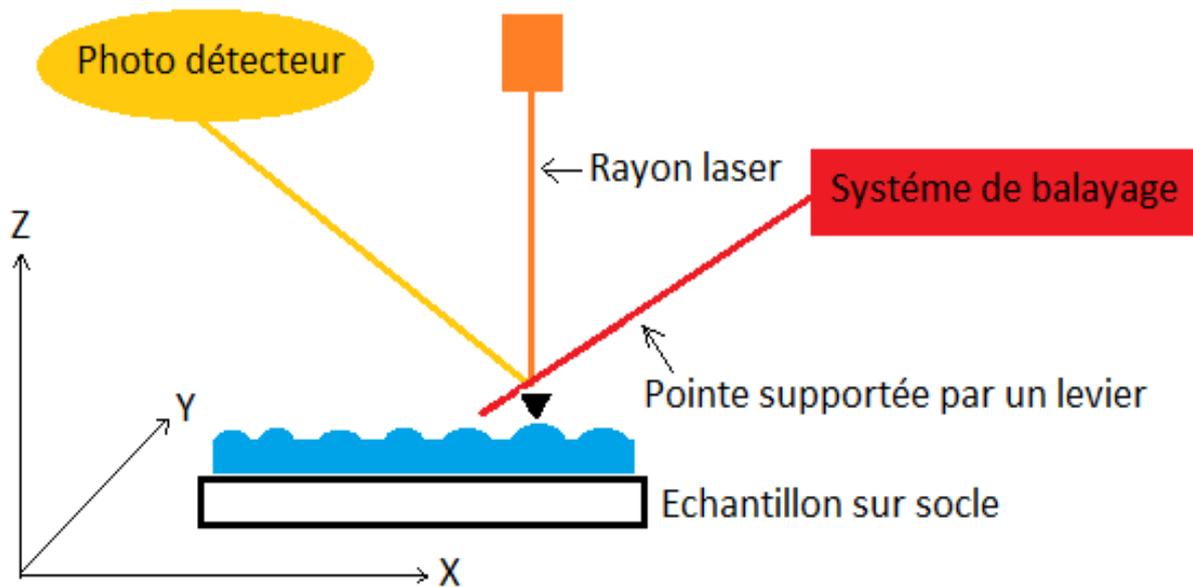


Figure II-5 : Schéma simplifié de l'AFM [11].

III.2.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

La Spectroscopie des Photoélectrons X « X-ray Photoelectron Spectroscopy » est une technique d'analyse de surface non destructive qui détermine la composition atomique quantitative des surfaces solides et permet aussi d'obtenir des informations sur l'état chimique des éléments détectés.

Le principe est basé sur l'émission par effet photoélectrique (absorption d'un photon) d'électrons du solide [12].

L'excitation de la surface par une source de rayons X ($h\nu$) libère les électrons de l'attraction du noyau, afin d'avoir un état d'énergie plus stable.

Les rayonnements incidents de la source X ont des énergies relativement élevées, les électrons éjectés appartiennent alors aux couches internes de l'atome, ils acquièrent la totalité de l'énergie du photon incident et traversent l'échantillon pour passer dans le vide grâce à une énergie cinétique.

Après émission du photoélectron, une désexcitation par émission radiative ou par transition Auger, de l'atome à orbitale vacante est nécessaire afin de trouver son état de stabilité initial.

Ces électrons libres dans le vide, sont recueillis par un analyseur d'électrons qui les classe en fonction de leur énergie cinétique et par la suite en fonction de leur énergie de liaison calculée à partir du bilan énergétique (Figure II-6), relatif à l'absorption d'un photon RX d'énergie $h\nu$ et en respectant le principe de la conservation d'énergie (Eq.II-3).

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{\text{sortie}} \quad \text{Eq. II-3}$$

Avec $h\nu$ l'énergie incidente du faisceau RX, E_c l'énergie cinétique des photoélectrons, E_l l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et ϕ_{sortie} le travail de sortie de spectromètre.

La sonde PHI 5000 Versa utilisée est équipée d'un rayonnement monochromatique Al-K α ($h\nu = 1486,6$ eV), fonctionnant à une puissance de 50 Watts (15kV).

L'ouverture du diaphragme a un diamètre de 0,2 mm. Les photoélectrons ont été collectés sous un angle de 45° (par rapport à la surface de l'échantillon). La pression d'argon dans la chambre d'analyse est de 10^{-8} Pa.

L'énergie de liaison du carbone de contamination a été fixée à 284,8 eV. Les effets de charge ont été corrigés en conséquence. L'analyse des composants électroniques de bande a été réalisée à l'aide du logiciel PHI Multipak. Les spectres XPS ont été ajustés en utilisant les deux types de fonction Gauss – Lorentz et une soustraction de fond de type Shirley. Toutes les intensités maximales ont été normalisées à une valeur maximale de 1 à des fins de comparaison.

$h\nu$: énergie du photon incident

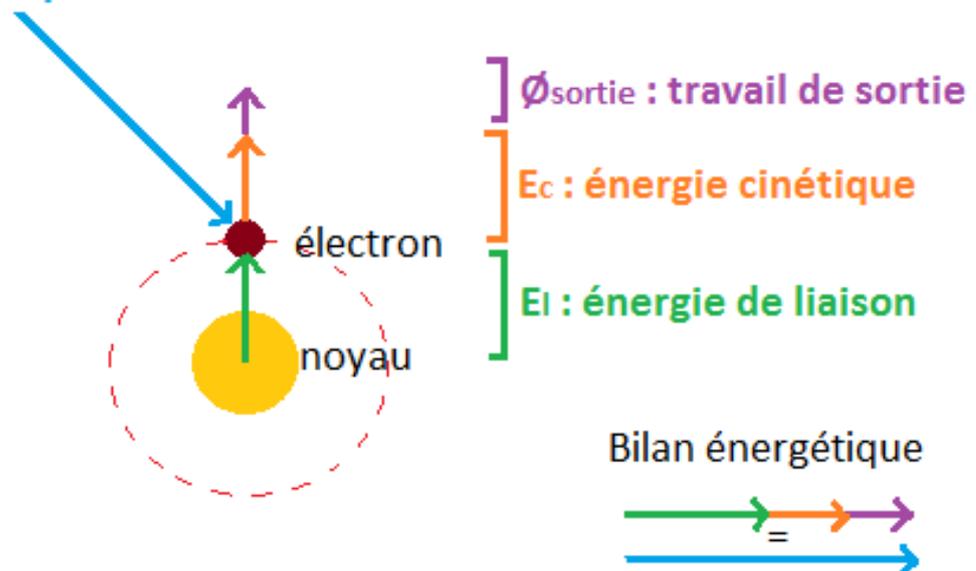


Figure II-6 : Bilan énergétique pour l'XPS [13].

III.3. Techniques d'évaluation de comportement à la corrosion

III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

La mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP) au cours du temps, donne des informations préliminaires sur les modifications qui peuvent se produire à l'interface métal/revêtement/électrolyte (dégradation, passivation ou immunité) suite à son immersion dans un milieu corrosif. Elle permet également la détermination du temps d'immersion

nécessaire pour avoir un potentiel libre stable (régime stationnaire) qui est une condition indispensable pour tracer les courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique.

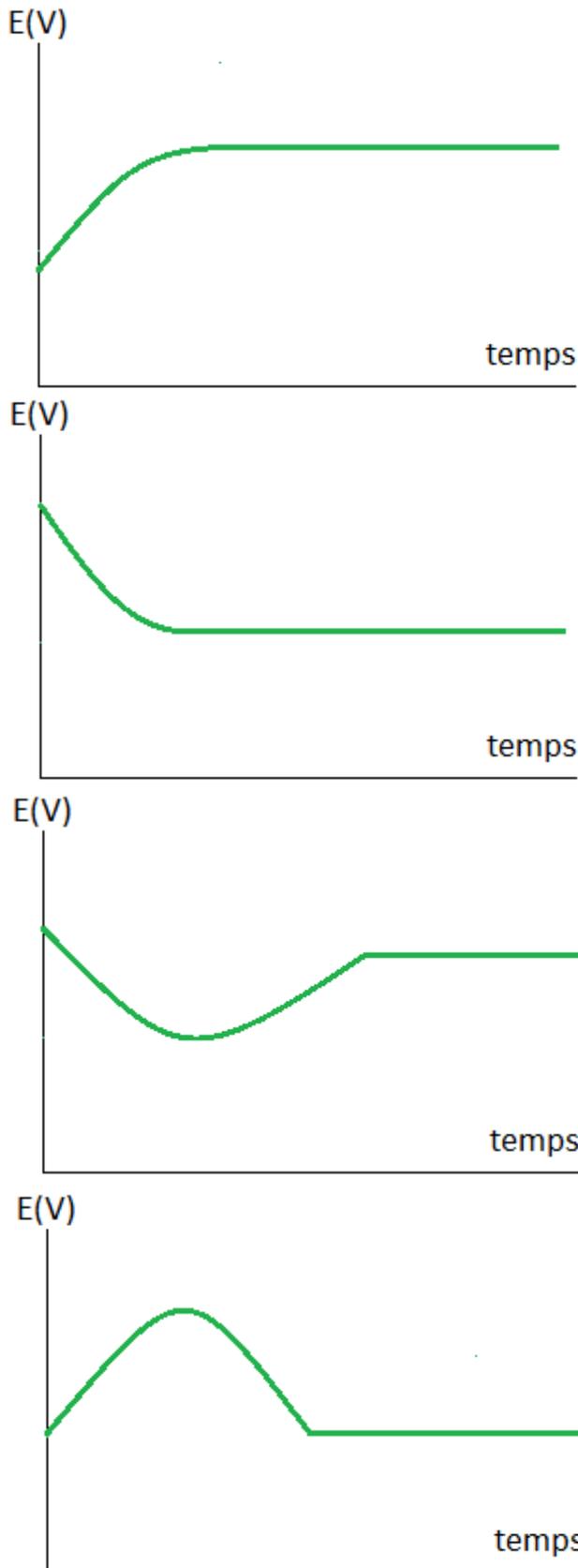
Le potentiel en circuit ouvert appelé aussi potentiel libre, de repos ou encore de dissolution noté E_{OCP} (V/référence) ou simplement OCP, est une grandeur électrochimique facilement mesurable qui correspond à la tension d'un métal par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucune circulation nette du courant n'existe à l'interface métal/électrolyte. Sa valeur n'est pas une caractéristique du métal puisqu'elle dépend des conditions expérimentales (état solide du métal, concentration, température d'électrolyte...) [14, 15].

Le potentiel libre externe du métal correspond à un système irréversible puisqu'il engendre une modification de la couche de surface.

Au potentiel libre, les courants anodiques et cathodiques sont égaux en valeur absolue de sorte que le courant global à l'interface métal/électrolyte $I=I_a+I_c$ est nul (équilibre électrique et non thermodynamique) d'où son nom potentiel en circuit ouvert. L'augmentation du potentiel libre vers des valeurs plus nobles peut être liée à une augmentation de la résistance à la corrosion (diminution de la vitesse de la réaction anodique), mais peut être associée aussi à une augmentation de la vitesse de la réaction cathodique. D'où la nécessité de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion I_{corr} .

Pour un système électrochimique, le potentiel en régime permanent est le potentiel de corrosion. C'est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque les vitesses des réactions cathodique et anodique sont égales.

Quatre courbes type peuvent être rencontrées lors du suivi de potentiel libre au cours du temps (figure II-7).



Le potentiel libre augmente en fonction du temps, il devient de plus en plus anodique c'est-à-dire l'oxydation du métal devient de plus en plus difficile suite à la formation d'une couche protectrice, insoluble et compacte à sa surface (phénomène de passivation).

Le potentiel libre devient de moins en moins noble (perte des électrons), la dissolution anodique du métal est donc facile.

Le potentiel libre est d'abord négatif puis remonte à des valeurs plus positives ce qui correspond à une dissolution anodique du métal suivie d'une passivation.

Le potentiel libre est d'abord positif puis il atteint des valeurs plus négatives : La couche de passivation formée au départ est instable, elle se détruit facilement dans le milieu corrosif.

Figure II-7 : Courbes type potentiel-temps d'immersion $E=f(t)$.

Les mesures d' E_{OCP} ont été effectuées pendant une heure d'immersion dans une solution NaCl de concentration 0,5 M, avant de tracer les courbes de polarisation $i=f(E)$.

III.3.2. Courbe intensité-potentiel $I=f(E)$

La polarisation linéaire est une technique électrochimique précise et reproductible permettant de mieux comprendre le comportement vis-à-vis de la corrosion d'un matériau dans un milieu spécifique. La contre électrode (source des électrons) conduit le courant vers l'électrode de travail dont le potentiel est imposé par rapport à une électrode de référence à potentiel fixe.

Le contrôle du potentiel d'électrode c'est-à-dire de la tension entre l'électrode de travail et celle de référence est assuré par un potentiostat.

Le choix de l'intervalle du potentiel se fait en se référant au potentiel de corrosion et dépend de la grandeur que nous cherchons à mesurer (mesure de la résistance de polarisation, de courant de corrosion, détermination de la vitesse de corrosion).

La vitesse de balayage en potentiel imposé doit être lente afin d'assurer la réversibilité des réactions. L'allure de la courbe $I=f(E)$ renseigne sur les réactions électrochimiques se produisant à des potentiels bien déterminés. Les courbes de polarisations ont été enregistrées avec les systèmes Cu ; $TiO(OH)_2/Cu$ et $TiO(OH)_2/MnO_2/Cu$. Le balayage est linéaire de -300 mV à +500 mV/ECS avec une vitesse de balayage fixée à $1mV.s^{-1}$.

III.3.3. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dynamique (non stationnaire) utilisée pour étudier la réversibilité et la rapidité des couples redox.

Cette technique permet d'enregistrer une réponse en courant suite à un balayage aller-retour de potentiel de l'électrode de travail suivant un cycle fermé entre deux valeurs limites fixées par l'expérimentateur. La figure II-8, illustre un voltammogramme type, formé par deux courbes de polarisation: anodique et cathodique.

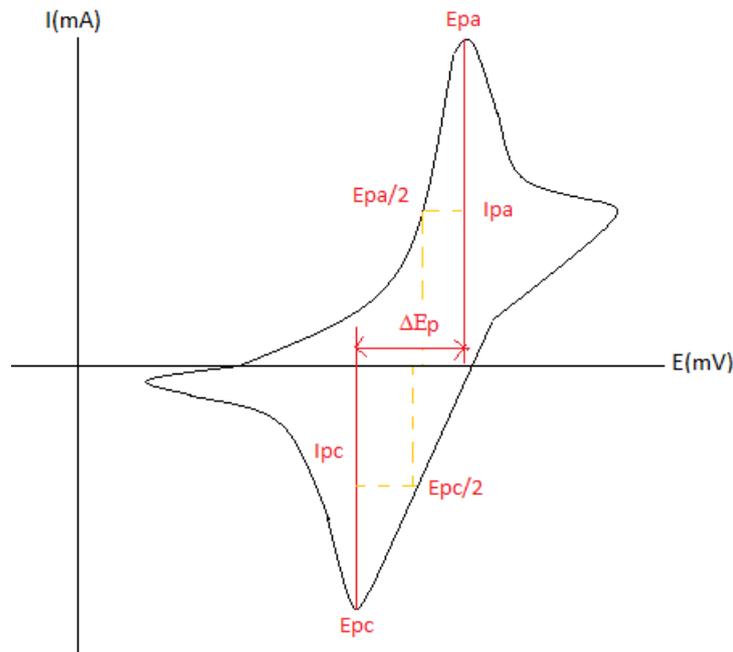


Figure II-8 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants des pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels des pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

L'allure des voltammogrammes dépend de la vitesse de balayage. En effet, le courant du pic I_p varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage [16].

$$I_p = a + b\sqrt{v_{\text{balayage}}} \quad \text{Eq. II-4}$$

Avec a et b sont des constantes.

Cette technique a été utilisée principalement dans notre travail, pour déterminer l'aire des pics et en déduire les quantités de charges. Le balayage commence à partir du potentiel de corrosion.

La vitesse de balayage est fixée $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.3.4.1. Objectif de la technique

La spectroscopie d'impédance électrochimique « Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS » est une technique électrochimique avancée, largement utilisée dans l'étude de la corrosion aqueuse à l'interface électrode/électrolyte. Contrairement aux techniques électrochimiques stationnaires limitées à l'étude de la thermodynamique et la cinétique d'un système étudié, la

SIE en tant que méthode transitoire puissante permet l'étude des mécanismes réactionnels sans entraîner la destruction de l'échantillon.

La SIE permet de différencier les phénomènes physiques et physico-chimiques, pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte en fonction de la fréquence: les phénomènes rapides (film, transfert de charge...) apparaissent en hautes fréquences entre l'interface et le métal, tandis que les phénomènes lents (transport de masse, diffusion) se produisent à basses fréquences entre l'interface et l'électrolyte [17, 18]. A l'interface se trouvent également les produits de corrosion et se produisent les réactions chimiques conduisant à l'adsorption et la désorption de molécules [19] (Figure II-9).

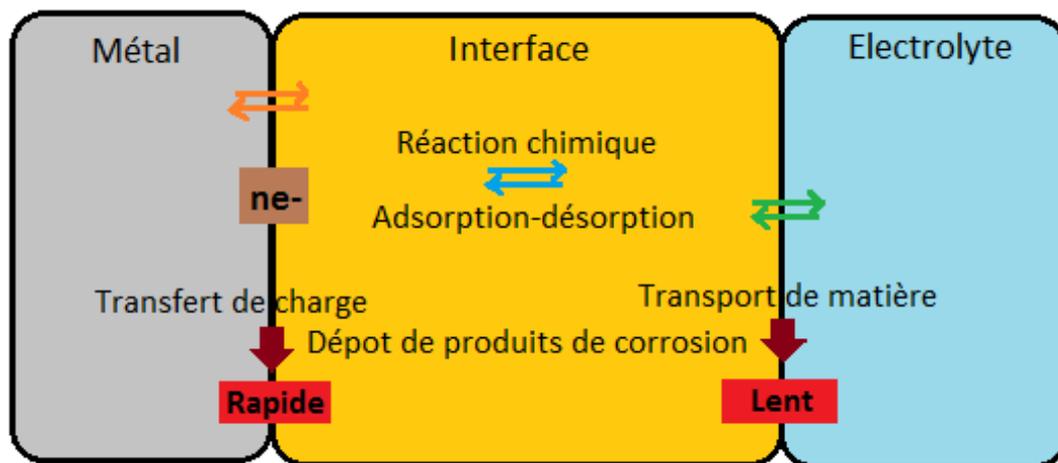


Figure II-9 : Différents processus électrochimiques se produisant à l'interface métal/électrolyte [19].

III.3.4.2. Principe de la technique

La SIE est basée sur la mesure d'une fonction de transfert d'un système électrochimique suite à sa perturbation volontaire qui doit impérativement être de très faible amplitude, afin d'assurer la linéarité du système étudié et garder son état d'équilibre quasi stationnaire (Figure II-10).

Le système électrochimique réagit à une perturbation $x(t)$ en émettant un signal $y(t)$. Ces deux signaux sont reliés par une fonction de transfert (Eq.II-5).

$$Y(t) = H(t) \times X(t) \quad \text{Eq. II-5}$$

Avec $X(t)$ et $Y(t)$ sont respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

En mode potentiostatique, la perturbation imposée en potentiel est de forme sinusoïdale (Eq.II-6).

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad \text{Eq. II-6}$$

La réponse à cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasée à ΔE par φ (Eq.II-7).

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. II-7}$$

Avec ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, $\omega=2\pi f$ la pulsation du signal, f la fréquence et φ l'angle de déphasage.

Il est aussi possible d'opérer en mode galvanostatique où une perturbation en courant est imposée et une réponse en potentiel est mesurée.

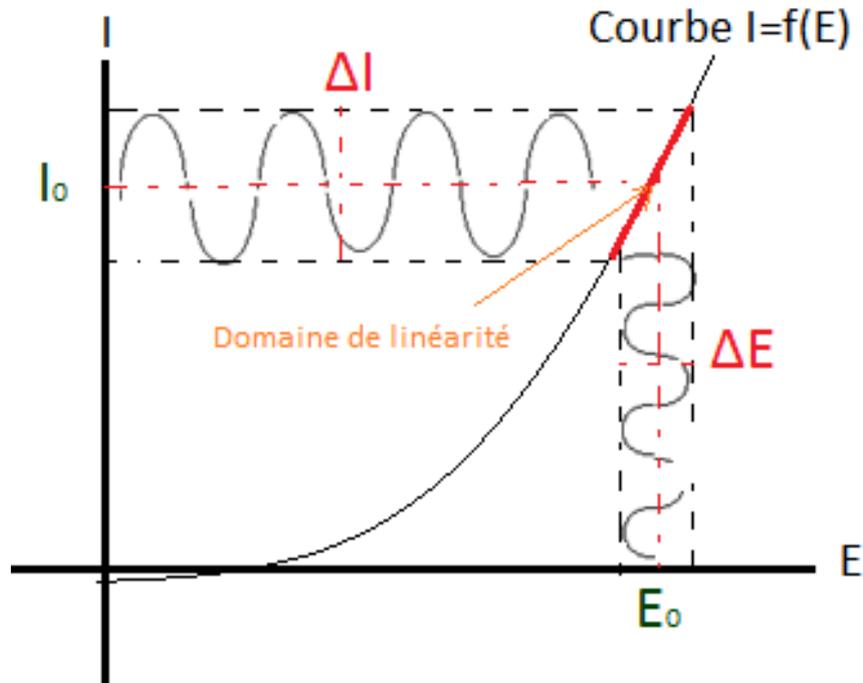


Figure II-10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [19].

L'impédance électrochimique est un nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport entre la sollicitation $\Delta E(\omega)$ et la réponse $\Delta I(\omega)$ (Eq.II-8).

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Eq. II-8}$$

Dans le plan complexe, l'impédance peut être représentée sous forme complexe (Eq. II-9) où Z_r la partie réelle, Z_j la partie imaginaire et $j^2=1$.

$$Z(\omega) = |\Delta Z| e^{j\varphi} = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad \text{Eq. II-9}$$

Alors le module et l'argument de l'impédance se définissent respectivement (Eq. II-10) :

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{Eq. II-10}$$

III.3.4.3. Représentation traditionnelle des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

i) Représentation dans le plan complexe de Nyquist : c'est une représentation graphique de la partie imaginaire $-Z_j$ en fonction de la partie réelle Z_r . Dans ce mode de représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés afin d'empêcher la déformation des

diagrammes et de mieux visualiser les phénomènes. La fréquence n'apparaît pas sur le diagramme, le paramétrage fréquentiel est conseillé dans ce cas.

ii) Représentation dans le plan Bode : c'est l'autre représentation classique pour tracer les diagrammes ; le logarithme décimal du module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage φ sont tracés en fonction du logarithme décimal de la fréquence.

Ces deux modes de représentation sont complémentaires et non pas en compétition, permettant la détermination des constantes de temps caractéristiques aux phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte (adsorption, transfert de charge, transport de masse, diffusion...).

La représentation de Nyquist permet de mieux visualiser les phénomènes tracés sous forme des «boucles et droites» sur le diagramme. L'inconvénient est que les résultats en hautes fréquences sont masqués. Alors que la représentation de Bode permet de suivre l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence et l'identification de certains phénomènes caractéristiques.

III.3.4.4. Utilisation des circuits électriques équivalent

La modélisation des différents processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte se fait par construction des circuits électriques équivalents (CEE), en faisant une analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Le circuit électrique équivalent englobe différentes composantes électriques (résistance, condensateur, bobine) branchées de façon significative en parallèle ou en série selon la signification physique envisagée.

L'ajustement des diagrammes d'impédance par des CEE est nécessaire surtout lorsque les constantes de temps sont difficiles à discerner et permet d'extraire différents paramètres électriques (résistance R , capacité C et inductance L) liés aux phénomènes physico-chimiques de l'interface électrode/électrolyte. L'ordre d'apparition et la manière de branchement (en série ou en parallèle) de différents composants électriques dépendent de l'ordre dans lequel se produisent les différents phénomènes physiques (résistance d'électrolyte, double couche électrique, transfert de charge, diffusion...); les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

III.3.4.5. Les diagrammes d'impédance « types »

Avant de décrire les différents diagrammes d'impédance « type », il est essentiel de rappeler la signification physique de quelques composants généralement commune, d'un CEE.

i) Résistance d'électrolyte R_e

La variation du potentiel dans l'électrolyte, obéissant à l'équation de Laplace (Eq. II-11), induit une résistance non négligeable de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de

travail et la référence. C'est le concept de la chute ohmique décrite comme étant la résistance vis-à-vis au déplacement des ions dans l'électrolyte [20]. Cette résistance est observée exclusivement dans la zone haute fréquence des diagrammes d'impédance [18].

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad \text{Eq. II-11}$$

Avec Φ est le potentiel.

La résistance de l'électrolyte R_e est égale à l'impédance de la chute ohmique (Equation II-12).

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad \text{Eq. II-12}$$

ii) Capacité de la double couche C_{dc}

C'est la zone se trouvant à l'interface électrode/électrolyte contenant une séparation de charges et dont la neutralité électrique est assurée.

Le contact électrode/électrolyte entraîne la décomposition des molécules de surface en ions (assimilés à des charges ponctuelles) d'où la surface se charge. Il se crée à l'interface une différence de potentiel et donc deux couches de charges opposées assimilées à deux armatures d'un condensateur chargé d'où provient la notion de la double couche électrochimique (Figure II-11).

La réponse de cette double couche génère un courant noté I_{dc} , dépendant de la fréquence de sollicitation. Ce type de processus peut être généralisé à toute interface, siège d'un champ électrique intense responsable des phénomènes de charge et de décharge [21] (Eq. II-13).

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{Eq. II-13}$$

Avec ∂r est la distance entre deux points entre lesquels existe une différence de potentiel ∂V .

L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par Eq. II-14.

$$Z_c(\omega) = -\frac{1}{jC\omega} \quad \text{avec } C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{e} \quad \text{Eq. II-14}$$

Avec C la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire et e l'épaisseur du diélectrique.

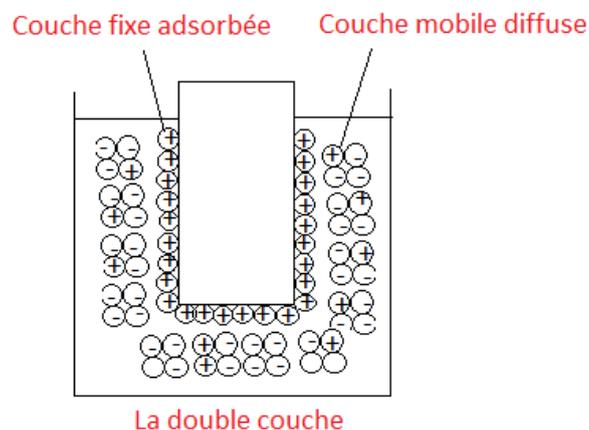


Figure II-11 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman [22].

iii) Résistance de transfert de charges R_{tc}

Cette résistance se crée suite au transfert de charges entre électrode et électrolyte à travers la double couche électrochimique. Les électrons sont simultanément acceptés et donnés par le métal d'où la naissance des courants partiels d'oxydation et de réduction de charges opposées.

iv) Diffusion

Il s'agit d'un transfert de la substance électroactive à l'interface. La diffusion se manifeste dans le diagramme d'impédance par un segment de droite de pente 45° . La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent et donc il est mesurable à basses fréquences. Pour des fréquences élevées, l'impédance de diffusion est égale à l'impédance de Warburg qui représente une résistance au transport de masse et est en série avec la capacité de la double couche.

III.3.4.5.1. Transfert de charge pur

Lorsque l'interface électrochimique est contrôlée par un transfert de charge pur (activation pure), deux types de courant sont observés à l'interface électrode/électrolyte :

- Un courant faradique I_F ; consommé par les réactions d'oxydation ou de réduction se produisant à l'électrode au cours d'électrolyse. L'impédance relative est donnée par l'Eq.II-15:

$$Z_F = R_{tc} \quad \text{Eq. II-15}$$

Avec R_{tc} est la résistance de transfert de charge.

- Un courant capacitif I_c ; c'est le courant de charge de la double couche présente à l'interface. L'impédance correspondante est donnée par l'équation II-16:

$$Z_c = \frac{-j}{\omega C_{dc}} \quad \text{Eq. II-16}$$

Avec C_{dc} est la capacité de la double couche électrochimique.

Le courant global est donc la somme de ces deux contributions et l'interface électrode/électrolyte peut être représentée par une résistance de transfert de charge R_{tc} reliée en parallèle à la capacité de la double couche. Pour une meilleure modélisation, il est convenable d'ajouter une résistance d'électrolyte R_e , reliée en série avec les deux contributions parallèles. Le circuit adapté pour la modélisation est indiqué par le modèle de Randles (Figure II-12). L'impédance globale de ce circuit est exprimée par l'équation II-17:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc}} \quad \text{Eq. II-17}$$

Les diagrammes d'impédance correspondants dans le plan de Nyquist et Bode sont schématisés sur la figure II-13. La représentation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle est

un demi-cercle (Figure II-13a). La limite en hautes fréquences donne la valeur de la résistance d'électrolyte R_e alors que celle à basses fréquences tend vers R_e+R_{tc} .

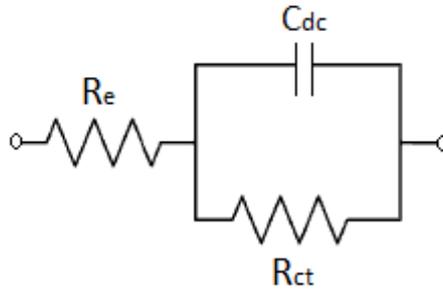


Figure II-12 : Circuit électrique équivalent de Randles, équivalent à l'interface métal/électrolyte. R_e : résistance d'électrolyte, C_{dc} : capacité de la double couche et R_{tc} : résistance de transfert de charge.

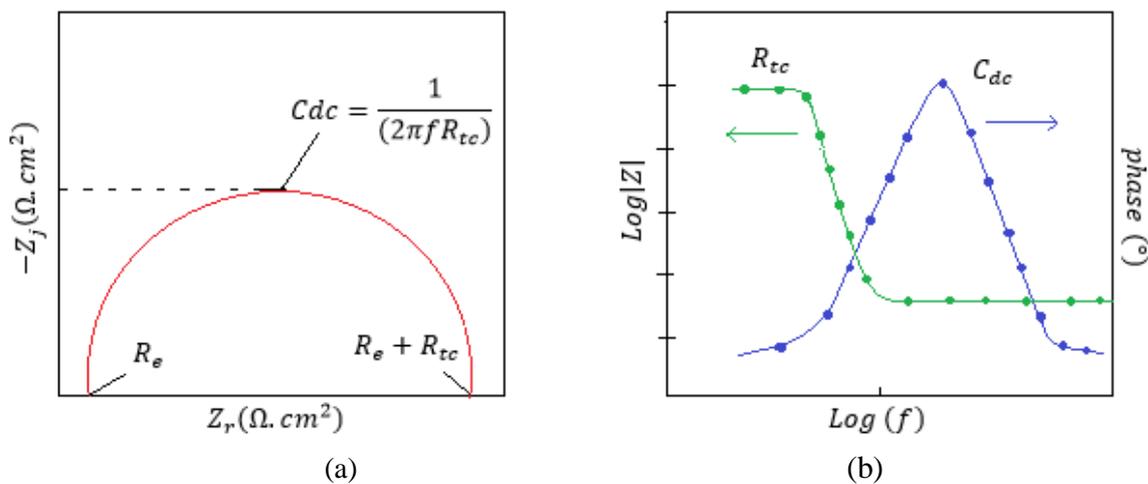


Figure II-13 : Diagramme d'impédance relatif au transfert de charge pur (a) dans le plan de NYQUIST et (b) dans le plan de BODE.

III.3.4.5.2. Diffusion couplée au transfert de charge

Lorsque l'interface est sous contrôle du processus de diffusion, dû au gradient de concentration dans l'électrolyte (transport des espèces réactives au voisinage de la surface de l'électrode), il faut introduire, en série avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , une impédance de diffusion Z_d (cinétique mixte activation-diffusion). L'impédance faradique est la somme de deux termes ; la résistance de transfert de charge R_{tc} et l'impédance de diffusion Z_d (Eq. II-18).

$$Z_F = R_{tc} + Z_d \quad \text{Eq. II-18}$$

Le transport de masse ou diffusion observé en basses fréquences, est généralement exprimé par un segment de droite incliné de 45° par rapport à l'axe des réels (Figure II-14b). L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg Z_W (Eq.II-19).

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Eq. II-19}$$

Avec σ_ω ($\Omega \cdot s^{-1/2}$) est le coefficient de Warburg.

Le diagramme de Nyquist correspondant ainsi que le circuit électrique équivalent sont présentés sur la figure II-14.

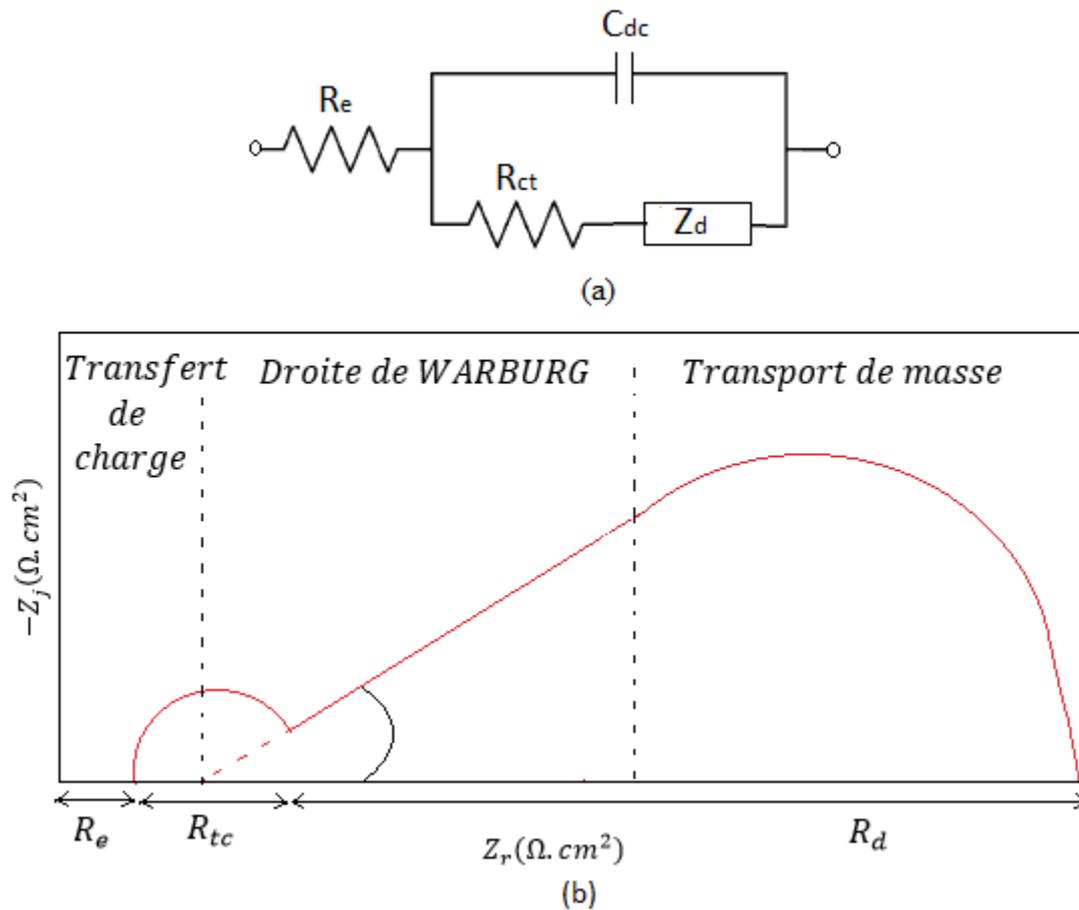


Figure II-14 : Diagramme d'impédance relatif à une diffusion couplée au transfert de charge (a) circuit électrique équivalent et (b) Représentation du spectre dans le plan de NYQUIST.

Le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, un demi-cercle correspondant au transfert de charge alors qu'aux basses fréquences, la diffusion semi-infinie se traduit par un segment linéaire de pente 45° caractéristique de la diffusion de Warburg. La limite en hautes fréquences dans l'axe des réels donne la résistance d'électrolyte R_e alors que celle aux basses fréquences donne accès à la résistance de diffusion R_d .

La résistance de polarisation R_p ($\Omega.cm^2$) est donnée par l'Eq.II-20 :

$$R_p = R_e + R_{tc} + R_d \quad \text{Eq. II-20}$$

III.3.4.5.3. Diffusion couplée au transfert de charge et en présence d'une couche de surface

Dans l'étude de l'interface métal/couche de surface/électrolyte, où la couche de surface peut être un film métallique, un alliage, un polymère, un produit de corrosion, la modélisation se fait généralement, par un circuit électrique équivalent à 3 constantes de temps (Figure II-15a) et le spectre de Nyquist type afférent est indiqué à la figure II-15b.

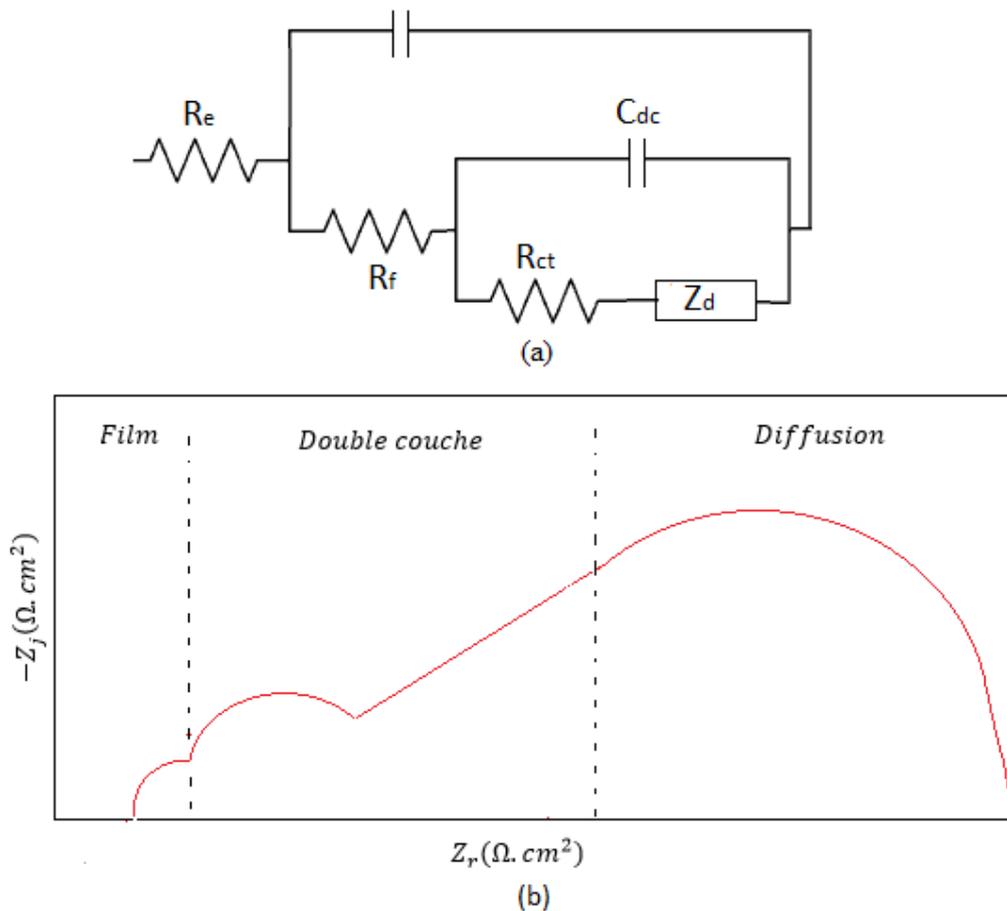


Figure II-15 : Diagramme d'impédance relatif à une diffusion couplée au transfert de charge en présence d'un film protecteur (a) circuit électrique équivalent et (b) Représentation de NYQUIST. Les caractéristiques du film sont la résistance ionique du film R_f (Eq.II-21) et la capacité du film C_f (Eq.II-22), reliées entre elles par l'équation II-23.

$$R_f = \frac{d}{\sigma S} \quad \text{Eq. II-21}$$

Avec d : l'épaisseur du film (m), σ : la conductivité du film ($S.m^{-1}$) et S : la surface (m^2).

$$C_f = S \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad \text{Eq. II-22}$$

Avec ϵ et ϵ_0 sont les permittivités du film et du vide respectivement.

$$C_f = \frac{1}{2\pi R_f} \quad \text{Eq. II-23}$$

Lorsque la résistance du film R_f augmente, sa capacité C_f et donc sa conductivité σ_f diminue.

III.3.4.6. Élément de phase constant (CPE)

Les boucles capacitives dans le plan de Nyquist sont en réalité des demi-cercles dont le centre est situé au-dessous de l'axe des réels.

Il est rare que les capacités mesurées soient idéales dues à l'hétérogénéité, la rugosité et la porosité de la surface de l'électrode [23, 24].

Une dispersion de fréquences décrit souvent une variation de la capacité [25], exprimée en

terme du comportement d'élément à phase constant CPE (Q, α). Le coefficient de dispersion α traduit l'écart par rapport à un système idéal ($\alpha = 1$).

La figure II-16 montre la différence entre un diagramme d'impédance avec une capacité idéale et un autre avec un comportement CPE.

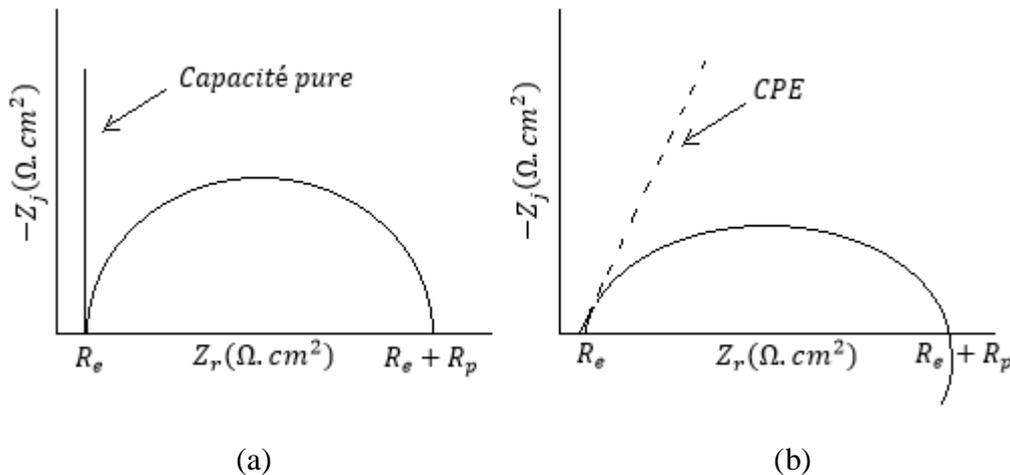


Figure II-16 : Diagramme d'impédance avec (a) une capacité pure (b) un CPE.

L'impédance associée à un CPE est donnée par l'équation II-24.

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Eq. II-24}$$

Avec Q a pour unité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ et $0 < \alpha < 1$ une constante traduisant la non idéalité par rapport à une capacité pure ($\alpha=1$).

Parmi les méthodes graphiques les plus utilisées, pour valider le choix du circuit électrique équivalent et réussir la modélisation, est la méthode développée par Orazem et al. Elle permet de déterminer aisément les paramètres Q et α caractérisant le comportement CPE (Figure II-17) [26, 27] et déduire la valeur de la capacité C .

Le coefficient α est défini par l'équation II-25 dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE. Il est déterminé en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II-17a).

$$\alpha = -\frac{\log Z_j}{\log f} \quad \text{Eq. II-25}$$

Le paramètre Q dépend de la valeur de α , il est défini par l'équation II-26.

$$Q_{\text{eff}} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \left(\frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha}\right) \quad \text{Eq. II-26}$$

Avec Z_j la partie imaginaire de l'impédance et f la fréquence.

En traçant le logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur de Q_{eff} est directement déterminée sur le plateau dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE (Fig. II-17b).

La conversion d'un élément CPE en une capacité apparente ou effective C_{eff} se fait au moyen de l'équation II-27.

$$C_{\text{eff}} = \frac{(QR_i)^{\frac{1}{\alpha}}}{R_i} \quad \text{Eq. II-27}$$

Avec i représentant le phénomène physico-chimique correspondant (film, transfert de charge, processus faradique).

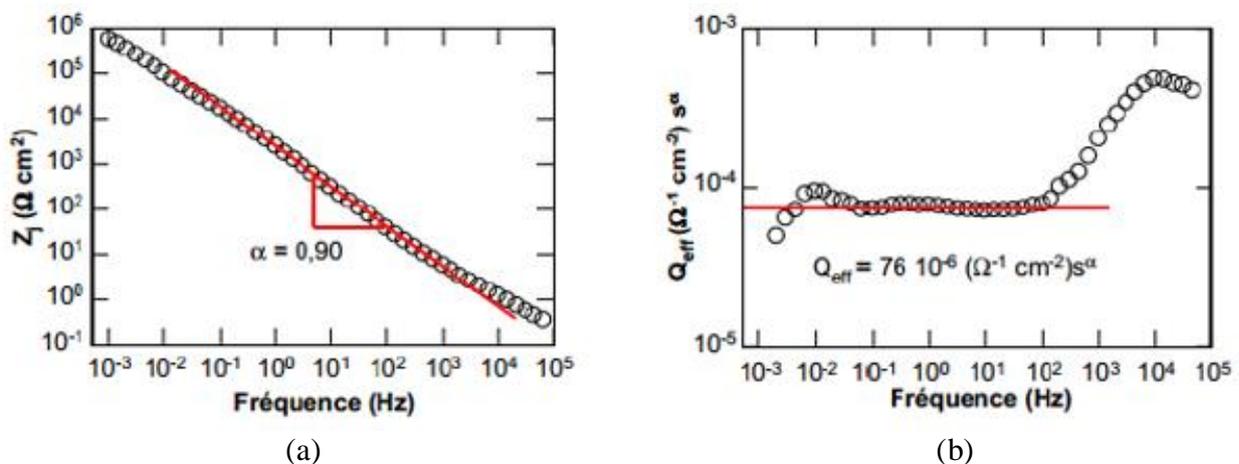


Figure II-17 : Méthode graphique utilisée pour déterminer les paramètres (a) α et (b) Q_{eff} d'un CPE [26].

Les relations de KRAMERS-KRONIG peuvent être également utilisées pour valider le modèle choisi et empêcher quelques artefacts de mesure (erreur χ^2). Ces relations constituent un moyen d'analyser plus finement les diagrammes [28, 29].

III.3.4.7. Dispositif utilisé et conditions expérimentales

Dans notre étude, la stabilité des dépôts élaborés sur le cuivre, a été évaluée par SIE pendant l'immersion dans une solution moins concentrée en NaCl (0,05 M) que celle utilisée pour l'étude de leur résistance à la corrosion (0,5 M). Le montage utilisé est donné par la figure II-18. La modélisation des diagrammes d'impédance est effectuée par le modèle du Circuit Electric Equivalent (CEE) à l'aide d'un logiciel Z_{SimpWin} .

Pour les mesures, la gamme de fréquence s'étale de 100 kHz à 2 mHz avec 10 points par décade. L'échantillon est polarisé à ± 10 mV autour de son potentiel de corrosion.



Figure II-18 : Montage de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) assisté par ordinateur utilisé pour le traçage des diagrammes d'impédance.

IV. Conclusion

L'association des techniques électrochimiques et de caractérisation de l'état de surface dans les chapitres suivants s'avère nécessaire afin d'obtenir une étude complète des processus se déroulant à des interfaces complexes type métal/film/solution.

V. Références bibliographiques du chapitre II

- [1] T. W. Napporn, Y. Holade, B. Kokoh, S. Mitsushima, K. Mayer, B. Eichberger and V. Hacker, in *Fuel Cells and Hydrogen*, Elsevier, 2018, 175–214.
- [2] P. J. Lingane and D. G. Peters, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1971, 1, 587–634.
- [3] J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [4] *Le Microscope Electronique à Balayage*, Laboratoire MSSMAT, 2019.
- [5] D. Munteanu and A. Schreiner, *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES), an Effectiveness Method for Characterizing Composition of Surfaces and Coatings*, 2008.
- [6] J. Malherbe, P. Chapon, H. Martinez, S. Mazan, F. Niveau and O. F. Donard, *Spectra Analyse La Revue Scientifique D'actualite Sur Les Techniques Et L'inst*, 2007, 36, 20.
- [7] *Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques*, 2009.
- [8] S. Thibault, *Thèse de l'Université de Caen/Basse-Normandie* (2006).
- [9] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, 930–933.
- [10] J.-C. Rivoal and C. Frétygny, *Microscopie à force atomique (AFM), techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [11] S. Bebiche, *Thèse de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes* (2015).

- [12] P. van der Heide, X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices, John Wiley & Sons, 2011.
- [13] XPS, AES, UPS and ESCA, laSurface.com, accessed June 18, 2019.
- [14] R. Norsworthy, in *Underground Pipeline Corrosion*, Elsevier, 2014, pp. 3–34.
- [15] G.-L. Song, in *Corrosion of Magnesium alloys*, Elsevier, 2011, pp. 3–65.
- [16] I. Fotsing, Thèse de l'Université de Montréal (2015).
- [17] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, United states, 2017.
- [18] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd ed. 2001.
- [19] J. B. Jorcin, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- [20] J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, 117, 198–203.
- [21] L. de Vroey, Thèse de l'Université catholique de Louvain (2008).
- [22] A. M. Kauffman : *Understanding Electrochemical Cells*. Rapport Technique 17, Solartron, 1997.
- [23] Z. Kerner and T. Pajkossy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 448, 139–142.
- [24] T. Pajkossy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 364, 111–125.
- [25] R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis*, Internat. Ed.; McGraw-Hill International Editions Psychology series; McGraw-Hill: New York, NY, 1997.
- [26] M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, B129.
- [27] M. E. Orazem, *ECS Transactions*, 2013, 50, 247–260.
- [28] P. Agarwal, O. D. Crisalle, M. E. Orazem and L. H. Garcia-Rubio, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142, 4149–4158.
- [29] P. Agarwal, M. E. Orazem and L. H. Garcia-Rubio, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142, 4159–4168.

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $TiO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2/MnO_2$

I. Introduction.....	72
II. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane $TiO(OH)_2$ sur le cuivre	72
II.1. Méthodologie adoptée.....	72
II.2. Résultats expérimentaux	73
II.2.1. Diagrammes à barres	74
II.2.1.1. 1 ^{ère} réponse : E_{corr}	74
II.2.1.2. 2 ^{ième} réponse : R_p (imp)	75
II.2.1.3. 3 ^{ième} réponse : R_p (Stern).....	76
II.2.2. Courbes d'iso-réponses.....	77
II.3. Conditions expérimentales optimales	79
III. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2$ sur le cuivre	79
III.1. Méthodologie de la recherche expérimentale	79
III.2. Résultats expérimentaux.....	80
III.2.1. Diagrammes à barres	80
III.2.1.1. 1 ^{ère} réponse : E_{corr}	80
III.2.1.2. 2 ^{ième} réponse : R_p (imp).....	81
III.2.1.3. 3 ^{ième} réponse : R_p (stern)	81
III.2.2. Courbes d'iso-réponses.....	82
III.3. Conditions expérimentales optimales	84
IV. Conclusion	84
V. Références bibliographiques du chapitre III	84

I. Introduction

Le but principal de ce chapitre expérimental, est d'optimiser les conditions opératoires d'élaboration des films de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur un substrat en cuivre.

II. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre

II.1. Méthodologie adoptée

L'élaboration du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre, a été réalisée par chronoampérométrie à partir d'un bain acide sulfaté renfermant : l'oxysulfate de titane TiOSO_4 (0,02 M), l'eau oxygénée H_2O_2 (0,03 M) et le nitrate de potassium KNO_3 (0,1 M) [1-3]. L'électrodéposition a été effectuée en milieu stagnant. En effet, des essais préliminaires ont montré que l'agitation empêche l'adhérence du film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à la surface du substrat métallique, vu son caractère gélatineux.

La formation du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et sa qualité dépendent de plusieurs facteurs (u_i) dont : le potentiel imposé E_{imp} (u_1), le temps d'électrodéposition t_{imp} (u_2), la présence ou non d'acide sulfurique H_2SO_4 (u_3), le pH du bain d'électrodéposition (u_4) et la température T (u_5).

La présence du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à la surface métallique est confirmée à chaque expérience par observation visuelle de l'électrode. Alors que, la qualité du film est attribuée aux réponses Y_i qui correspondent aux valeurs des mesures électrochimiques obtenues avec une électrode en cuivre revêtue par le film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et immergée dans une solution de concentration 0,5 M en NaCl. Ces réponses sont: Le potentiel de corrosion E_{corr} et la résistance de polarisation (déduite à partir du diagramme d'impédance $R_{p(\text{imp})}$) qui ont été mesurés après une heure d'immersion et la résistance de polarisation de Stern $R_{p(\text{stern})}$ déduite à partir de la courbe de polarisation linéaire.

Donc, la réponse Y prendra en parallèle le code booléen (OUI/NON) pour la présence ou non du film, les valeurs d' E_{corr} , $R_{p(\text{imp})}$ et $R_{p(\text{stern})}$.

L'objectif d'utiliser plusieurs réponses est d'obtenir des réglages plus ou moins précis des différents facteurs impliqués dans la phase d'optimisation. Alors, les réponses seront d'abord analysées une par une afin d'établir une synthèse générale des résultats obtenus avec toutes les réponses.

Pour simplifier la matrice d'expériences, nous avons supposé que :

- i) Les facteurs (u_1, u_2, u_3, u_4, u_5) sont des variables contrôlées (et non aléatoires).
- ii) L'influence existe uniquement sur la réponse Y (pas d'interaction entre eux).

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Alors, nous avons postulé le modèle mathématique de KOSHAL (Eq. III-1).

$$Y = a_0 + a_1u_1 + a_2u_2 + a_3u_3 + a_4u_4 + a_5u_5 \quad \text{Eq. III-1}$$

Avec

a_0 : une constante relative au modèle choisi.

a_i : représente l'effet du facteur u_i sur la réponse Y .

Le modèle mathématique du premier degré, à deux niveaux et avec cinq variables nécessiterait 2^5 expériences, soit 32 expériences.

Le tableau III-1 regroupe les symboles codés, les facteurs et le domaine expérimental utilisé pour l'élaboration par chronoampérométrie, du film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ selon le modèle à 2^5 expériences.

Tableau III-1 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle choisi à 2^5 expériences, lors de l'élaboration du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le substrat en cuivre, par chronoampérométrie.

Symboles	Facteurs	Domaine expérimental	
		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
u_1	E_{imp} (mV/ESS)	-1852	-1307
u_2	t_{imp} (min)	60	180
u_3	H_2SO_4	Oui	Non
u_4	pH	1	3
u_5	T (°C)	10	25

II.2. Résultats expérimentaux

Les résultats des 32 expériences effectuées montrent que :

i) A pH=3, le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ne se dépose pas sur le cuivre.

ii) L'ajout de H_2SO_4 dans le bain d'électrodéposition améliore la qualité du film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, particulièrement son homogénéité. En outre, sa présence augmente la dispersion des ions TiO^{2+} en solution (grâce à son pouvoir solubilisant) et facilite leur complexation par H_2O_2 .

De ce fait, les deux paramètres u_3 et u_4 seront maintenus constants. L'acide sulfurique H_2SO_4 est ajouté dans le bain d'électrodéposition à une concentration 0,05 M de manière à maintenir le pH fixe de $1,2 \pm 0,1$.

Ceci ramène le problème aux trois variables (le potentiel imposé E_{imp} (v_1), le temps d'électrodéposition t_{imp} (v_2) et la température T (v_3)).

Le nouveau modèle mathématique choisi est celui de RECHTSCHAFFNER qui tient compte des interactions entre les facteurs d'influence (Eq. III-2).

$$Z = b_0 + b_1v_1 + b_2v_2 + b_3v_3 + b_{12}v_1v_2 + b_{13}v_1v_3 + b_{23}v_2v_3 + b_{123}v_1v_2v_3 \quad \text{Eq. III-2}$$

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Avec

b_0 : une constante relative au modèle choisi.

b_i : représente l'effet du facteur v_i sur la réponse Z .

b_{ij} : représente l'interaction entre les effets des facteurs v_i et v_j sur la réponse Z .

b_{123} : représente l'interaction entre les effets des facteurs v_1 , v_2 et v_3 sur la réponse Z .

Les réponses Z_j correspondent aux mêmes mesures électrochimiques : E_{corr} , $R_{p(\text{imp})}$ et $R_{p(\text{Stern})}$. Ce modèle mathématique du premier degré à deux niveaux et avec trois variables nécessiterait 2^3 soit 8 expériences.

Le tableau III-2 présente les symboles codés, les facteurs et le domaine expérimental relatif à ce dernier modèle.

Tableau III-2 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle choisi à 2^3 expériences, lors de la formation du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur l'électrode en cuivre.

Symboles	Facteurs	Domaine expérimental	
		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
v_1	E_{imp} (mV/ESS)	-1852	-1307
v_2	t_{imp} (min)	60	180
v_3	T (°C)	10	25

II.2.1. Diagrammes à barres

Afin d'étudier l'influence des facteurs et l'effet des interactions entre eux pour chaque réponse étudiée, les coefficients b_{ij} ont été calculés et tracés selon des diagrammes à barres grâce au logiciel NEMROD (L. P. R. A. I, Marseille, France).

II.2.1.1. 1^{ère} réponse : E_{corr}

L'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} et b_{123} sur la valeur de E_{corr} déduite après une heure d'immersion dans le milieu 0,5 M NaCl est illustrée sur la figure III-1. Il apparaît que le deuxième facteur v_2 présente un poids d'influence b_2 négatif important. Cette observation indique que l'augmentation du temps d'électrodéposition t_{imp} dans le domaine expérimental résulte d'une diminution de son efficacité vis-à-vis de la réponse du modèle (potentiel de corrosion). Alors que le troisième facteur d'influence v_3 enregistre un poids d'effet positif qui traduit l'importance de la température sur l'anoblissement du potentiel de corrosion du cuivre revêtu par le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

L'influence de la variable E_{imp} semble être sans effet sur la réponse du modèle.

Il faut aussi noter que le poids d'influence de l'interaction des trois facteurs (traduite par b_{123}) met en relief que la dépendance du potentiel imposé, du temps de dépôt et de la température est très significative.

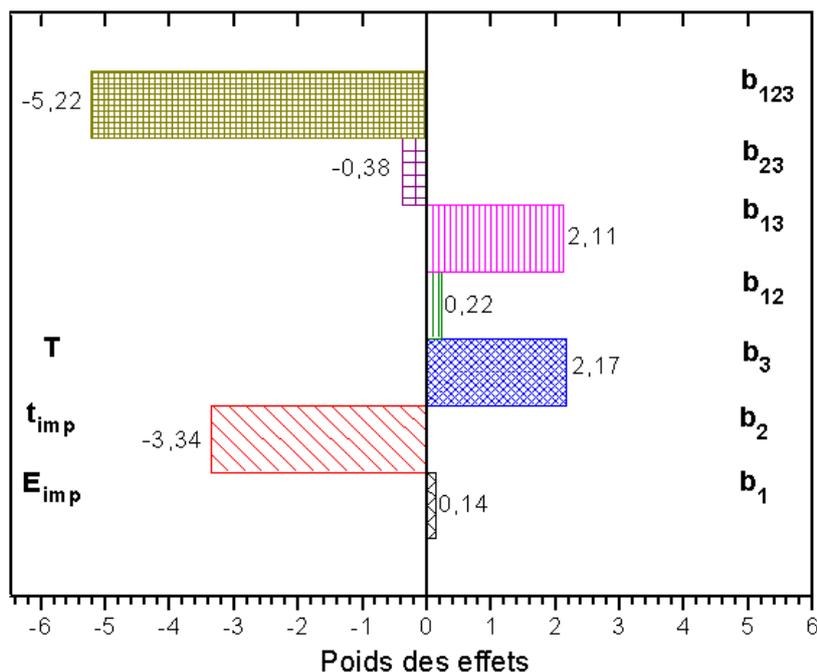


Figure III-1 : Diagramme à barres pour la réponse E_{corr} , du poids des effets des facteurs étudiés pour l'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

II.2.1.2. 2^{ième} réponse : R_p (imp)

L'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} et b_{123} sur la valeur de la résistance de polarisation $R_p(\text{imp})$ déduite à partir du diagramme d'impédance mesuré après une heure de stabilisation dans le milieu 0,5 M NaCl du cuivre revêtu, est illustrée sur la figure III-2.

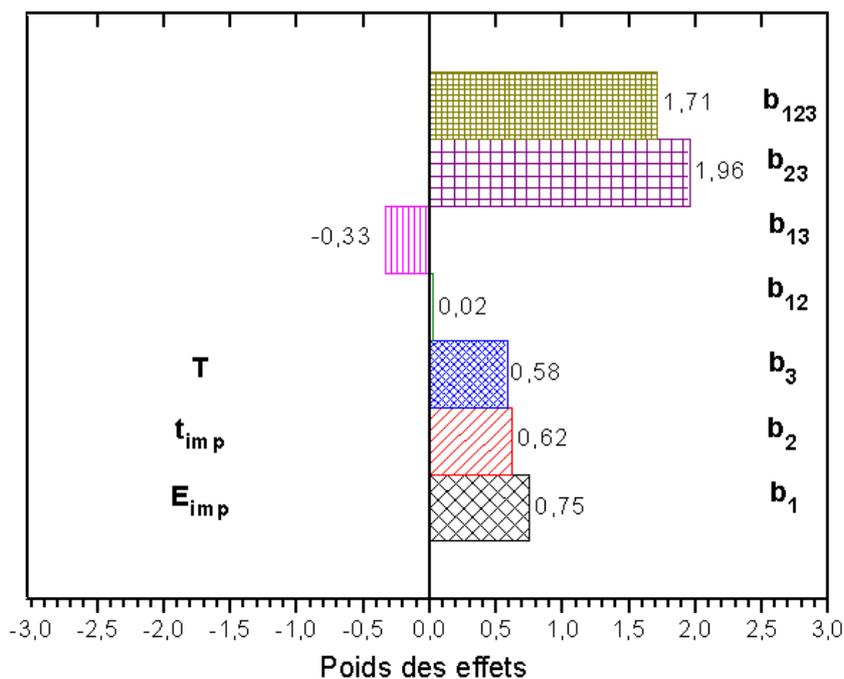


Figure III-2 : Diagramme à barres du poids des effets des facteurs étudiés lors de l'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$, sur la réponse $R_p(\text{imp})$.

Il apparaît que les trois facteurs v_1 , v_2 et v_3 présentent des poids d'influence positifs. Cette observation indique que l'augmentation du potentiel imposé, du temps de dépôt et de la température dans le domaine expérimental résulte d'un accroissement de la résistance de polarisation R_p (imp) du cuivre revêtu par $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en milieu 0,5 M NaCl.

Pour cette réponse, la dépendance significative des trois facteurs étudiés a été également mise en évidence étant donné que l'interaction entre les facteurs b_{123} présente un poids d'influence positif important.

II.2.1.3. 3^{ième} réponse : $R_p(\text{Stern})$

L'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} et b_{123} sur la valeur de la résistance de polarisation de Stern $R_p(\text{Stern})$, déduite à partir de la courbe de polarisation linéaire, est illustrée sur la figure III-3.

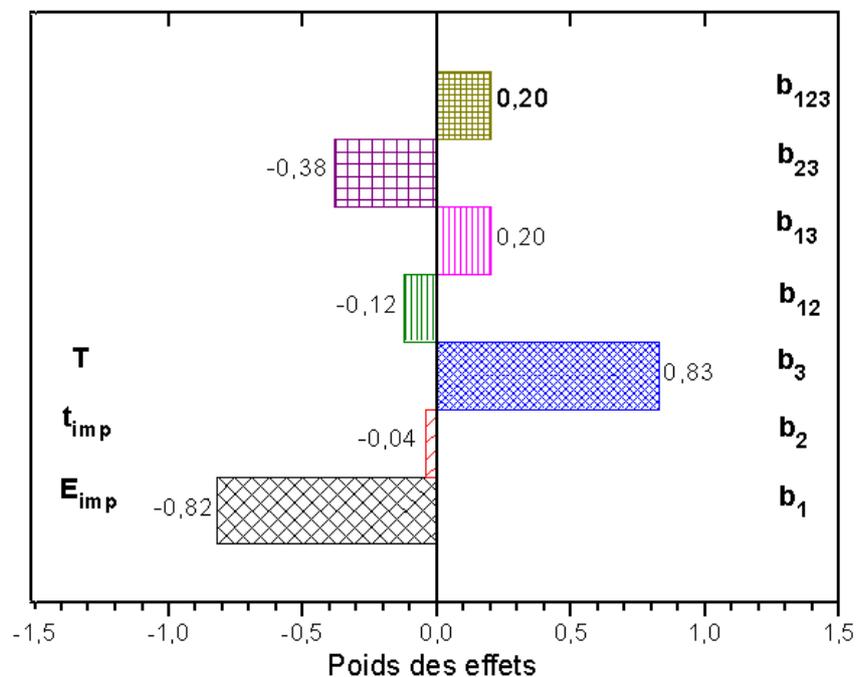


Figure III-3 : Diagramme en bâtons du poids des effets des facteurs étudiés sur la réponse $R_p(\text{stern})$ réalisé lors de l'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Il apparaît que le premier facteur v_1 présente un poids d'influence b_1 négatif qui indique que l'augmentation du potentiel imposé dans le domaine expérimental résulte d'une diminution de son efficacité vis-à-vis de la réponse (résistance de polarisation de stern). Alors que le troisième facteur d'influence enregistre un poids d'effet positif qui traduit l'importance de la température sur l'augmentation de la résistance de Stern.

L'influence de la variable t_{imp} semble être inefficace sur la réponse R_p (stern).

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

D'après les diagrammes à barres des effets des facteurs et des interactions entre eux sur les réponses E_{corr} , R_p (imp) et R_p (stern) (Figures III-1, III-2 et III-3), il apparaît que, les conditions optimales approximatives, qui permettent d'avoir une bonne résistance à la corrosion en milieu 0,5 M NaCl, sont les suivantes :

- i) Opérer à un potentiel très cathodique,
- ii) maintenir un temps d'électrodéposition relativement court,
- iii) travailler à température ambiante.

II.2.2. Courbes d'iso-réponses

La figure III-4 présente les courbes d'iso-réponses en E_{corr} , R_p (imp) et R_p (stern) relatifs aux interactions entre le potentiel imposé E_{imp} et la température T , tracées en fixant la valeur du temps d'électrodéposition à la valeur centre du domaine choisi, à savoir 120 minutes.

Dans ce cas, les courbes de niveau de la surface de réponse sont des lignes iso-réponse sous forme d'hyperplans, constitués d'un ensemble des points à valeurs constantes. La présence de 6 zones iso-réponse permet de limiter un domaine optimal pour chaque facteur expérimental, contrairement aux surfaces de réponse parabolique qui permettent de fixer directement des points expérimentaux optimaux.

La figure III-4 confirme la conclusion issue de l'étude des diagrammes à barres. En effet, la résistance de polarisation la plus importante et le potentiel de corrosion le plus noble du cuivre revêtu par $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en milieu 0,5 M NaCl, sont obtenus dans le domaine de température ambiante et de potentiel imposé très cathodique.

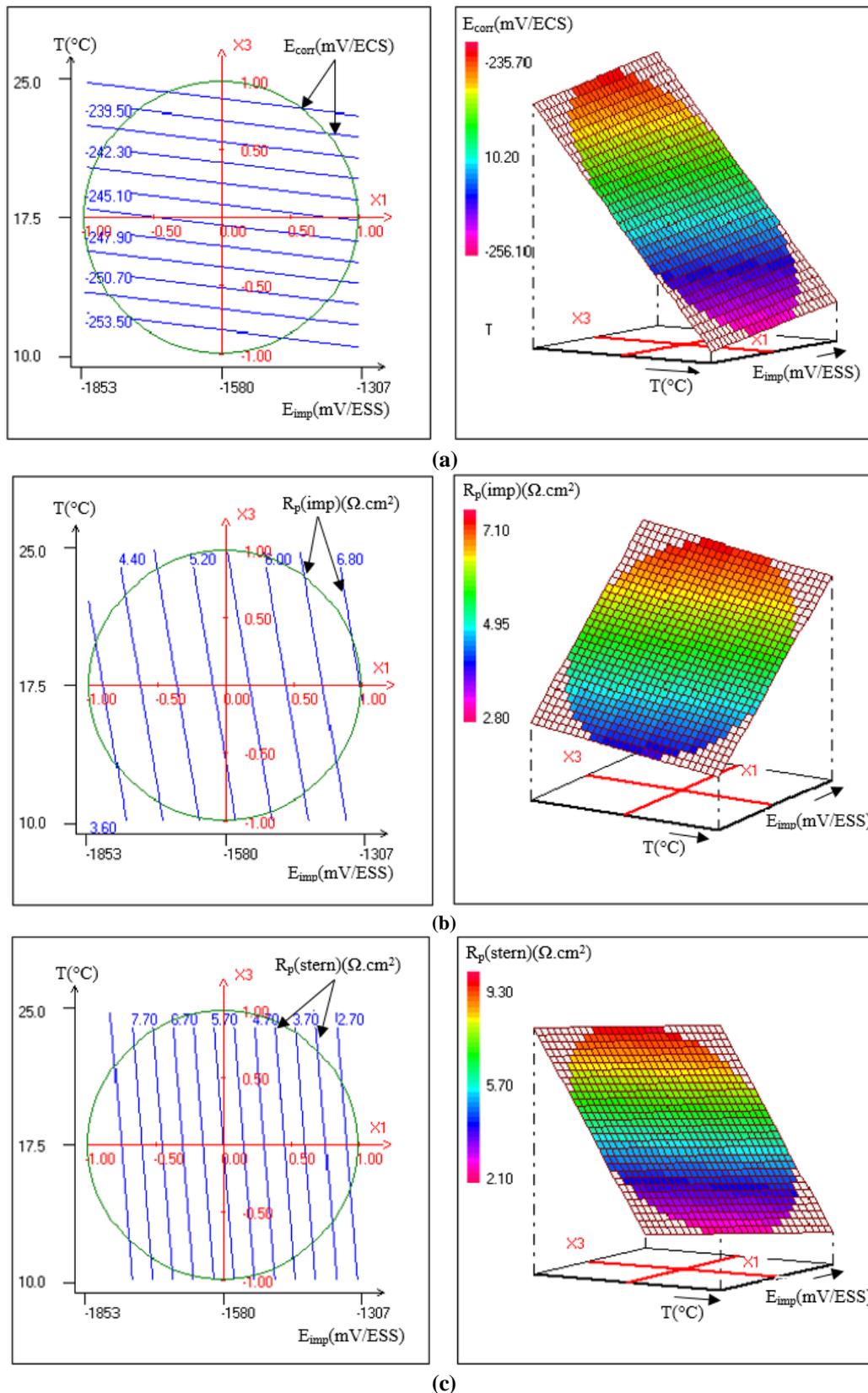


Figure III-4 : Présentation des courbes iso-réponses en 2D et en 3D des réponses (a) E_{corr} , (b) $R_p(\text{imp})$ et (c) $R_p(\text{Stern})$ en fonction de l'évolution du potentiel imposé E_{imp} et de la température T au cours d'élaboration du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre.

II.3. Conditions expérimentales optimales

La réalisation du plan d'expérience a permis de fixer les conditions optimales d'élaboration du film de TiO(OH)₂ sur le substrat métallique en cuivre (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Conditions expérimentales optimales pour l'élaboration du film TiO(OH)₂ sur le cuivre par chronoampérométrie.

Facteurs	Conditions optimales
E_{imp} (mV/ESS)	-1852
t_{imp} (min)	60
T (°C)	25

III. Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film composite TiO(OH)₂/MnO₂ sur le cuivre

Cette partie concerne l'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration électrochimique du film composite TiO(OH)₂/MnO₂ sur le cuivre. La déposition a été réussie, à partir de deux bains séparés en utilisant comme réactifs précurseurs, l'oxysulfate de titane TiOSO₄ et le permanganate de potassium KMnO₄.

L'élaboration du film primaire TiO(OH)₂ sur le cuivre a été réalisée par chronoampérométrie en utilisant les conditions d'électrodéposition optimales (Tableau III-3). Le cuivre revêtu par TiO(OH)₂ sera mis par la suite dans une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO₄ de concentration 20 mM [4]. La formation d'oxyde de manganèse MnO₂ se fait sans agitation par chronopotentiométrie.

Dans ce qui suit, nous allons présenter la méthodologie d'optimisation adoptée, pour l'électrodéposition du film MnO₂ sur le cuivre, revêtu initialement par TiO(OH)₂ et la formation du composite TiO(OH)₂/ MnO₂.

III.1. Méthodologie de la recherche expérimentale

La qualité du film d'oxyde de manganèse MnO₂ dépend de deux facteurs : la densité du courant imposé I_{imp} (v_1) et le temps d'électrodéposition t_{imp} (v_2).

Le modèle mathématique choisi est celui de RECHTSCHAFFNER qui tient compte des interactions entre les facteurs d'influence (Eq. III-3).

$$\mathbf{Z} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 \mathbf{v}_1 + \mathbf{b}_2 \mathbf{v}_2 + \mathbf{b}_{12} \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2 \quad \text{Eq. III-3}$$

Avec

b_0 : une constante relative au modèle choisi.

b_i : représente l'effet du facteur v_i sur la réponse Z .

b_{12} : représente l'interaction entre les effets des facteurs v_1 et v_2 sur la réponse Z .

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Dans ce cas, les réponses Z_j sont attribuées aux valeurs des mesures électrochimiques précédentes (E_{corr} , $R_{p(\text{imp})}$ et $R_{p(\text{Stern})}$), enregistrées avec une électrode en cuivre revêtue par le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et immergée dans une solution NaCl 0,5 M.

Ce modèle mathématique du premier degré à deux niveaux et avec deux variables nécessiterait 2^2 soit 4 expériences.

Le tableau III-4 présente les symboles codés, les facteurs et le domaine expérimental pour le modèle choisi.

Tableau III-4 : Présentation des symboles codés, des facteurs et du domaine expérimental pour le modèle relatif au dopage par MnO_2 du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ déposé initialement sur le cuivre.

Symboles	Facteurs	Domaine expérimental	
		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
v_1	$ i_{\text{imp}} (\text{mA}.\text{cm}^{-2})$	$ -2 $	$ -4 $
v_2	$t_{\text{imp}}(\text{min})$	60	180

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.1. Diagrammes à barres

Afin d'étudier l'influence des facteurs et l'effet des interactions entre eux pour chaque réponse, les coefficients b_{ij} ont été calculés et tracés selon des diagrammes à barres.

III.2.1.1. 1^{ère} réponse : E_{corr}

La figure III-5, illustre l'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 et b_{12} sur la valeur du potentiel de corrosion, mesurée après 1 heure d'immersion dans le milieu 0,5 M NaCl, de l'électrode en cuivre revêtue par le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

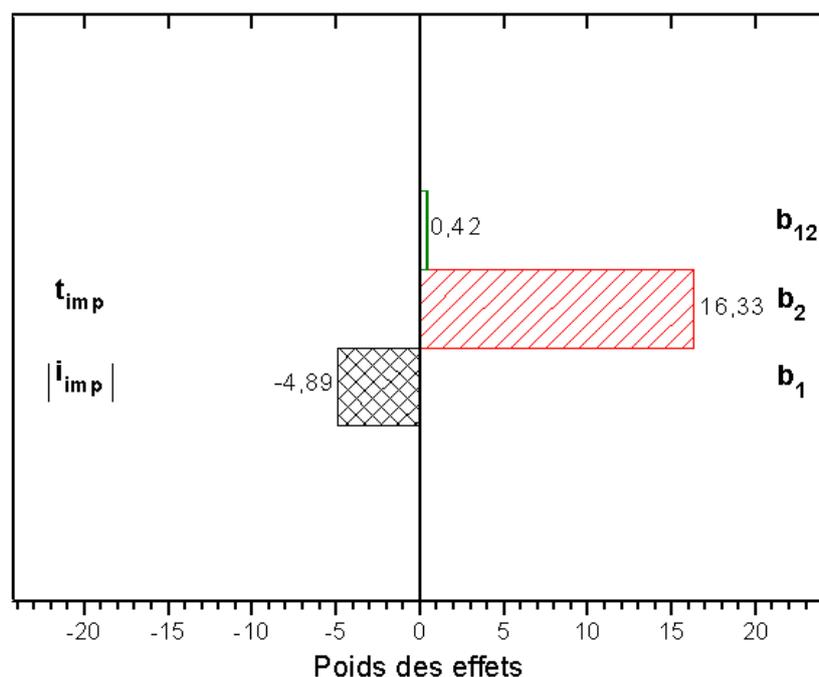


Figure III- 5 : Diagramme à barres pour la réponse E_{corr} du poids des effets des facteurs étudiés pour l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre.

Il apparaît que, le deuxième facteur v_2 présente un poids d'influence b_2 positif important. Cette observation indique que, l'accroissement du temps d'électrodéposition t_{imp} dans le domaine expérimental est bénéfique vis-à-vis de la réponse (potentiel de corrosion).

III.2.1.2. 2^{ième} réponse : R_p (imp)

L'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 et b_{12} sur la valeur de la résistance de polarisation $R_{p(\text{imp})}$, déduite à partir du diagramme d'impédance enregistré après une heure d'immersion dans le milieu chloruré, avec l'électrode en cuivre revêtue par le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, est indiquée sur la figure III-6.

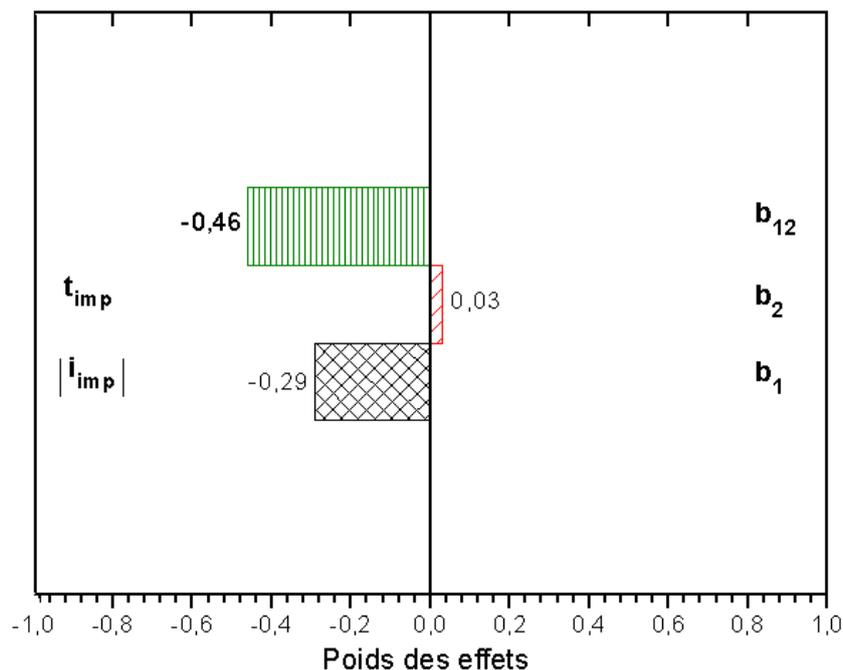


Figure III-6 : Diagramme à barres pour la réponse $R_{p(\text{imp})}$, du poids des effets des facteurs étudiés pour l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre.

Il apparaît que le premier facteur v_1 présente un poids d'influence négatif. Cette constatation indique que, l'augmentation de la densité du courant cathodique entraîne une diminution de la résistance de polarisation, en milieu 0,5 M NaCl, du système $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

L'influence de la variable t_{imp} semble être sans effet sur la réponse du modèle.

Il faut noter également que le poids d'influence de l'interaction des deux facteurs (traduite par b_{12}) met en relief que la dépendance de la densité du courant imposé et du temps de dépôt est très significative.

III.2.1.3. 3^{ième} réponse : R_p (stern)

La figure III-7, présente l'étude graphique des effets des facteurs b_1 , b_2 et b_{12} , sur la valeur de la résistance de polarisation de Stern, $R_{p(\text{Stern})}$, déduite à partir de la courbe de polarisation linéaire enregistrée en milieu 0,5 M NaCl, avec le système $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

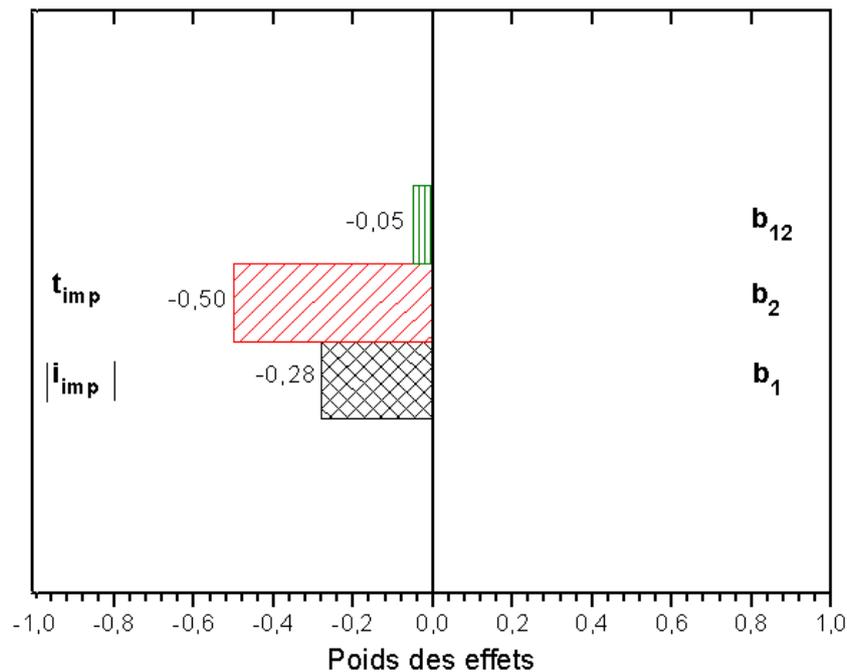


Figure III- 7 : Graphique en bâtons du poids des effets des facteurs étudiés de la réponse $R_{p(\text{stern})}$, obtenu lors de l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre.

Il apparait que les deux facteurs v_1 et v_2 présentent des poids d'influence b_1 et b_2 négatifs. Cette observation indique que l'augmentation de la densité du courant cathodique et du temps de dépôt est néfaste vis-à-vis de la réponse (résistance de polarisation de Stern).

Nous remarquons, d'après les diagrammes à barres des effets des facteurs et des interactions entre eux sur les réponses E_{corr} , $R_{p(\text{imp})}$ et $R_{p(\text{Stern})}$ (Figures III-5, III-6 et III-7), qu'il faut opérer, au cours de l'élaboration de l'oxyde de manganèse MnO_2 , sur l'électrode en cuivre revêtu initialement par le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$, à un courant faiblement cathodique afin d'avoir une meilleure résistance à la corrosion en milieu chloruré.

III.2.2. Courbes d'iso-réponses

La figure III-8 présente les courbes d'iso-réponses en E_{corr} , $R_{p(\text{imp})}$ et $R_{p(\text{Stern})}$ relatifs aux interactions entre la densité du courant imposé et le temps d'électrodéposition, obtenues durant l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre.

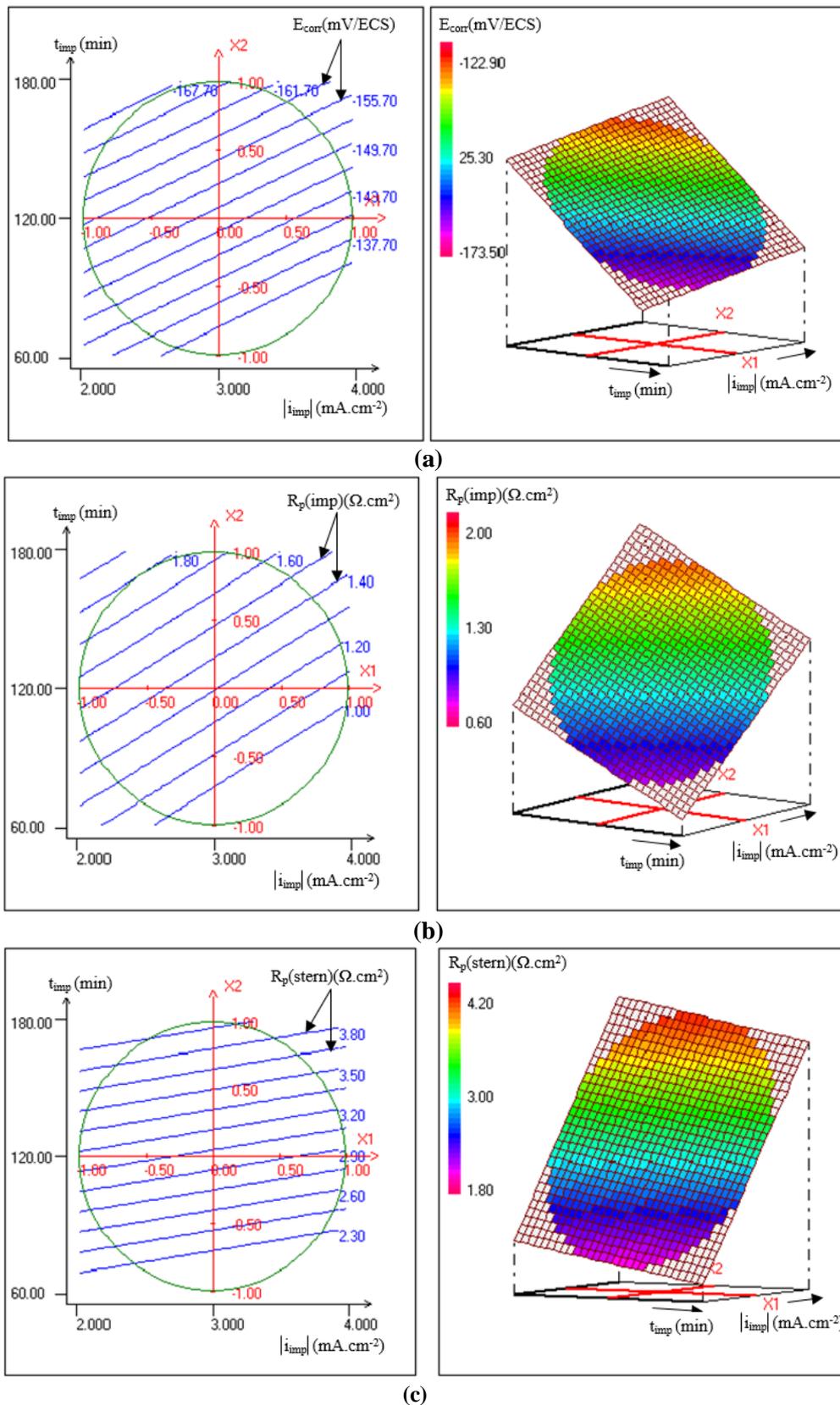


Figure III-8 : Présentation des courbes iso-réponses en 2D et en 3D des réponses (a) E_{corr} , (b) $R_p(\text{imp})$ et (c) $R_p(\text{stern})$ en fonction de l'évolution du courant imposé et du temps d'électrodéposition, réalisée lors de l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre.

Chapitre III : Optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

La figure III-8 confirme la conclusion dégagée de l'étude des diagrammes à barres. En effet, la résistance de polarisation la plus importante et le potentiel de corrosion le plus noble du film composite élaboré sur le cuivre, sont obtenus dans le domaine où le courant imposé est faiblement cathodique et le temps d'électrodéposition est le plus court.

III.3. Conditions expérimentales optimales

La réalisation d'un plan d'expériences, nous a permis de fixer les conditions optimales relatives à l'élaboration de l'oxyde MnO_2 , sur un substrat de cuivre revêtu initialement par un film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Ces dernières sont résumées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Conditions opératoires optimales pour l'élaboration de l'oxyde MnO_2 , sur un substrat de cuivre revêtu initialement par un film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Facteurs	Conditions optimales
$ i_{\text{imp}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$ -2 $
$t_{\text{imp}}(\text{min})$	60

IV. Conclusion

L'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration du film composite a montré que, ce dernier doit être formé en 2 étapes successives: formation du film primaire de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par chronoampérométrie suivie d'une étape de dopage par MnO_2 , réalisée par chronopotentiométrie à $I_{\text{imp}} = -2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $t_{\text{imp}} = 60$ min, dans une solution de KMnO_4 de concentration 20 mM.

V. Références bibliographiques du chapitre III

- [1] C. Natarajan and G. Nogami, Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143, 1547–1550.
- [2] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, Solid State Ionics, 2002, 151, 19–27.
- [3] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, Materials Chemistry and Physics, 2005, 93, 251–254.
- [4] J. Wei, N. Nagarajan and I. Zhitomirsky, Journal of materials processing technology, 2007, 186, 356–361.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

I. Introduction.....	87
II. Elaboration électrochimique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	87
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales	87
II.2. Courbes de déposition	88
II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le substrat en cuivre	88
II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO_2 sur le système Cu/ $\text{TiO}(\text{OH})_2$	90
III. Etude des propriétés physico-chimiques des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre	91
III.1. Morphologie.....	91
III.2. Composition chimique.....	93
III.3. Analyse XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	94
III.4. Rugosité.....	96
III.5. Profils de dispersion SDL des éléments dans les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	97
III.6. Structure cristalline des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	99
IV. Mécanisme d'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	100
IV.1. Mécanisme réactionnel de formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre.....	100
IV.2. Dopage du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par MnO_2 et formation du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre	101
V. Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$	102
V.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert	102
V.2. Enregistrement des courbes de polarisation	103
V.3. Voltammétrie cyclique.....	107
VI. Evaluation de la stabilité des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	110
VI.1. Présentation des diagrammes d'impédance des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$	110
VI.2. Modélisation des diagrammes d'impédance et validation des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par méthode graphique	113

VI.3. Etude de la composition des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ après vieillissement par la technique XPS	119
VII. Conclusion	120
VIII. Références bibliographiques du chapitre IV	121

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

I. Introduction

Ce présent chapitre, présente les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre et l'évaluation de leur résistance à la corrosion ainsi que, leur stabilité en milieu chloruré. L'étude a été menée moyennant des techniques de caractérisation de surface et des techniques électrochimiques, classiques et transitoires.

II. Elaboration électrochimique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales

L'élaboration électrochimique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ selon les conditions optimales se fait en deux étapes successives à partir de deux bains électrolytiques séparés : un bain acide à base de sulfate pour la formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane et un autre aqueux permanganaté pour son dopage par l'oxyde de manganèse et l'obtention du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

Les tableaux IV-1 et IV-2 résument les conditions expérimentales optimales adoptées pour l'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre. Il est à noter que, la préparation du bain d'électrodéposition est assez délicate. L'ajout des réactifs doit se faire dans un ordre bien précis.

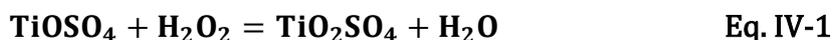
Tableau IV-1 : Présentation des conditions expérimentales optimales pour l'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre par chronoampérométrie.

Réactifs	Concentration (mol.L^{-1})	Conditions expérimentales
TiOSO_4	0,02	$E_{\text{imp}} = -1852\text{mV/ESS}$
H_2O_2	0,03	$t_{\text{imp}} = 60 \text{ min}$
H_2SO_4	0,05	$\text{pH} = 1,2$
KNO_3	0,1	$T = 25^\circ\text{C}$

Tableau IV-2 : Présentation des conditions expérimentales optimales pour le dopage en mode galvanostatique du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par l'oxyde de manganèse MnO_2 et l'obtention du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

Réactifs	Concentration (mmol.L^{-1})	Conditions expérimentales
KMnO_4	20	$i_{\text{imp}} = -2 \text{ mA.cm}^{-2}$ $t_{\text{imp}} = 60 \text{ min}$

L'addition de H_2O_2 au bain de déposition à base de TiOSO_4 , assure la formation du complexe peroxy-titane TiO_2SO_4 , soluble dans le bain et fortement dispersé, selon l'équation IV.1 [1-3].

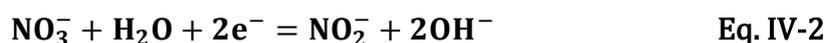


Avec K_f est la constante de formation du complexe $\text{TiO}_2\text{SO}_4 = (8,7 \pm 1,4) \times 10^3$ à 25°C [4]

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

La réaction de complexation est témoinnée par l'apparition d'une couleur orangée. En effet, en absence de H_2O_2 , la solution reste colloïdale et hétérogène et la réaction de complexation n'a pas lieu ; d'où la nécessité de la présence de ce réactif dans le bain de déposition de $\text{TiO}(\text{OH})_2$. En outre, la complexation des ions titanyles TiO^{2+} par H_2O_2 empêche, la réduction du titane, aux degrés d'oxydation 0 ou +III, ce qui assurera la stabilité chimique des liaisons Ti-O et par conséquent la formation sélective d'un film "d'oxyhydroxyde" au lieu de la formation d'un simple hydroxyde.

Rappelons aussi que, les ions nitrates NO_3^- , ajoutés en excès dans le bain d'électrodéposition sont les seules espèces électroactives impliquées lors de l'élaboration du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre. Leur réduction à des potentiels très cathodiques [4] favorise l'augmentation du pH à proximité de l'électrode de travail (Eq. IV-2) et ainsi la formation du film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ d'aspect blanchâtre à la surface du substrat métallique (Eq. IV-3).



Dans ce contexte, des études [1] ont été réalisées afin de connaître la contribution des ions NO_3^- dans l'augmentation du pH et donc dans la formation de l'oxyhydroxyde de titane, en mesurant le courant cathodique dans le bain d'électrodéposition sans et avec ajout des nitrates. Les résultats ont montré qu'en absence des ions NO_3^- , le film ne se forme pas et le courant cathodique de déposition diminue et s'annule au bout d'une minute. Alors qu'en présence des ions nitrates, le courant garde une valeur quasi-constante avec la formation d'un film d'oxyhydroxyde de titane uniforme.

II.2. Courbes de déposition

II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le substrat en cuivre

La figure IV-1 visualise la courbe chronoampérométrique relative à la formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur l'électrode en cuivre.

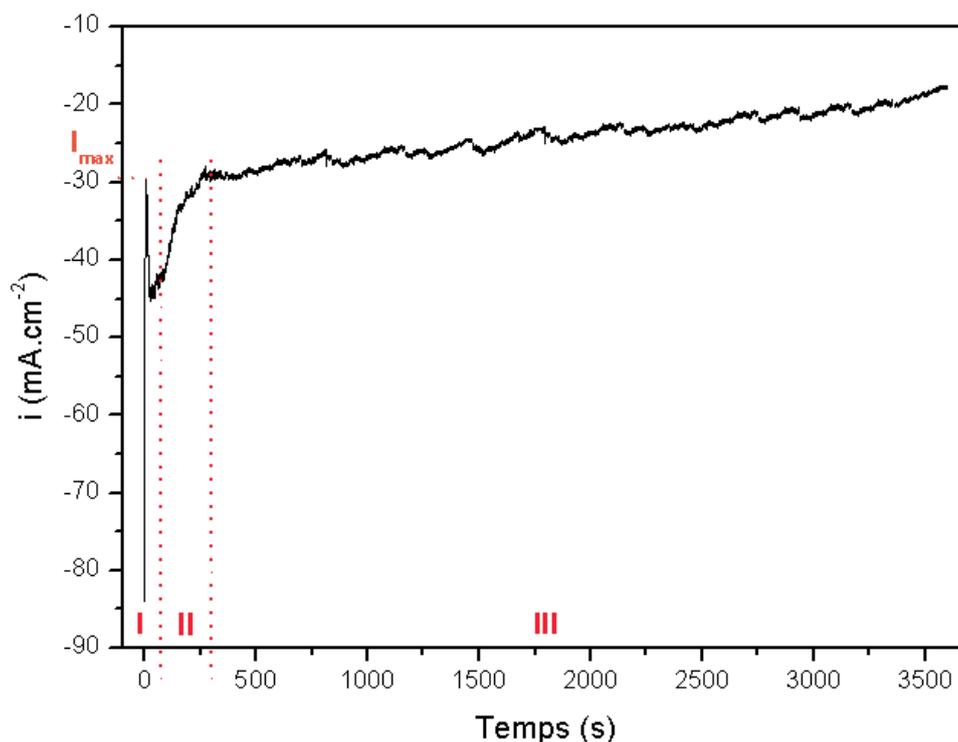


Figure IV-1 : Courbe chronoampérométrique enregistrée lors de l'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre selon les conditions optimales.

La courbe densité de courant en fonction du temps $i=f(t)$ enregistrée à potentiel de réduction imposé est typique d'une courbe de germination tridimensionnelle de type Volmer-Weber limitée par la diffusion (loi de Cottrel), où 3 intervalles distincts sont distingués :

- L'intervalle I est caractérisé par une augmentation rapide et instantanée de la densité de courant i suite à la charge de la double couche électrique par contact électrode/solution (adsorption et désorption des ions à la surface de l'électrode de travail). La baisse subséquente de i correspond à la formation des premiers germes. Par ailleurs, nous observons un pic de courant qui s'étale sur quelques secondes et dépend essentiellement de la constante du temps de l'ensemble {cellule/potentiosat} [5]. Ce maximum atteint reflète une nucléation sous forme des îlots à la surface du cuivre (germination 3D de Volmer-Weber) [6].
- L'intervalle II correspond à une augmentation progressive de la densité de courant i suite à la formation et la croissance des îlots formés au début de la déposition qui continuent à grandir jusqu'à ce qu'ils fusionnent, formant un film à la surface (germination progressive) [7].
- L'intervalle III est caractérisé par une stabilité relative de la densité de courant potentiostatique après la phase de nucléation. Ce courant limite observé pour un potentiel E appliqué très cathodique (loi de Cottrel) [8] est dû à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de cuivre. A ce courant limite de diffusion, un courant résiduel apparaît au détriment du courant faradique ce qui gêne la détection des espèces électroactives en solution [9]. La

grande valeur et la non-stabilité de ce courant résiduel indiquent que, la réaction de croissance de dépôt est perturbée, induisant la formation d'un film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à la surface du cuivre non passif. Notons que, dans le cas de l'électrodéposition des alliages métalliques, qui sont bien passifs, la densité de courant limite enregistrée atteint une valeur constante traduisant que, la diffusion des ions en solution devient l'étape limitante de la réaction de croissance du dépôt.

II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO_2 sur le système Cu/ $\text{TiO}(\text{OH})_2$

La figure IV-2 montre la courbe chronopotentiométrique enregistrée lors du dopage par l'oxyde de manganèse MnO_2 , du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$, élaboré préalablement sur le cuivre. Le choix de l'oxyde de manganèse comme réactif dopant [10] est basé sur ses caractéristiques électrochimiques et magnétiques intéressantes [11-14] et surtout sa dimension nanométrique [15-17]. Ceci facilite son incorporation dans les imperfections du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et favorise l'obtention du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

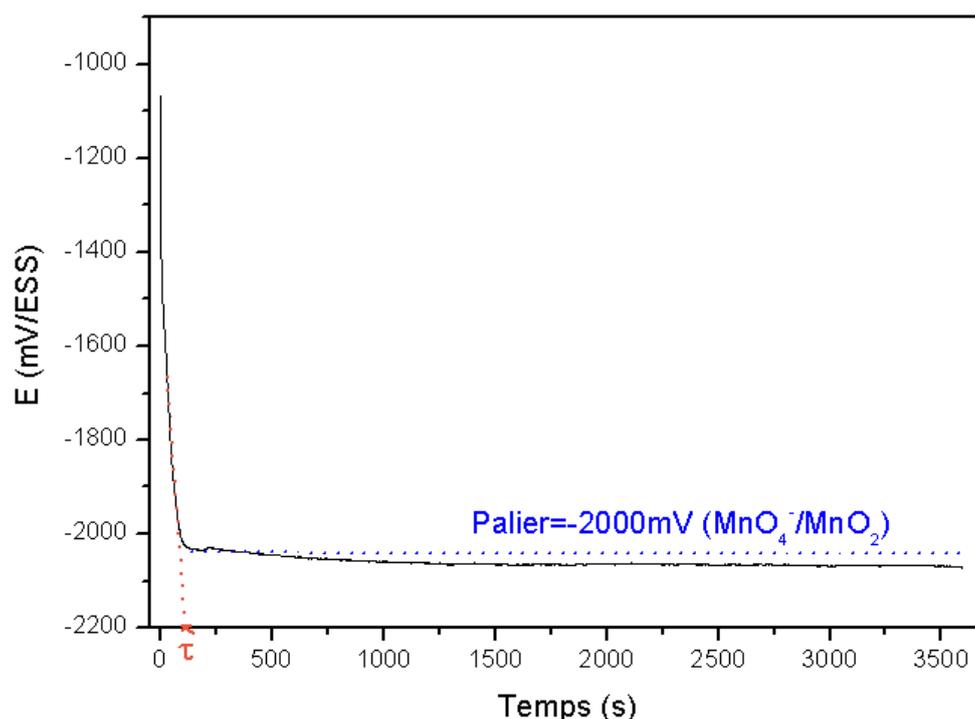
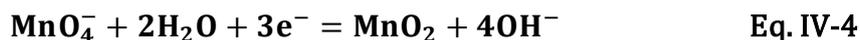


Figure IV-2 : Courbe chronopotentiométrique enregistrée lors du dopage du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par l'oxyde MnO_2 .

La courbe $E=f(t)$ enregistrée en mode galvanostatique, permet d'identifier les processus de dissolution/passivation pouvant se produire à la surface du cuivre. Nous observons une chute instantanée du potentiel de -700 mV à environ -2000 mV/ESS, suivie d'une pseudo stabilité caractérisée par une faible variation du potentiel. C'est au niveau de ce palier de potentiels que se produit la réaction de réduction des ions permanganates MnO_4^- en oxyde MnO_2 (Eq. IV-4).



La longueur du palier est proportionnelle à la quantité réduite en MnO_4^- . Le temps de transition τ est défini comme étant le temps qui s'écoule entre le premier instant d'imposition du courant et celui de changement brusque de potentiel [18].

Il est improbable que d'autres composés de manganèse soient déposés à la surface du cuivre. En effet, la réduction des ions MnO_4^- se produit à des potentiels très cathodiques et s'accompagne d'une augmentation du pH. Ces résultats montrent que le couple redox impliqué ne peut pas être $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ car si c'est le cas, Mn^{2+} devrait précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})_2$ avec absence des ions OH^- libres en solution (pH pratiquement neutre). En outre, l'oxyde MnO_2 au degré d'oxydation (+IV) est l'espèce la plus stable à 25° C (température de déposition) et la transition vers d'autres variétés d'oxydes ne sera possible que par chauffage ou par perte d'oxygène.

III. Etude des propriétés physico-chimiques des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

III.1. Morphologie

Les électrodes revêtues par les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, ont été retirées du bain d'électrodéposition, séchées dans une atmosphère désaérée puis photographiées (Fig.IV-3).

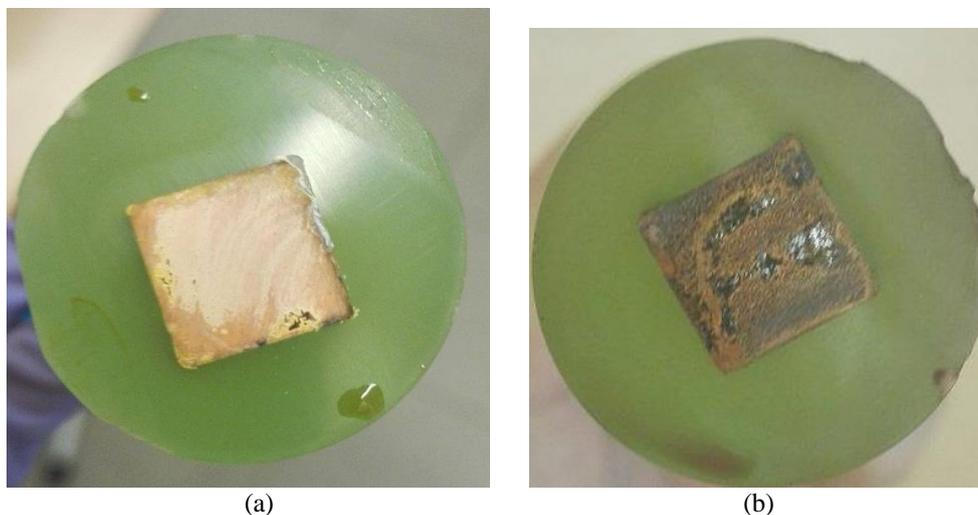


Figure IV-3 : Photos du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (a) et du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (b) déposés sur le cuivre.

Il apparaît que le film de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est fin de couleur blanchâtre (Figure IV-3a). Alors que, le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ est plus dense, brun brillant et non uniforme avec la présence de quelques imperfections sur les bords (Figure IV-3b) [19]. Cette différence d'aspect est liée au processus d'élaboration du composite qui se fait en 2 étapes successives, engendrant

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

l'interaction entre l'oxyde de manganèse MnO_2 et les agrégats de titane formés préalablement à la surface métallique du cuivre [20].

Les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés séparément sur l'électrode en cuivre ont été observés au Microscope Electronique à Balayage MEB (Figure IV-4) afin de visualiser leur morphologie et leur croissance à l'échelle micrométrique.

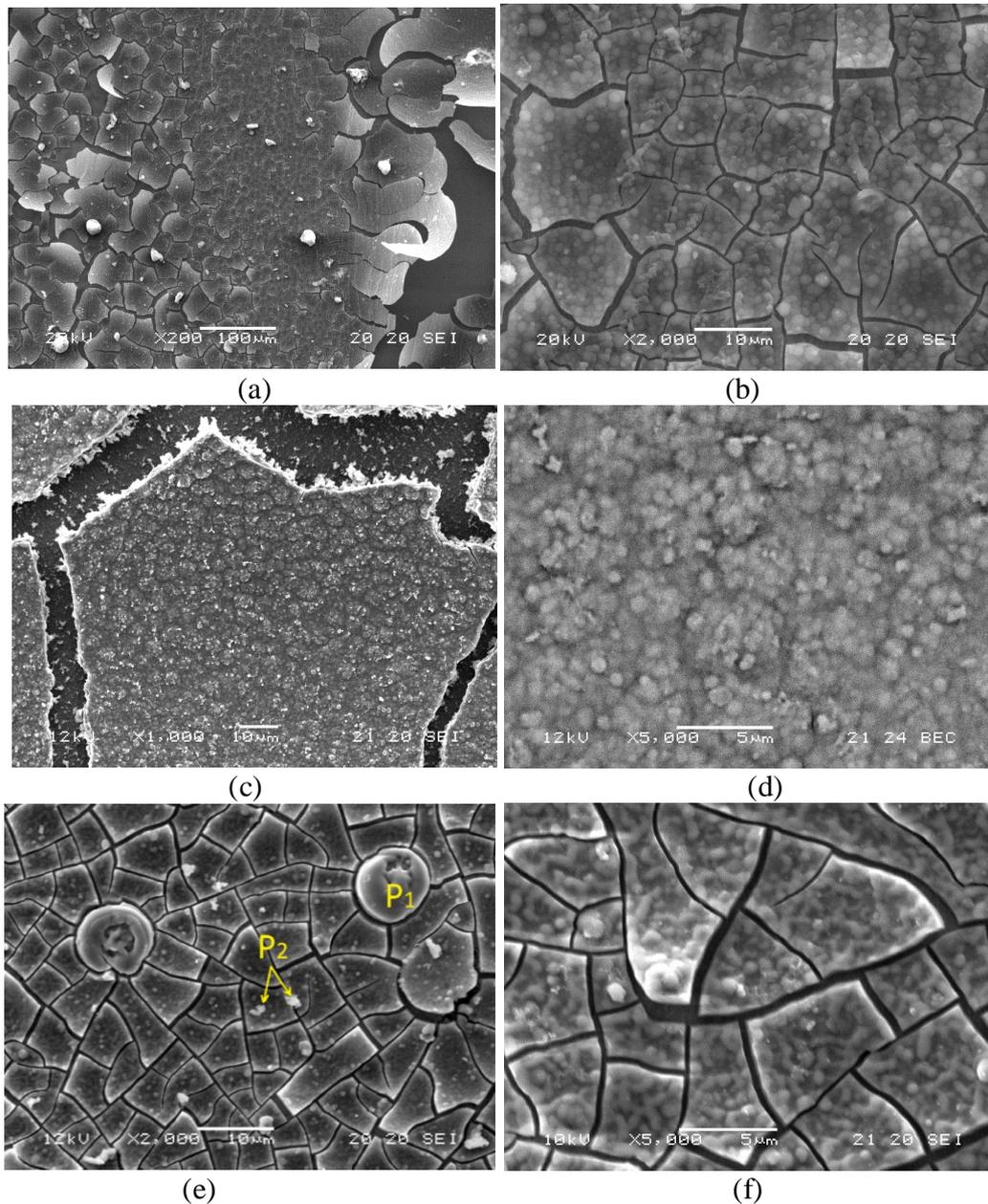


Figure IV-4 : Micrographies MEB des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (a et b), MnO_2 (c et d) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (e et f) élaborés séparément sur le cuivre.

Il apparaît que le film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ possède une morphologie nodulaire grossière dont les nodules s'accroissent sous forme d'îlots séparés par des rainures révélant le substrat nu (micrographies a et b). Le film d'oxyde de manganèse MnO_2 présente également une structure nodulaire, mais très fine dont le diamètre des grains sphériques est d'ordre

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

nanométrique (micrographies c et d). Le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ possède aussi la même structure nodulaire que ses deux constituants, avec la présence caractéristique de deux formes de particules: des particules sphériques P_1 d'ordre de μm et des grains blancs P_2 de taille voisine de nm. Le film semble poreux et d'épaisseur micrométrique.

La Spectroscopie à Energie Dispersive EDS a été utilisée pour déterminer la composition chimique des zones du film composite, à savoir les particules P_1 et P_2 ainsi que la zone nodulaire prédominante du film.

III.2. Composition chimique

L'analyse par EDS des particules P_1 et P_2 observées sur la micrographie du film composite (Figure IV-4e), montre que les particules P_1 sont des composés de manganèse MnO_2 (32,5% de Mn et de 64,5% d'O) ; alors que les particules P_2 renferment essentiellement des composés à base de titane (17,9% Ti et 76,5% O).

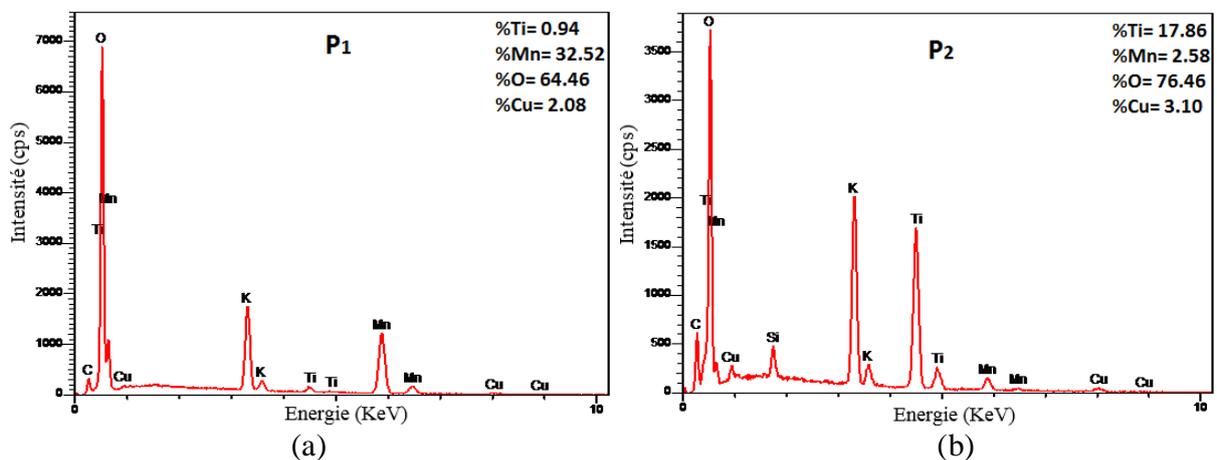


Figure IV-5 : Spectres EDS des particules P_1 (a) et P_2 (b) observées dans le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaboré sur le cuivre.

La figure IV-6 présente le spectre EDS général de la partie nodulaire prédominante du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaboré sur le cuivre.

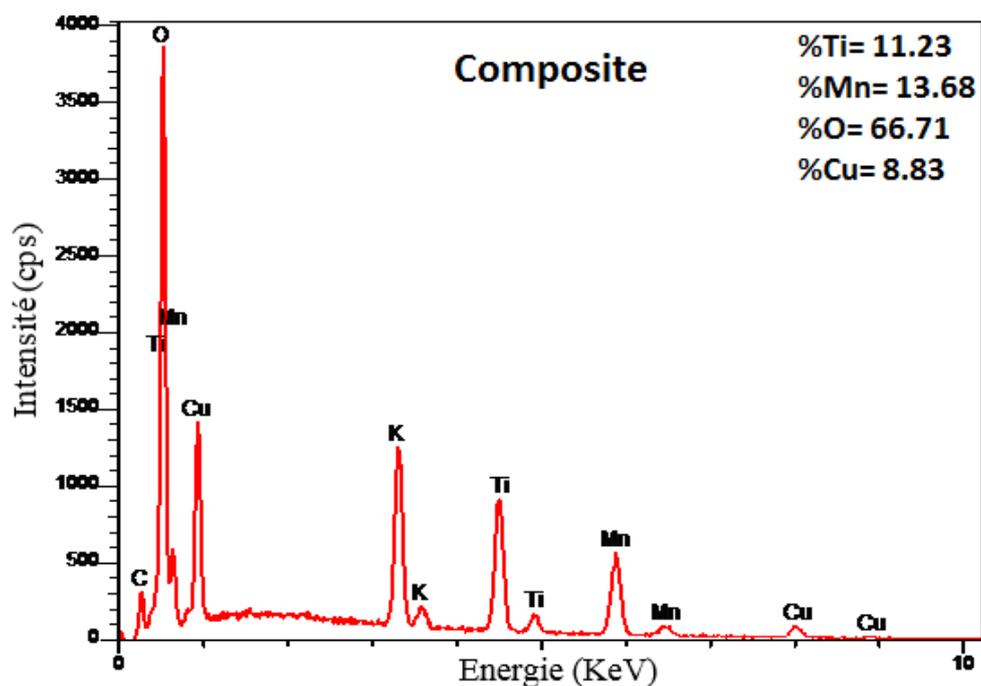


Figure IV-6 : Spectre EDS général du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ électrodéposé sur le cuivre.

La présence de titane et de manganèse avec des pourcentages atomiques de 11,2 et de 13,3% respectivement, confirme l'aspect composite du film formé qui est marqué par une co-répartition de ces deux éléments à la surface du cuivre. En outre, la détection du pic de cuivre dans le spectre du film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ est en bon accord avec la morphologie du film, particulièrement sa porosité.

Il convient de rappeler que, les conditions expérimentales adoptées lors de l'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ à la surface du cuivre ont été bien optimisées (tableaux IV-1 et IV-2), de sorte que le rapport Ti/Mn obtenu par analyse EDS offre la meilleure performance électrochimique. En effet, pour le facteur temps de déposition, nous avons constaté qu'une déposition prolongée favorise la formation de multicouches d'oxydes et d'oxyhydroxydes de morphologie nodulaire et d'aspect extrêmement pulvérulent, ce qui réduit leur adhésion à la surface du cuivre, affectant ainsi leur performance électrochimique.

III.3. Analyse XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaboré sur le cuivre, a été analysé par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (Figure IV-7). Le tableau IV-3 reproduit l'ensemble des énergies de liaison mesurées, les pourcentages atomiques des différents éléments ainsi que des données issues de la littérature pour des matériaux comparables.

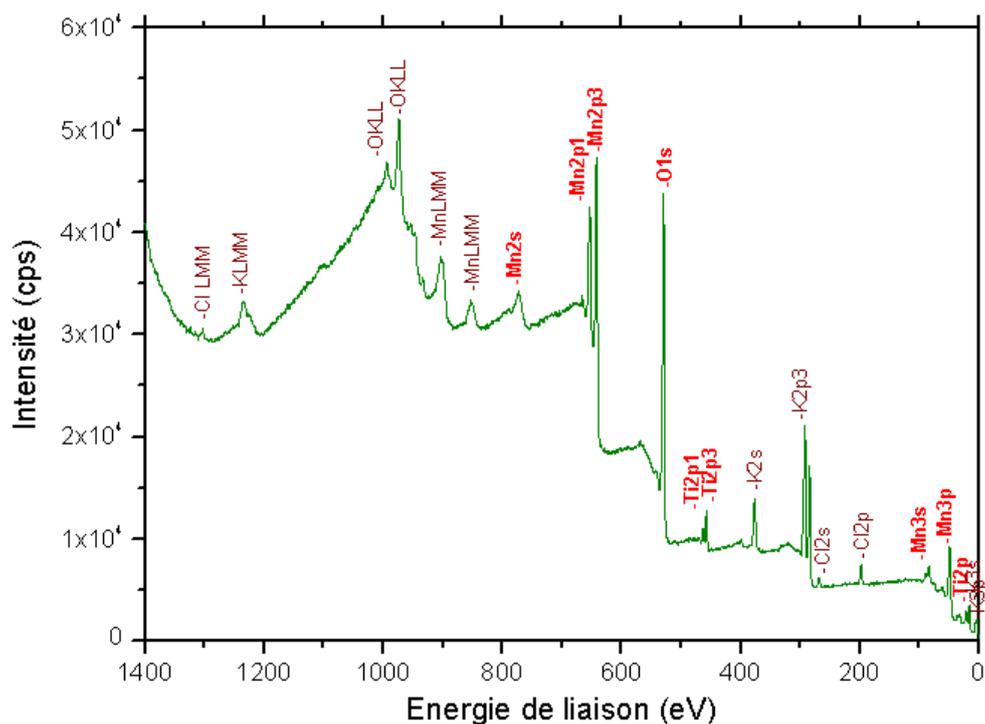


Figure IV-7 : Spectre XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ formé sur le cuivre.

Tableau IV-3 : Les différents constituants du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ issus de la décomposition du spectre XPS.

Constituants majoritaires	%atomique	Energie de liaison (eV) (Valeurs expérimentales)	Energie de liaison (eV) (Valeurs théoriques)	Attribution
O1s	72,28	529,65	529,8	$\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$
		531,38	531,5	OH^-
		532,87	532,9	H_2O
Ti2p	6,27	457,96	529	TiO_2
Mn2p3	18,15	642,14	642	MnO_2
Cu2p3	3,30	933,00	932,5	Cu_2O
		934,97	935,1	$\text{Cu}(\text{OH})_2$

Le spectre XPS enregistre la présence des zones spectrales correspondant aux orbitales atomiques et aux transitions Auger suivantes : $\text{Ti}2p_1$, $\text{Ti}2p_3$, Ti LMM , $\text{Mn}2s$, $\text{Mn}2p_1$, $\text{Mn}2p_3$, MnLMM , $\text{Cu}2p_1$, $\text{Cu}2p_3$, CuLMM , $\text{O}1s$, confirmant l'aspect composite du film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ formé. De plus, les valeurs expérimentales des énergies de liaison des différents éléments concordent bien avec les données théoriques (Tableau IV-3). En effet, le titane et le manganèse présentent des énergies de liaison de 458 et 642 eV respectivement, relatives au nombre d'oxydation +IV (Ti^{4+} et Mn^{4+}).

La figure IV-8 présente le spectre XPS des fenêtres élémentaires de la couche s de l'oxygène O1s.

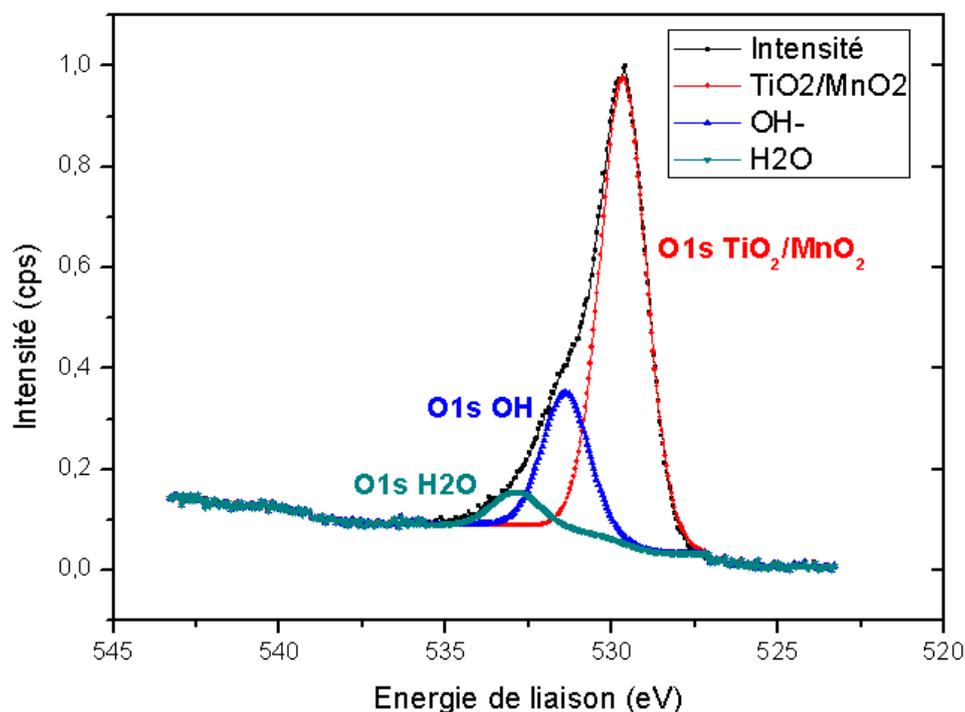


Figure IV-8 : Spectre XPS élémentaire de l'oxygène O1s enregistré avec le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaboré sur le cuivre.

L'examen de la figure IV-8 donne des informations supplémentaires sur l'environnement chimique de l'atome oxygène et sur les états d'oxydation des éléments constitutifs du film composite. Le spectre O1s a été déconvolué en trois composantes gaussiennes et donc trois caractéristiques de l'élément oxygène et trois environnements de liaison distincts. En effet, le pic principal situé à 529,65 eV est attribué aux espèces TiO_2 et MnO_2 . Le second pic observé à 531,38 eV est associé à l'oxygène des ions hydroxydes OH^- liés aux films de $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Enfin, le troisième pic est lié aux molécules de H_2O emprisonnées entre le substrat et le film gélatineux de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (532,87 eV) ou adsorbées à la surface du film composite.

III.4. Rugosité

La topographie de surface du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ est examinée par des mesures AFM (Figure IV-9) sur des surfaces de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ à différentes positions. La rugosité quadratique moyenne R_q , la rugosité de surface moyenne R_a et les paramètres de hauteur maximale R_z ont été calculés à partir de six mesures (Tableau IV-4).

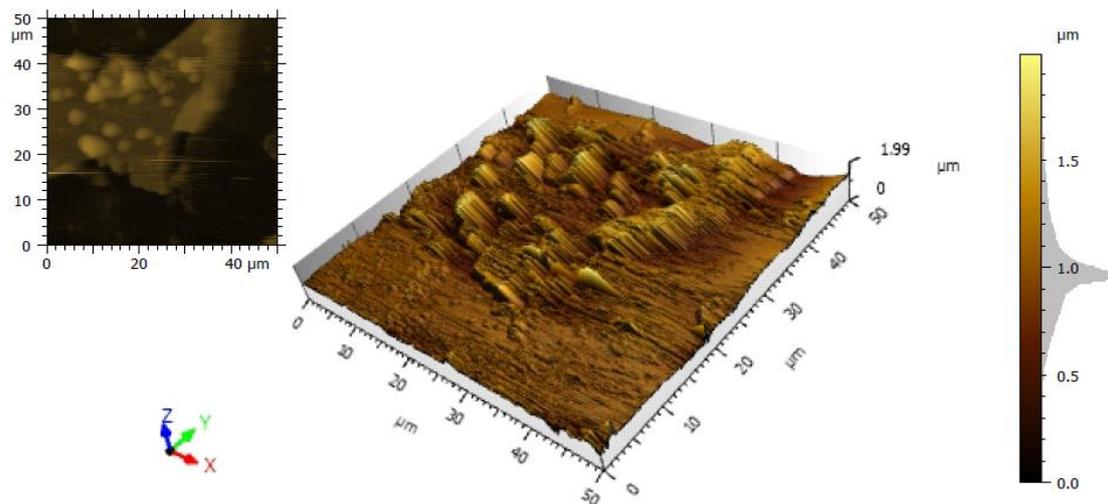


Figure IV-9 : Topographies AFM en 3D du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Tableau IV-4 : Résultats des mesures de rugosité relatifs au film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

Composite	$R_a \pm \Delta R_a$ (μm)	$R_q \pm \Delta R_q$ (μm)	$R_z \pm \Delta R_z$ (μm)
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	$0,08 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$2,09 \pm 0,74$

La formation de $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le substrat en cuivre est partielle et non uniforme en raison de la présence des contraintes résiduelles dans le film composite ainsi qu'à l'interface avec le substrat. La surface est généralement rugueuse, avec la présence de quelques agrégations des nodules à sommets arrondis (Figure IV-9) relatives aux particules de MnO_2 de taille micrométrique, dispersées aléatoirement à la surface nodulaire du film composite, comme confirmée par l'analyse SEM-EDS (Figures IV-4e et IV-5a).

III.5. Profils de dispersion SDL des éléments dans les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

La Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) sous bombardement ionique (Figure IV-10) a été utilisée afin de déterminer les profils de dispersion des différents éléments (titane, oxygène, manganèse et cuivre) présents dans les films $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et MnO_2 , élaborés séparément sur le cuivre. La concentration de chaque élément (en masse ou en pourcentage atomique) en fonction de l'épaisseur des films formés à la surface du cuivre est également déterminée. Le suivi de l'évolution des éléments dans les films est effectué de l'extrême surface jusqu'à l'interface film/substrat. Afin de simplifier les spectres et minimiser les interférences, nous avons enlevé l'évolution de l'élément azote N.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

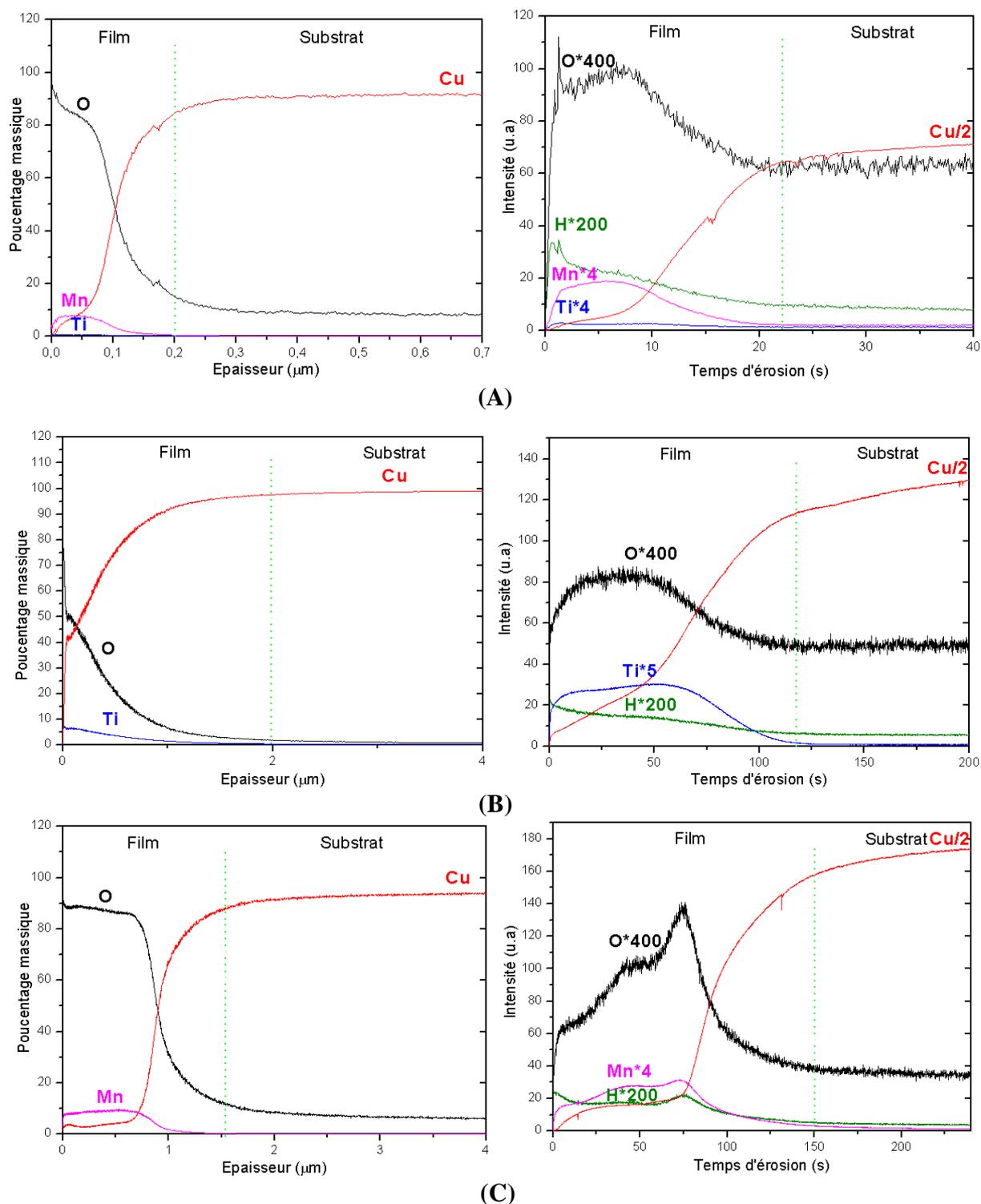


Figure IV-10 : Profils de dispersion SDL des éléments dans les films (A) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, (B) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et (C) MnO_2 élaborés sur le cuivre.

Les profils de dispersion du film composite (A) enregistrent au départ la présence d'une couche surfacique constituée essentiellement du manganèse et d'oxygène avec un faible pourcentage de titane. L'apparition du substrat cuivre commence dès les premières secondes d'érosion dans les deux spectres SDL (qualitative et quantitative), ceci s'explique par la faible épaisseur du

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

composite. En effet, l'examen des spectres SDL relatifs aux films $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (A), $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (B) et MnO_2 (C) révèle que, le dopage du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par les particules MnO_2 entraîne une diminution remarquable de l'épaisseur du film primaire. De même, l'analyse qualitative de l'ensemble des spectres, indique que, les éléments de surface à savoir: le cuivre, l'oxygène, le titane, le manganèse et l'hydrogène possèdent les mêmes profils de dispersion, ce qui confirme bien l'aspect composite du film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ formé sur le cuivre.

III.6. Structure cristalline des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de confirmer l'état amorphe ainsi que le désordre du film composite formé à la surface du cuivre. Les diffractogrammes RX de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et de leur composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sont regroupés dans la Figure IV-11.

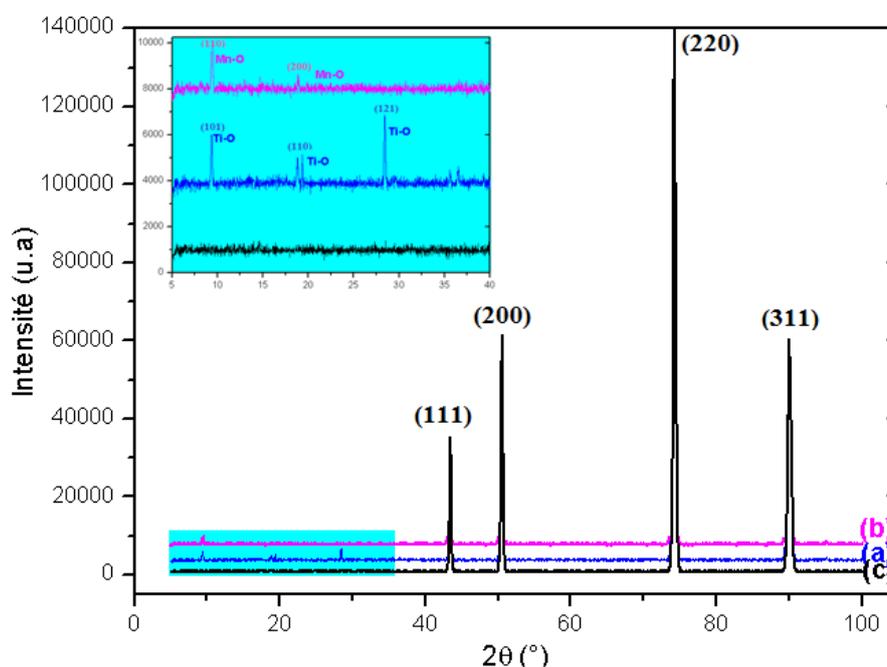


Figure IV-11 : Diffractogrammes RX des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (a), MnO_2 (b) et de leur composite(c) élaborés sur le cuivre.

La faible épaisseur du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ vérifiée par SDL (figure IV-10) favorise l'apparition des pics de diffraction (111), (200), (220) et (311), caractéristiques du substrat cuivre à des angles de diffraction $2\theta=43^\circ$, 52° , 74° et 90° respectivement.

Ainsi, les diffractogrammes RX relatifs aux films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et MnO_2 déposés séparément sur le cuivre, révèlent outre les pics du cuivre de forte intensité, d'autres pics de très faible intensité (lisibles principalement dans la zone agrandie). Ils sont liés à la présence des liaisons Ti-O et Mn-O. La faible intensité de ces pics de diffraction dans le diffractogramme relatif au film composite, montre que l'incorporation de l'oxyde de manganèse MnO_2 dans les imperfections

du film primaire TiO(OH)₂ engendre une diminution de la cristallinité du composite formé [20]. En outre, aucun pic de diffraction de MnO₂ n'est observé dans le spectre relatif au composite, ce qui confirme la structure amorphe de MnO₂ et sa dispersion uniforme à la surface du film TiO(OH)₂.

IV. Mécanisme d'élaboration des films TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂

IV.1. Mécanisme réactionnel de formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane TiO(OH)₂ sur le cuivre

Le chemin réactionnel de formation du film primaire d'oxyhydroxyde de titane TiO(OH)₂, sur l'électrode en cuivre, comporte 3 étapes principales, qui sont liées au protocole expérimental.

Etape 1 : Formation du complexe peroxy-titanium TiO₂SO₄

Dès l'ajout de l'eau oxygénée H₂O₂ à la poudre blanche d'oxysulfate de titane TiOSO₄, une coloration orangée apparaît immédiatement caractéristique de la formation du complexe peroxy-titanium TiO₂SO₄ (Eq. IV-1).

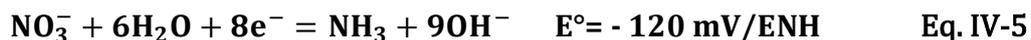
Le but de complexer les ions titanyl TiO²⁺ est de diminuer d'une part leur vitesse de réduction ce qui permet d'obtenir des films plus homogènes et d'autre part d'empêcher leur réduction en titane de degrés d'oxydation 0 ou +III.

Etape 2 : Acidification

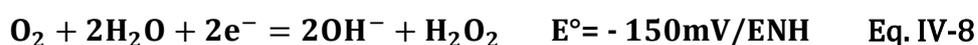
Etant donné que le TiOSO₄ est fabriqué selon le procédé sulfate qui fait intervenir une quantité d'acide libre, l'ajout d'acide sulfurique H₂SO₄ est alors primordial. En effet, il permet d'une part d'augmenter la miscibilité de la solution et par conséquent de favoriser la dispersion des ions TiO²⁺ ce qui facilitera leur complexation par H₂O₂ et d'autre part, il empêche la formation des hydroxydes de titane en opérant à pH acide.

Etape 3 : Ajout des ions nitrates

Une quantité en excès de nitrate de potassium KNO₃ est ajoutée dans le bain d'électrodéposition. Ce sont essentiellement les ions NO₃⁻ qui sont impliqués au cours d'électrolyse ; en effet, leur réduction à des potentiels très cathodiques inférieurs à -900 mV/ECS (Eq. IV-2 et IV-5) produisent des ions hydroxydes OH⁻ [21].



Il convient de noter que des ions OH⁻ peuvent provenir également de la réaction de réduction de l'eau et de l'oxygène dissous (Eq. IV-6, IV-7 et IV-8) [21, 22].



Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

La libération des ions OH^- favorise l'augmentation du pH à proximité de l'électrode de travail favorisant ainsi la formation du film blanc d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ selon l'équation IV-9 ou plus probablement l'équation IV-3.



L'ordre de l'ajout des réactifs dans le bain est donc très important. En effet, le complexe peroxy-titanium, formé entre TiOSO_4 et H_2O_2 , réagit avec les ions OH^- provenant de la réduction des ions NO_3^- pour former le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$, sur l'électrode en cuivre.

IV.2. Dopage du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ par MnO_2 et formation du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre

Contrairement au mécanisme de formation du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ qui est une électrodéposition cathodique par augmentation locale de pH près de l'électrode de travail, la formation d'oxyde de manganèse MnO_2 dans les imperfections du film primaire est réalisée par réduction directe des ions permanganate MnO_4^- .

La solution aqueuse de KMnO_4 doit toujours garder un pH neutre afin de favoriser la réduction de permanganate en Mn au degré d'oxydation +IV (Eq. IV-4), car à pH acide, Mn (+II) se forme et à pH basique, Mn (+VII) prédomine [23].

Le dégagement intense d'hydrogène près de l'électrode de travail est toujours présent lors de la formation des films composites sur le cuivre. En effet, le potentiel et le courant imposés pour la formation des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et MnO_2 respectivement, favorisent les réactions parasites d'électrogénération de H_2 (Eq. IV-6).

La préparation électrochimique du film composite sur le cuivre peut être résumée en deux étapes ; une étape de nucléation du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ suivie d'une interaction entre le réactif dopant, à savoir l'oxyde de manganèse MnO_2 et les agrégats de titane [20]. Ces deux étapes sont clairement identifiées par un changement de couleur du film blanc de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à un composite brun $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ [19].

En fait, l'oxygène acquiert une charge plus négative dans le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ que MnO_2 puisque les électrons sont moins retenus par les ions Ti^{4+} étant donné que ce dernier cation possède un rayon ionique plus grand et une électronégativité inférieure à Mn^{4+} . L'incorporation de l'oxyde de manganèse dans les pores et les imperfections, créés par la non-uniformité du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ se fait alors selon une interaction électrostatique où les ions Mn^{4+} (dérivés de MnO_2) sont adsorbés sur les agrégats de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ formant ainsi un système Mn – O – Ti [20]. Dans les parties non revêtues du cuivre, le manganèse se présente sous la forme d'oxyde MnO_2 (composition des particules P_1 dans la Figure IV-5a).

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

La présence de titane et de manganèse dans le spectre EDS du film composite à pourcentages atomiques presque similaires de 11 et de 13 % respectivement (Figure IV-6) confirme bien la bonne dispersion de MnO_2 (précurseur dopant) dans le réseau de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (matériau dopé) [19, 20, 24].

V. Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$

Les propriétés électrochimiques des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ ont été étudiées en milieu NaCl de concentration 0,5 M moyennant l'enregistrement du potentiel à circuit ouvert (E_{OCP}) en fonction du temps, des courbes de polarisation linéaire et du tracé des voltammogrammes cycliques. La stabilité des films a été également évaluée par vieillissement en milieu moins concentré en NaCl (0,05 M) à partir de l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique et par des analyses de surface.

Le cuivre sans revêtement (Cu pure), a été considéré comme système de référence pour mieux comparer les résultats.

V.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert

La figure IV-12 présente l'évolution du potentiel à circuit ouvert E_{OCP} au cours d'une heure d'immersion dans une solution de concentration 0,5 M NaCl , des systèmes Cu, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$. Alors que le tableau IV-5 résume les valeurs d' E_{OCP} mesurées au début et à la fin de l'essai.

Dès l'immersion, le potentiel relatif au système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ diminue progressivement et se stabilise à la fin d'immersion à une valeur quasiment stationnaire de -243 mV/ECS voisine de celle du Cu traduisant une mauvaise résistance à la dissolution en milieu chloruré. Ce comportement peut être lié à la morphologie poreuse et hétérogène du film formé à la surface du cuivre. En revanche, le potentiel du système composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ diminue remarquablement au début d'immersion puis augmente de nouveau pour atteindre après une heure d'immersion une valeur plus noble, proche de -156 mV/ECS. Par ailleurs, une marge importante en potentiel de 80 mV/ECS a été vérifiée entre les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$. Cette observation met en valeur le pouvoir anodique de l'oxyde de manganèse pour le film d'oxyhydroxyde de titane.

Nous pouvons avancer que, le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ est plus résistant à l'infiltration de l'électrolyte à travers ses pores. Par conséquent, la quantité d'ions chlorures Cl^- adsorbée à la surface du film composite semble faible, comparativement à celle adsorbée avec les autres systèmes, reflétant ainsi une meilleure résistance à la dissolution du film composite.

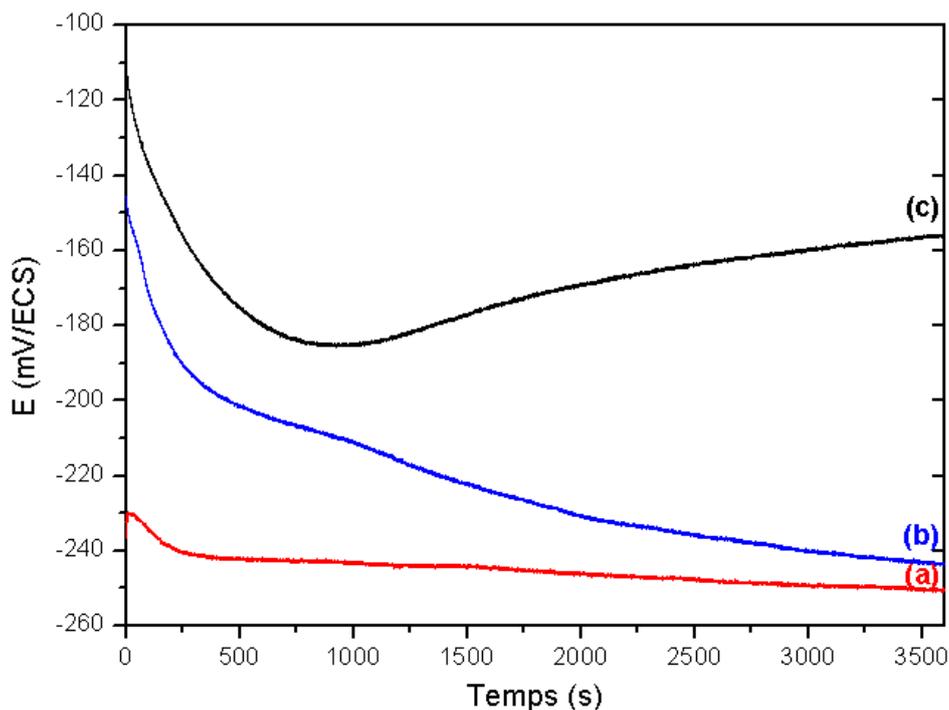


Figure IV-12 : Courbes $E_{\text{OCP}} = f(t)$ enregistrées en milieu 0,5 M NaCl des systèmes (a) Cu, (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$.

Tableau IV-5 : Valeurs E_{OCP} (initiale et finale) extrapolées à partir des courbes indiquées à la figure IV-12.

Systèmes	Cu	$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$
E_{OCP} (initial) ($\pm 1\text{mV}/\text{ECS}$)	-232	-146	-108
E_{OCP} (final) ($\pm 1\text{mV}/\text{ECS}$)	-250	-243	-156

V.2. Enregistrement des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation linéaire des systèmes Cu, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ sont enregistrées après une heure d'immersion dans la solution 0,5 M NaCl (figure IV-14). Le balayage commence du potentiel cathodique -300 mV jusqu'à +500 mV/ECS. La vitesse de balayage en potentiel choisie est lente égale à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour mieux visualiser les processus se produisant à la surface du cuivre.

Afin de comprendre l'effet de l'élaboration des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2$ dopé par MnO_2 , sur l'activité électrochimique du cuivre, la courbe de polarisation linéaire du système de référence Cu a été d'abord étudiée. Elle comporte cinq zones différentes (figure IV-13) :

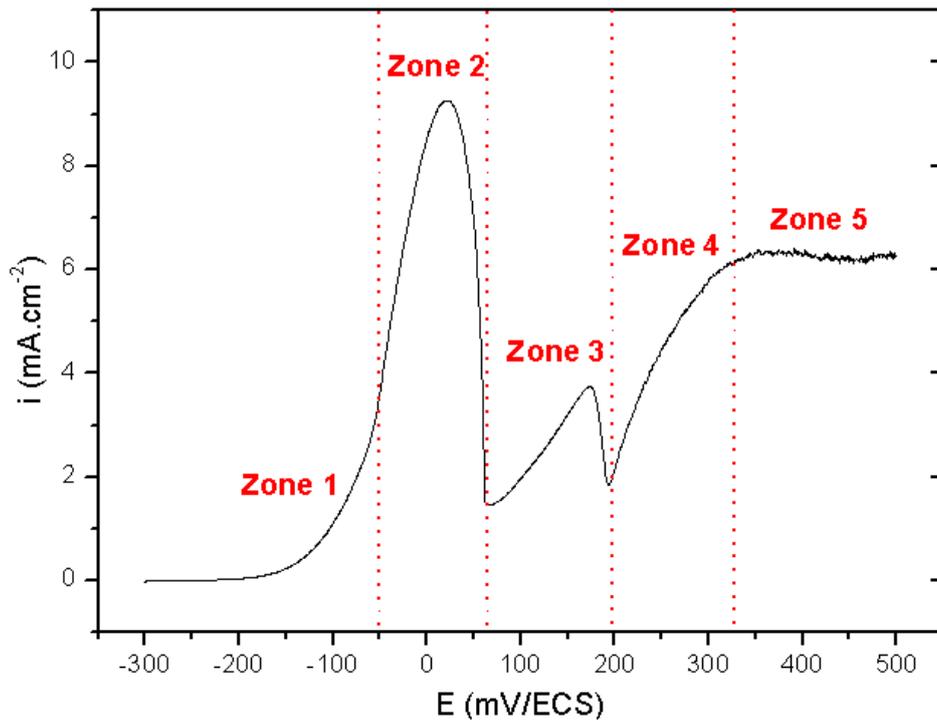
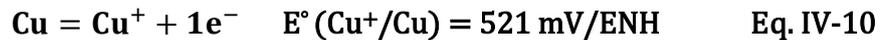


Figure IV-13 : Courbe de polarisation anodique du cuivre non revêtu (1 cm^2) enregistrée dans le milieu $0,5 \text{ M NaCl}$. Balayage linéaire du potentiel de -300 à $+500 \text{ mV/ECS}$ et vitesse de balayage égale à 1 mV.s^{-1} .

- Zone 1 : Au début de la polarisation ($E < -50 \text{ mV}$), une augmentation du courant anodique est visualisée marquant le début de la dissolution du cuivre essentiellement en ion monovalent Cu^+ (Eq. IV-10) [25].



- Zone 2 correspondant au pic de formation de la cuprite Cu_2O qui peut être subdivisée en deux parties :

- La première partie : Pour $-50 < E < 10 \text{ mV}$, où une augmentation progressive et importante du courant est notée. Elle est due à la formation rapide d'un film superficiel de CuCl provenant de la précipitation d'une partie des ions cuivreux Cu^+ en milieu chloruré (Eq. IV-11) [26].



Avec $K_s = 1.85 \times 10^{-7}$ est le produit de solubilité de CuCl dans l'eau 25°C [27].

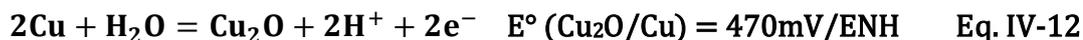
Ce film CuCl est non passivant vu qu'il est soluble dans le milieu chloruré.

- La deuxième partie : Pour $10 < E < 60 \text{ mV}$, est marquée par la diminution du courant. Elle est associée à la formation de la couche de passivation Cu_2O à la surface du cuivre. Cette dernière est plus ou moins bloquante pour le passage du courant.

Trois hypothèses sont fournies quant à la composition de cette couche :

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

i) La première suppose que la cuprite résulte d'une réaction directe entre le cuivre métallique et l'eau (Eq. IV-12) [26, 28].



ii) La seconde suppose que le film superficiel de CuCl est ensuite transformé en Cu_2O en substituant des ions chlorures par O^{2-} (Eq. IV-13) [26].



iii) Alors que la troisième hypothèse attribue cette couche à la formation de la cuprite Cu_2O selon le mécanisme suivant (Eq. IV-14, IV-15 et IV-16) [29]:

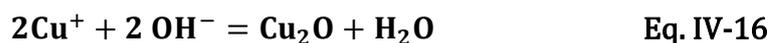
Oxydation du cuivre :



Réduction de l'oxygène dissous :

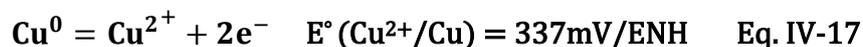


Réaction de formation de cuprite :



Cependant, quel que soit le mécanisme d'élaboration de cette couche passivante de Cu_2O , elle est instable en milieu NaCl .

- Zone 3 marquée de nouveau par une augmentation de courant correspondant à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent Cu^{2+} (Eq. IV-17) [25].



La diminution ultérieure du courant résulte de la formation de la couche passive d'oxyde de cuivre CuO (ténorite) (Eq. IV-18, IV-19 et IV-20) [26, 28].



- Zone 4, une augmentation de la densité de courant est observée en raison de la dissolution du film de ténorite CuO [30]. L'oxydation du cuivre est alors amorcée.

- Zone 5 caractérisée par une oscillation de faible amplitude de courant. Elle correspond au domaine de transpassivation et à la formation de piqûres. La profondeur des piqûres est généralement liée à la densité de courant.

La figure IV-14 illustre les courbes de polarisation linéaire des systèmes Cu , $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ enregistrées après une heure de stabilisation de potentiel dans le milieu corrosif 0,5 M NaCl .

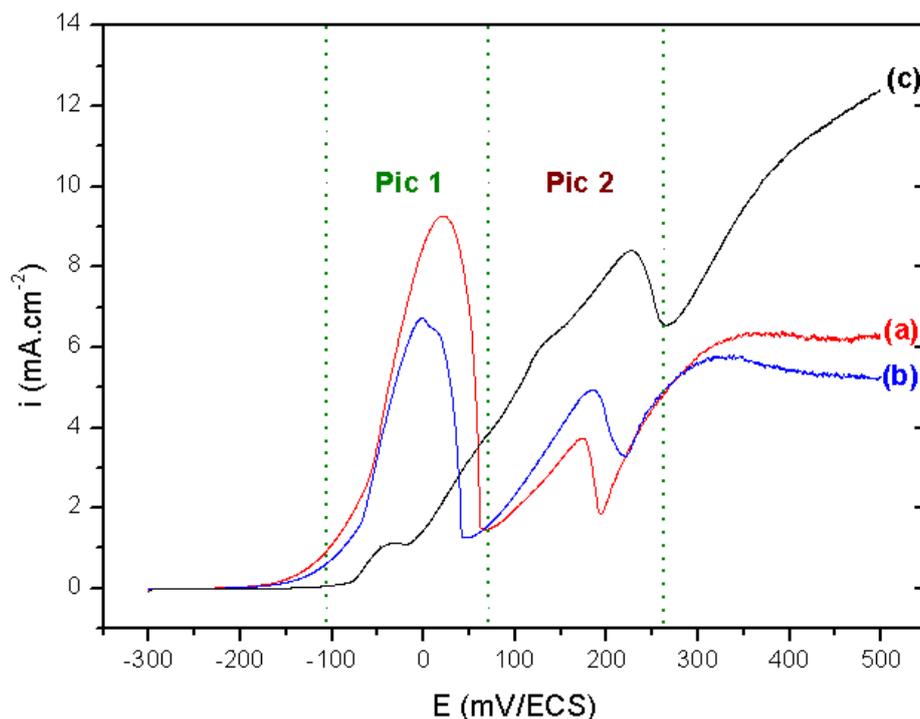


Figure IV-14 : Courbes de polarisation enregistrées dans le milieu NaCl 0,5M des systèmes (a) Cu, (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$. Balayage linéaire du potentiel de -300 à +500mV/ECS et vitesse de balayage = $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les rapports coulombiques R_1 et R_2 nécessaires à la formation de la cuprite Cu_2O et de la ténorite CuO respectivement, durant le balayage linéaire en potentiel pour les différents systèmes, sont calculés à partir des équations Eq. IV-21 et Ep.IV-22 (Tableau IV-6).

$$R_1 = \frac{Q_{1BC}}{Q_1} \quad \text{Eq. IV-21}$$

$$R_2 = \frac{Q_{2BC}}{Q_2} \quad \text{Eq. IV-22}$$

Q_{1BC} et Q_{2BC} sont les quantités d'électricité nécessaires pour produire respectivement des oxydes de cuivre (I) et (II) respectivement pour un temps donné t . Elles correspondent aux quantités de charge des 2 pics obtenus à partir de la courbe de polarisation linéaire du cuivre non revêtu. L'indice BC signifie le terme en anglais « Bare Copper ».

Q_1 et Q_2 correspondent aux quantités d'électricité totale pour les pics 1 et 2 respectivement traversant la cellule pendant la même période t ; elles se déduisent des courbes de polarisation linéaire du cuivre revêtu.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

Tableau IV-6 : Rapports coulombiques des pics 1 et 2 pour les différents systèmes.

Systèmes	Pic 1				Pic 2			
	Q_1 (mC.cm^{-2})	E_1 (mV/ECS)	i_1 (mA.cm^{-2})	R_1	Q_2 (mC.cm^{-2})	E_2 (mV/ECS)	i_2 (mA.cm^{-2})	R_2
Cu (BC)	896,2	21,5	9,3	1	267,5	173,0	3,7	1
$\text{TiO}(\text{OH})_2$ /Cu	555,1	-1,5	6,7	1,6	380,4	184,5	4,9	0,7
$\text{TiO}(\text{OH})_2$ /MnO ₂ /Cu	71,3	-31,5	1,1	12,6	763,4	227,0	8,4	0,4

Pour le système Cu, les rapports coulombiques sont égaux à 1 ; les réactions de formation des oxydes se font alors de façon indépendante et successive à la surface de l'électrode. Alors qu'avec les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, ces rapports sont différents de la valeur 1. Deux cas se présentent :

- Le rapport coulombique R_1 requis pour la formation de la cuprite est supérieur à 1. Ceci reflète que l'infiltration d'électrolyte à travers les pores des films devient de plus en plus difficile. Plus la valeur de R_1 est importante plus la dissolution du cuivre est limitée.
- Le rapport coulombique R_2 prescrit à la formation d'oxyde cuivreux CuO est inférieur à 1. Ceci implique que plusieurs réactions se produisent alors simultanément à l'interface électrode/solution, outre la réaction de formation de la ténorite CuO.

V.3. Voltammétrie cyclique

Nous avons tracé les voltammogrammes des systèmes précédents (Figure.IV-15), afin d'approfondir les interprétations avancées précédemment, particulièrement l'origine des réactions d'oxydations parasites qui ont données un rapport $R_2 < 1$.

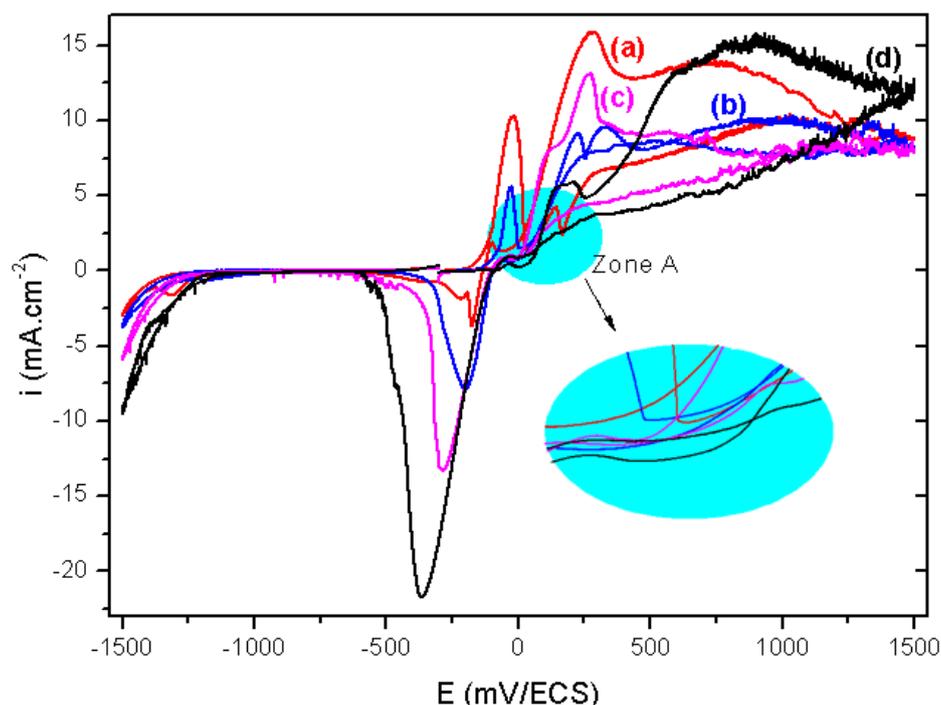


Figure IV-15 : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées dans le milieu NaCl 0,5M avec les systèmes (a) Cu, (b) TiO(OH)₂/Cu et (c) MnO₂/Cu et (d) TiO(OH)₂/MnO₂/Cu. Balayage cathodique du potentiel de 1500 à -1500 mV/ECS et vitesse de balayage = 1mV.s⁻¹.

La courbe de voltammétrie cyclique du système témoin (Fig.IV-15a) révèle la présence de deux pics anodiques à - 15,2 et 141,5 mV /ECS.

Le premier est lié à la formation du film de CuCl [31] suivant les équations IV-11 et IV-23 et du film passif Cu₂O [25].



Le deuxième pic anodique est lié à l'oxydation de Cu₂O et la formation d'ions cuivreux solubles Cu²⁺ et sous forme d'oxyde CuO vu que le pH est inférieur à 7 [32]. Ce pic est suivi d'un plateau de courant de forte intensité et d'une boucle d'hystérésis confirmant un processus de dépassivation des films formés à la surface du cuivre lors du balayage anodique [33].

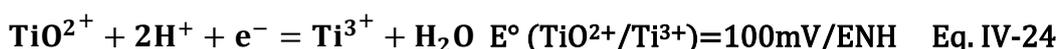
Pour la région cathodique, deux pics de réduction ont été observés. Le principal est situé à - 176,9 mV / ECS. Il correspond à la réduction du film de CuCl. Alors que, le second observé à - 1309 mV /ECS et d'intensité inférieure, est attribué à la réduction des composés de cuivre (CuO, Cu(OH)₂, Cu₂(OH)₃Cl et Cu₂O) [32]. La faible intensité de ce pic est associée à la faible quantité d'oxydes de cuivre formée, pendant une courte période d'immersion en milieu chloruré [31]

En comparant les courbes de voltammétrie cyclique des différents systèmes, trois points importants peuvent être dégagés :

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

- Premièrement, la présence d'un croisement (zone A) entre les courbes anodique et cathodique des différents systèmes étudiés. Ceci confirme la présence d'un processus de nucléation et la formation d'une nouvelle phase ; ce qui présume une modification de l'état de surface de l'électrode [34]. En d'autres termes, les processus de formation des couches de passivation de la cuprite Cu_2O et la ténorite CuO sur le cuivre non revêtu sont interdépendants [35] et successifs, de la même manière pour la dispersion de MnO_2 dans les imperfections de $\text{TiO}(\text{OH})_2$.
- Deuxièmement, l'atténuation de pic de formation de Cu_2O observée dans les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, s'explique par une diminution du nombre des sites d'adsorption des ions Cl^- à la surface du cuivre. Toutefois, étant donné que les films formés ne couvrent pas complètement la surface active du cuivre, il en résulte une atténuation remarquable de l'intensité de ce pic anodique au lieu de son élimination.
- Enfin, l'augmentation de l'intensité du pic de formation de CuO , notée dans les voltammogrammes des systèmes revêtus, suggère la présence d'une autre réaction d'oxydation, qui n'implique pas les espèces formant les films. En effet, les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ réagissent uniquement en réduction. Ainsi:

i) Pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$, l'oxyhydroxyde de titane, reste passif en milieu chloruré et ne subit pas de dissolution. En effet, les ions Cl^- ne complexent pas les ions TiO^{2+} . En outre, l'état d'oxydation du titane dans $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est le plus élevé (+ IV) donc TiO^{2+} ne peut que se réduire en Ti^{3+} à - 194 mV/ECS selon l'équation IV-24 [27].



ii) Pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, le cuivre se comporte comme anode, alors que, l'oxyde de manganèse est la cathode. Ce dernier subit une réduction suivant un mécanisme d'adsorption / désorption à la surface du cuivre avec les cations alcalins Na^+ ou les protons H^+ présents dans l'électrolyte, selon les équations IV-25 et IV-26 [36].



Par conséquent, l'augmentation du pic d'oxydation relatif à la formation de ténorite, est liée uniquement au substrat. En fait, le chlorure cuivreux CuCl formé au début du balayage linéaire subit une oxydation à des potentiels plus positifs entre 207 et 272 mV/ECS soit pour libérer des ions Cu^{2+} (équation IV-27), soit pour favoriser la formation des hydroxy-carbonates de cuivre selon l'équation IV-28 [33].



Ces résultats montrent le pouvoir antioxydant du cuivre pour le film composite. En d'autres termes, le cuivre réagit avec les agents oxydants présents dans le milieu corrosif essentiellement l'oxygène et le chlorure, en les empêchant de réagir avec le composite qui reste électropassif en oxydation.

VI. Evaluation de la stabilité des films composites TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂ par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Contrairement aux méthodes électrochimiques stationnaires, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de discerner les différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/solution (film, transfert de charge, transport de masse, diffusion...). Les diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) permettent, d'une part, de suivre au cours du temps, la variation des paramètres caractéristiques, de l'interface électrochimique, des systèmes étudiés et d'autre part, d'évaluer leurs stabilités.

Le vieillissement a été réalisé en milieu faiblement chloruré 0,05M NaCl, en enregistrant, à différents temps d'immersion et au potentiel de corrosion, les spectres d'impédance du système TiO(OH)₂/MnO₂/Cu et du système de référence TiO(OH)₂/Cu.

Le choix d'une solution moins concentrée en NaCl (0,05 M) semble nécessaire pour ralentir et donc mieux visualiser les phénomènes pouvant se produire à la surface du cuivre (film, transfert de charge ou corrosion). Bien qu'une solution de concentration 0,5 M NaCl permet d'approcher des conditions réelles, elle accélère la cinétique de corrosion compte tenu de l'agressivité des ions chlorures envers le substrat en cuivre [37].

VI.1. Présentation des diagrammes d'impédance des systèmes TiO(OH)₂/Cu et TiO(OH)₂/MnO₂/Cu

Les figures IV-16 et IV-17, illustrent les spectres d'impédance dans les plans Nyquist et Bode du système de référence TiO(OH)₂/Cu et du composite TiO(OH)₂/MnO₂/Cu respectivement, enregistrés après 1, 2, 5, 7, 9, 11 et 13 jours de vieillissement dans le milieu 0,05 M NaCl. Nous avons représenté sur la même figure la zone haute fréquence de ces diagrammes avec une échelle plus grande.

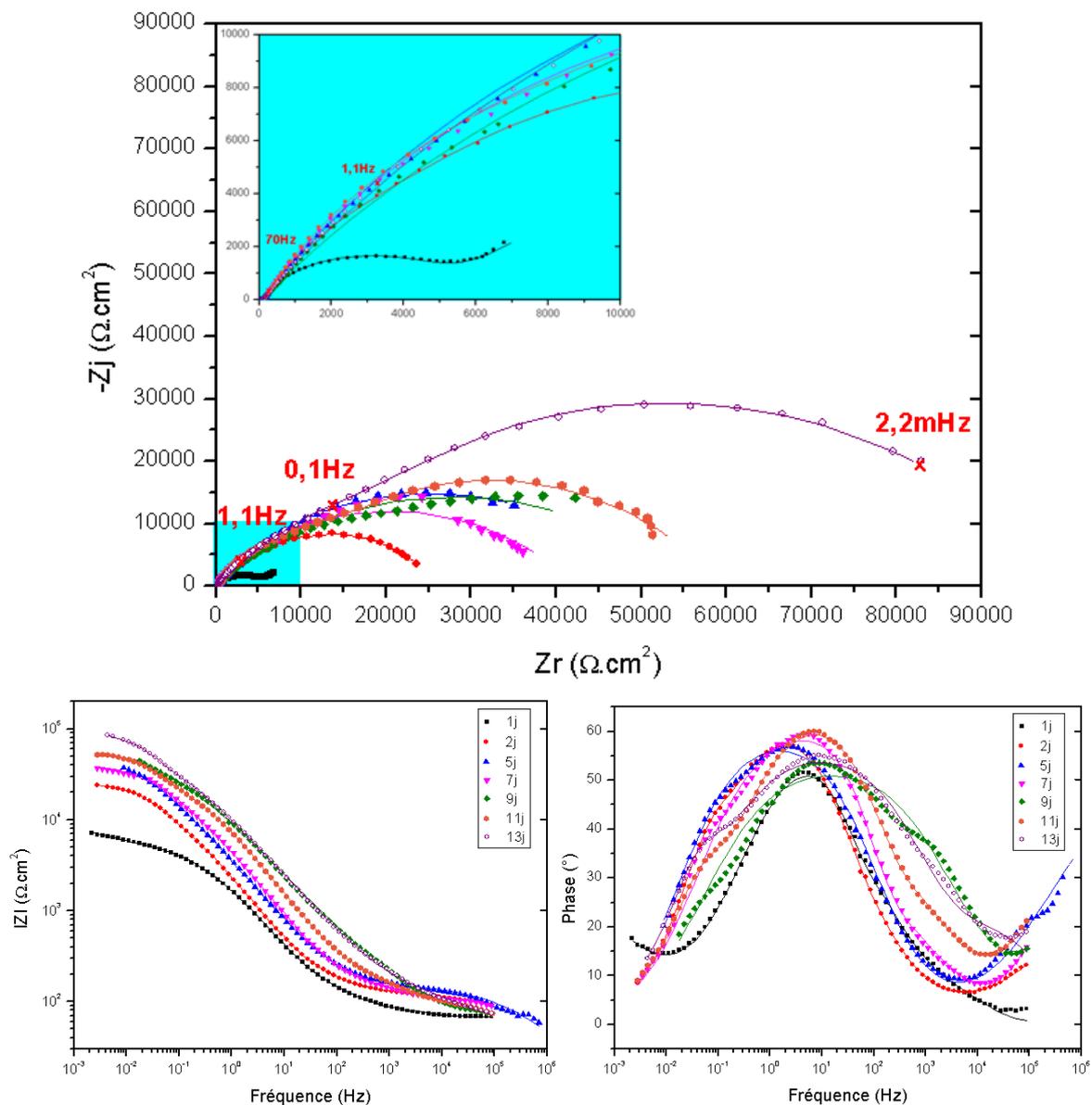


Figure IV-16 : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système de référence $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ obtenus au potentiel de circuit ouvert à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).

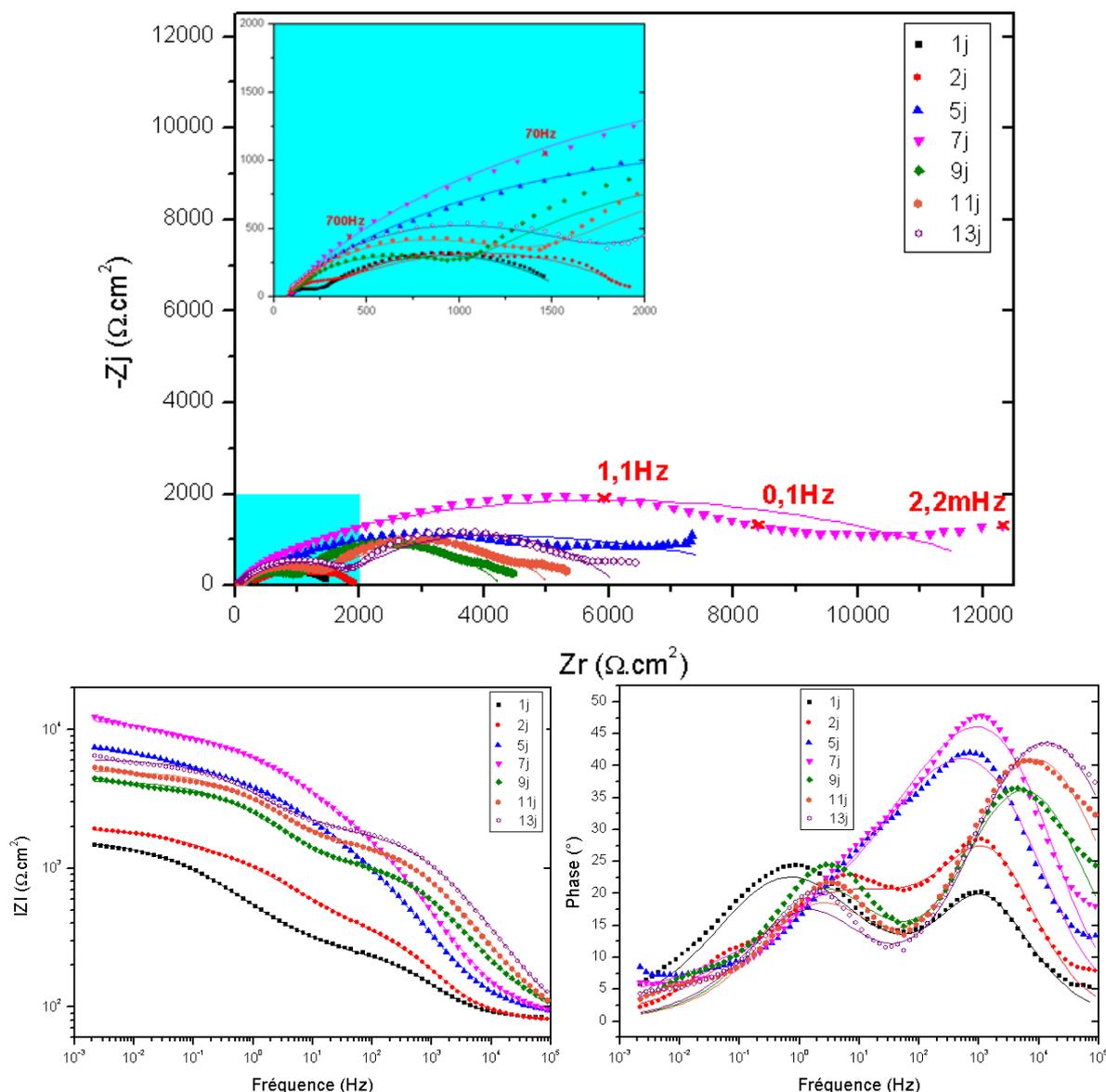


Figure IV-17 : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ obtenus au potentiel de circuit ouvert à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).

Nous remarquons que la taille des diagrammes d'impédance sont plus importantes pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$. Nous pensons que, cette augmentation n'est pas liée à une meilleure résistance à la dissolution du film de surface $\text{TiO}(\text{OH})_2$, mais plutôt à l'aire active qui est importante avec ce système. En effet, les observations métallographiques (Figure IV-4), ont révélé que le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ couvre partiellement la surface métallique, par rapport à son homologue $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ qui recouvre la quasi totalité de la surface de l'électrode en cuivre. En outre, vu son aspect pulvérulent, le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est instable en milieu chloruré et disparaît de la surface métallique au cours de l'immersion, engendrant une aire active importante. Le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ se comporte alors comme une électrode en cuivre non revêtu, ce qui

favorise la formation des produits passifs qui se déposent au détriment du film de surface $\text{TiO}(\text{OH})_2$, entraînant l'augmentation de la taille des spectres d'impédance.

Alors que, le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ reste présent et stable pendant l'immersion dans le milieu chloruré. Cette stabilité engendre une décélération du processus de dissolution métallique, laquelle s'accompagne d'une diminution de la surface active du cuivre.

Ainsi, étant donnée, que les valeurs de l'impédance sont directement reliées à la surface, nous pensons qu'il est préférable d'interpréter les diagrammes que, de comparer les valeurs correspondantes aux deux systèmes.

Quel que soit le système étudié, l'angle de phase ne dépasse pas 60° . Ceci reflète l'hétérogénéité de la surface de l'électrode au cours d'immersion [38, 39]. Alors, pour bien choisir le circuit électrique équivalent décrivant correctement ce processus électrochimique non idéal à l'interface électrode/substrat, il faut penser à utiliser un élément à phase constant CPE « Constant Phase Element» au lieu d'une capacité idéale C.

VI.2. Modélisation des diagrammes d'impédance et validation des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par méthode graphique

Plusieurs circuits électriques équivalents ont été vérifiés afin de trouver le plus conforme pour décrire le comportement électrochimique de l'interface pour chaque système étudié. L'ajustement des diagrammes d'impédance a été effectué par un algorithme de régression, utilisant le logiciel ZSimpWin. Les meilleurs ajustements trouvés pour les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ sont obtenus avec des circuits électriques équivalents renfermant au moins un CPE (figure IV-18).

Les diagrammes expérimentaux et théoriques sont pratiquement confondus avec des coefficients de corrélation χ^2 ne dépassant pas 10^{-3} (Figures IV-16 et IV-17). Ce qui valide le bon choix des circuits adaptés.

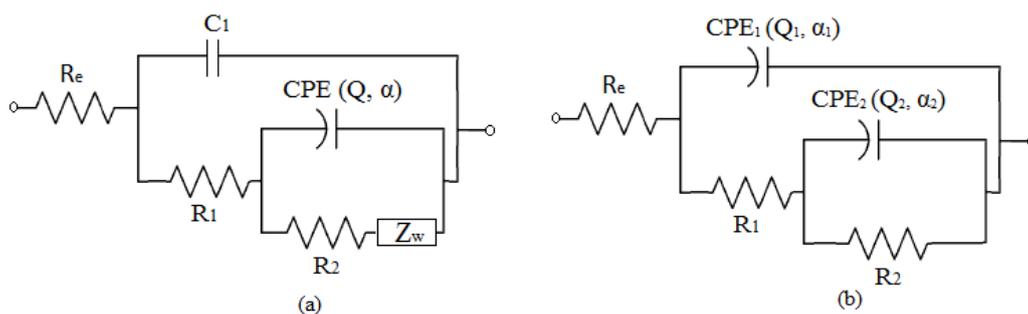


Figure IV-18 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des spectres d'impédance des systèmes TiO(OH)₂/Cu (a) et TiO(OH)₂/MnO₂/Cu (b). Re: résistance d'électrolyte entre l'électrode de travail et celle de référence ; C : capacité idéale ; CPE : élément à phase constante; α coefficient d'écart par rapport à un système idéal ; Z_w : diffusion de Warburg, R₁ et R₂: résistances.

Les diagrammes d'impédance du système de référence TiO(OH)₂/Cu, se caractérisent par deux boucles capacitives difficiles à discerner à cause de la réaction rapide de l'électrode (Figure IV-16a).

Pour les temps d'immersion de 1, 2, 5 et 7 jours, la première constante de temps (R₁, C₁) est attribuée au processus de transfert de charge ayant lieu dans la porosité du film de surface (R₁ = R_{tc}). Alors que la deuxième constante de temps (R₂, CPE) est liée au transport de matière-diffusion de l'espèce CuCl₂⁻ à travers le film poreux TiO(OH)₂ formé initialement à la surface du cuivre (Equations IV-29 et IV-30).



Après une semaine d'immersion, l'attribution de ces deux boucles capacitives diffère. La boucle à haute fréquence est attribuée aux produits de passivation du cuivre accumulés à la surface au cours d'immersion au dépens du film initial TiO(OH)₂ (R₁= R_f). Alors que la boucle à basse fréquence est reliée à la capacité du double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} qui a lieu dans la porosité du film de surface en plus de la diffusion de Warburg Z_w. L'attribution a été basée aussi bien sur l'observation visuelle de l'état de l'électrode, ainsi que sur les valeurs des capacités C₁ et C₂ (Tableau IV-7). En effet, il est largement admis [40-42] qu'une capacité d'une dizaine de μF est attribuée à la double couche, une capacité d'une dizaine de nF est attribuée à la présence d'un film de surface et qu'une capacité d'une dizaine de mF est attribuée au processus faradique.

Pour le système TiO(OH)₂/MnO₂/Cu, l'analyse de la zone hautes fréquences à différents temps d'immersion fait ressortir des valeurs de α < 1 (Tableau IV-8). Ce qui justifie l'utilisation d'un

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

comportement de type CPE dans le domaine de fréquences examiné et reflète sa surface extrêmement hétérogène.

Les diagrammes d'impédance du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ ont été ajustés par le circuit électrique équivalent (figure IV-18b) à deux constantes de temps :

La première à hautes fréquences, consiste en une capacité non idéale $\text{CPE}_1 (Q_1, \alpha_1)$ liée au diélectrique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ en parallèle avec la résistance de film R_f . La valeur estimée de la capacité effective C_{eff1}^* est exprimée en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau IV-8). Généralement, cette résistance croît au cours du temps traduisant une diminution de la conductivité ionique du composite. Nous proposons que la surface est saturée par le composite ainsi que par les produits de corrosion qui se forment en solution et s'adsorbent à la surface de l'électrode.

La deuxième constante de temps est associée au processus de transfert de charge qui se produit à travers la porosité du film composite. Elle est décrite par un élément à phase constante $\text{CPE}_2 (Q_2, \alpha_2)$ de la double couche électrochimique en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{tc} . La valeur de la capacité effective C_{eff2}^* obtenue par méthode graphique est très élevée de quelques mF (Tableau IV-8). Il est généralement admis qu'une capacité de double couche élevée, est liée à la présence d'un film épais et hétérogène à la surface du cuivre [43]. Nous notons qu'au cours de la première semaine d'essai, la résistance des pores R_{tc} (de transfert de charge ou de la dissolution) augmente et la capacité de double couche diminue. Ce comportement est dû au phénomène de colmatation. En effet, un blocage des sites actifs du film composite par les produits de corrosion a lieu pendant l'immersion ce qui améliore relativement la stabilité du composite au cours de vieillissement.

La validité du choix du circuit électrique équivalent peut être vérifiée graphiquement, en déterminant les valeurs de différents paramètres électrochimiques.

Orazem et al. ont proposé une méthode graphique simple permettant d'extraire certains paramètres sans recourir à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents [43].

La transition d'un comportement CPE non idéal à une capacité effective C_{eff} favorise l'attribution de différents phénomènes physiques (film, double couche, processus faradique).

L'extraction des paramètres électrochimiques est réalisée selon la démarche suivante :

i) Détermination des valeurs de résistance

L'asymptote horizontale à haute et à basse fréquence de la courbe $Z_r = f(\text{Log}(\text{fréquence}))$ permet de déterminer graphiquement les valeurs des résistances d'électrolyte R_e et de transfert de charge R_{tc} , respectivement.

ii) Détermination des valeurs Q_{eff} et α

Une dispersion de fréquences décrit souvent une variation de la capacité, exprimée en termes de comportement d'un élément à phase constant CPE (Q, α). Le coefficient α traduit l'écart par rapport à un système idéal ($\alpha = 1$).

Le coefficient α représente la pente de la courbe de $\text{Log}|Z_j| = f(\text{Log}(\text{fréquence}))$ alors que l'asymptote horizontale de la courbe $Q_{eff} = f(\text{Log}(\text{fréquence}))$ tracée selon l'équation IV-31 donne la valeur Q_{eff} [43].

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \times \left(\frac{-1}{Z_j \times (2\pi f)^\alpha}\right) \quad \text{Eq. IV-31}$$

La transition de $Q_{eff} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha)$ à $C_{eff} (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ a été réalisée à l'aide de l'équation IV-32 de Brug [44].

$$C_{eff} = \frac{(Q_{eff} \times R)^\frac{1}{\alpha}}{R} \quad \text{Eq. IV-32}$$

Les paramètres électrochimiques estimés à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance et déduits par méthode graphique*, des systèmes TiO(OH)₂/Cu et TiO(OH)₂/MnO₂/Cu sont résumés dans les tableaux IV-7 et IV-8 respectivement. Les tableaux renferment également les valeurs de la résistance de polarisation R_p , laquelle a été calculée selon la relation $R_p = R_e + R_f + R_{tc}$. Elle peut également être estimée à partir des diagrammes de Bode en tant que module de l'impédance totale à la limite des basses fréquences $|Z|_{2\text{mHz}}$.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂ élaborés sur le cuivre

Tableau IV-7 : Paramètres électrochimiques du système TiO(OH)₂/Cu au cours de différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M. * Valeurs obtenues par méthode graphique.

Temps (jours)	1	2	5	7	9	11	13
$R_e \pm 5$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	69 68*	83 92*	72 89*	73 88*	46 72*	58 71*	57 72*
$C_1 \pm 0,1$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	$2,9 \times 10^{-6}$	$0,1 \times 10^{-6}$	$56,5 \times 10^{-9}$	$77,9 \times 10^{-9}$	$27,9 \times 10^{-9}$	$74,0 \times 10^{-9}$	$62,0 \times 10^{-9}$
$R_1 \pm 5$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	288	362	667	415	308	502	418
$\text{CPE} \pm 0,1$ $\times 10^{-6}$ ($\text{S} \cdot \text{s}^{\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$)	145,5	121,4	82,1	62,1	32,9	39,8	32,3
$\alpha \pm 0,01$	0,68 0,63*	0,69 0,68*	0,67 0,63*	0,69 0,68*	0,60 0,61*	0,67 0,69*	0,61 0,61*
$Q^* \pm 0,01$ $\times 10^{-4}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\alpha}$)	1,97	1,32	0,94	0,66	0,34	0,39	0,33
$C_{\text{eff}}^* \pm 0,01$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	$0,20 \times 10^{-3}$	$0,23 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-3}$	$0,10 \times 10^{-3}$	$51,2 \times 10^{-6}$	$52,9 \times 10^{-6}$	$16,4 \times 10^{-6}$
$R_2 \pm 0,1$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5,2	26,7	56,4	39,2	55,8	50,7	10,2
$W \pm 0,1$ $\times 10^{-6}$ ($\text{S} \cdot \text{s}^0 \cdot \text{cm}^{-2}$)	298,7	125,4	129,3	295,8	324,3	731,4	989,3
$R_p \pm 0,1$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5,6	27,1	57,1	39,1	56,2	51,3	10,7

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films TiO(OH)₂ et TiO(OH)₂/MnO₂ élaborés sur le cuivre

Tableau IV-8 : Paramètres électrochimiques du système TiO(OH)₂/MnO₂/Cu au cours de différents temps d'immersion dans une solution NaCl 0,05 M * Valeurs obtenues par méthode graphique.

Temps (jours)	1	2	5	7	9	11	13
R _e ± 5 (Ω.cm ²)	81	78	85	100	74	86	57
	84*	82*	93*	92*	103*	98*	106*
CPE ₁ ± 0,1 (S.s ^{α1} .cm ⁻²)	1,7×10 ⁻⁵	8,9×10 ⁻⁶	6,6×10 ⁻⁶	4,1×10 ⁻⁶	3,9×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶	1,9×10 ⁻⁶
α ₁ ± 0,01	0,70	0,74	0,69	0,71	0,70	0,65	0,65
	0,52*	0,54*	0,59*	0,60*	0,48*	0,50*	0,51*
Q ₁ * ± 0,1 (Ω ⁻¹ .cm ² .s ^α)	1,4×10 ⁻⁴	7,2×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	1,2×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	1,6×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁻⁵
C _{eff1} * ± 0,1 (F.cm ⁻²)	4,2×10 ⁻⁶	2,3×10 ⁻⁶	1,9×10 ⁻⁶	0,8×10 ⁻⁶	0,6×10 ⁻⁶	0,4×10 ⁻⁶	0,3×10 ⁻⁶
R ₁ ± 5 (Ω.cm ²)	159	238	729	1314	969	1397	1799
CPE ₂ ± 0,1 (S.s ^{α1} .cm ⁻²)	905,2×10 ⁻⁶	372,8×10 ⁻⁶	9,4×10 ⁻⁵	5,9×10 ⁻⁵	131,7×10 ⁻⁶	115,3×10 ⁻⁶	124,2×10 ⁻⁶
α ₂ ± 0,01	0,80	0,45	0,80	0,80	0,80	0,58	0,59
	0,36*	0,26*	0,27*	0,33*	0,36*	0,37*	0,40*
Q ₂ * ± 0,1 (Ω ⁻¹ .cm ² .s ^α)	1,2×10 ⁻³	5,9×10 ⁻⁴	1,3×10 ⁻⁴	8,2×10 ⁻⁵	2,4×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	1,9×10 ⁻⁴
C _{eff2} * ± 0,1 (F.cm ⁻²)	2,9×10 ⁻³	0,6×10 ⁻³	0,2×10 ⁻³	0,1×10 ⁻³	0,2×10 ⁻³	0,1×10 ⁻³	0,2×10 ⁻³
R ₂ ± 0,1 (kΩ.cm ²)	1,4	1,7	9,4	11,6	3,2	3,6	4,3
R _p ± 0,1 (kΩ.cm ²)	1,6	2,1	10,2	13,1	4,2	5,1	6,2

Nous remarquons que, pour le système TiO(OH)₂/Cu, la résistance de polarisation R_p croît de 5,6 kΩ.cm² après 24 heures d'immersion à environ 27,1 kΩ.cm² après 2 jours. Au-delà de cette période et jusqu'à 11 jours d'immersion, la résistance de polarisation est quasiment stable et atteint une valeur moyenne de 50 kΩ.cm². Ces valeurs de résistance assez importantes résultent de l'évolution libre et progressive des produits de corrosion à la surface de cuivre. Une couche de passivation plus stable se forme alors à la surface, au détriment du film TiO(OH)₂ d'aspect poreux et pulvérulent, qui a été quasiment lessivé. Cet aspect a été confirmé par observation de l'état de surface en fin d'essai.

Alors que pour le système TiO(OH)₂/MnO₂/Cu, la résistance de polarisation augmente également au cours du temps, pour atteindre une valeur maximale voisine de 13,1 kΩ.cm² au bout d'une semaine d'immersion. Cette évolution traduit la stabilité du film composite dans le milieu chloruré. Néanmoins, au delà de cette période, la R_p commence à décroître, traduisant la

fragilisation et la dissolution du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et l'amorçage de la corrosion du substrat métallique. En fin d'essai, l'observation visuelle détecte la présence du composite et de produits de corrosion qui enveloppent la surface métallique.

VI.3. Etude de la composition des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ après vieillissement par la technique XPS

L'analyse par XPS a été effectuée afin de détecter les modifications chimiques intervenant à la surface externe des systèmes étudiés après une longue période d'immersion dans la solution chlorurée NaCl 0,05M. La figure IV-20 présente une comparaison des spectres de déconvolution du pic O1s des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, après 13 jours de vieillissement.

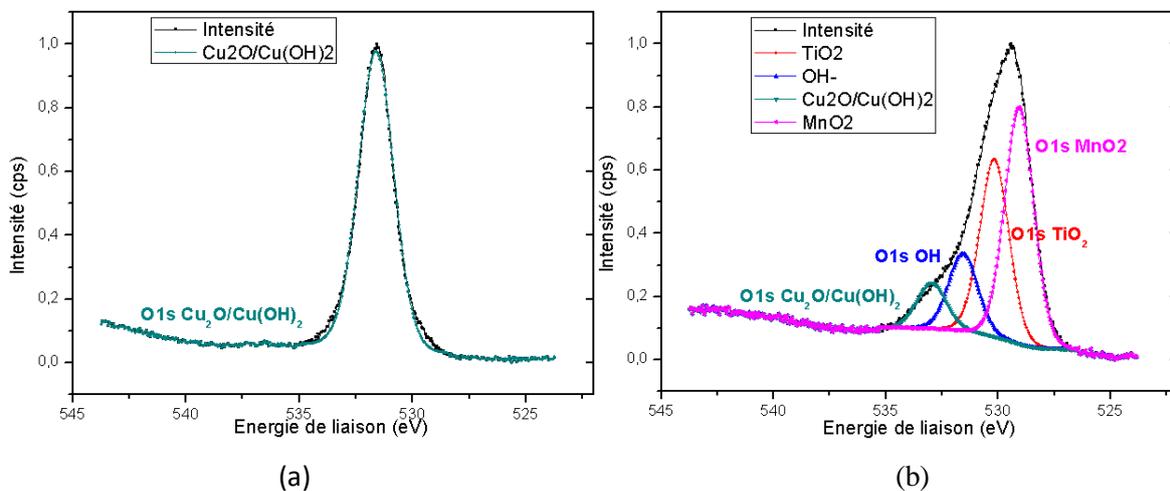


Figure IV-19 : Spectres XPS à haute résolution du pic O1s des systèmes (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ après 13 jours de vieillissement en milieu 0,05 M NaCl.

La largeur du pic O1s est plus importante dans le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ que celle de référence $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$. Ceci est lié à la présence d'interférences entre les pics des différents éléments, entraînant ainsi une modification de l'environnement chimique autour de l'atome d'oxygène. En effet, les plus basses énergies (529,1 et 530,2 eV) sont attribuées aux espèces oxyde MnO_2 et oxyhydroxyde $\text{TiO}(\text{OH})_2$, respectivement. Alors que les plus hautes énergies (531,6 et 532,9 eV) correspondent aux ions OH^- ainsi que les produits de passivation du cuivre essentiellement Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En comparant pour les deux systèmes étudiés, le pic à 532,9 eV dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes du cuivre, nous remarquons que le dopage par l'oxyde de manganèse du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ réduit fortement son caractère pulvérulent et par ailleurs sa fragilisation par les ions chlorures. Contrairement au référence $\text{TiO}(\text{OH})_2$, les produits de passivation ne se forment pas librement à la surface mais se retrouvent plutôt piégés dans les pores et les vides de l'interface métal/composite. En fait, ces

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

produits à base de Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont considérés comme espèces colmatantes, qui contribuent à la stabilité du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ jusqu'à une semaine d'immersion (Fig. IV-20b).

Pour le système de référence $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ (Fig. IV-20a), l'oxygène se trouve lié seulement au cuivre par le biais de ces produits de passivation Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formés au cours de l'immersion. En effet, la porosité élevée du film pulvérulent $\text{TiO}(\text{OH})_2$, induit sa dissolution au cours du temps et la création de chemins préférentiels d'infiltration d'électrolyte. Ce dernier en contact direct avec le substrat cuivre entraîne la formation de produits de corrosion. Ce résultat a été confirmé par la chute brusque de la valeur de la résistance R_p de 50 à 10 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ après 13 jours d'exposition.

VII. Conclusion

Dans cette étude, l'élaboration d'un film d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre a été effectuée en mode potentiostatique. Malgré l'optimisation des conditions de synthèse, le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ confère au cuivre une résistance limitée à la corrosion, en raison de sa porosité et son caractère pulvérulent qui s'expriment pendant la période de séchage.

D'où la nécessité d'utiliser « un renfort » de type oxyde de manganèse MnO_2 afin de diminuer la fragilité du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$ « la matrice ». L'association de ces deux constituants permet l'élaboration d'un composite binaire type $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$. Le choix de ces deux constituants est basé sur leurs propriétés caractéristiques de biocompatibilité, d'innocuité et d'une bonne résistance à la corrosion en milieux agressifs.

- Concernant le mécanisme de co-déposition, le film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est d'abord formé sur le cuivre en mode potentiostatique à partir d'un bain acide sulfaté; c'est un mécanisme d'électrodéposition par augmentation locale du pH près de l'électrode de cuivre. La formation ultérieure du film MnO_2 sur le cuivre revêtu, est réalisée à partir d'un autre bain électrolytique par réduction directe des ions permanganate MnO_4^- . Dans les zones de cuivre non revêtues, il se forme l'oxyde de manganèse MnO_2 , tandis que dans les pores de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, une interaction de type électrostatique entraîne la formation d'un système type Mn-O-Ti.
- L'analyse morphologique a montré que le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ électrodéposé sur le cuivre présente une structure nodulaire dont les nodules s'accumulent sous forme d'îlots séparés par des fissurations. Le spectre EDS du composite détecte la présence de titane et de manganèse avec des pourcentages atomiques presque similaires 11 et 13 % respectivement, ce qui confirme la co-distribution de ces deux éléments et essentiellement du précurseur de dopage, à savoir l'oxyde de manganèse. Ce résultat a bien été confirmé par l'étude DRX du composite qui révèle

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

sa structure amorphe, preuve d'une bonne dispersion de MnO_2 dans les pores $\text{TiO}(\text{OH})_2$ élaboré préalablement sur le cuivre.

▪ L'activité électrochimique du cuivre revêtu par le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ a été étudiée dans une solution NaCl 0,5 M. La courbe de polarisation linéaire a révélé, d'une part une forte atténuation du pic de formation de la cuprite Cu_2O et, d'autre part, une augmentation de l'intensité de formation de ténorite CuO traduite par un rapport coulombique inférieur à 1 suggérant la présence d'autres réactions d'oxydation. La voltamétrie cyclique montre que les films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et MnO_2 réagissent initialement en réduction; les ions TiO^{2+} se réduisent en Ti (III) tandis que MnO_2 se réduit avec les cations Na^+ et H^+ présents dans l'électrolyte sous la forme MnOONa et MnOOH selon un mécanisme d'adsorption-réduction.

Le comportement électropassif en oxydation des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et MnO_2 montre bien le pouvoir antioxydant du cuivre pour le composite. En fait, le cuivre réagit avec des agents oxydants essentiellement les espèces Cl^- et O_2 pour former une série de réactions d'oxydation de formation des composés Cu_2O , CuO , CuCl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

▪ Les diagrammes d'impédance électrochimique du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ en milieu faiblement chloruré 0,05 M NaCl ont montré une augmentation progressive de la résistance de polarisation R_p jusqu'à 7 jours d'immersion. Ce comportement a été attribué à la formation de composés passifs qui ont colmatés les pores du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$. Ce résultat a été confirmé par l'étude XPS : la déconvolution du pic $\text{O}1s$ de l'oxygène révèle la nature des espèces colmatantes: il s'agit essentiellement de la cuprite Cu_2O et de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

VIII. Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] C. Natarajan and G. Nogami, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 1547–1550.
- [2] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, *Solid State Ionics*, 2002, 151, 19–27.
- [3] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93, 251–254.
- [4] F. P. Rotzinger and M. Graetzel, *Inorganic Chemistry*, 1987, 26, 3704–3708.
- [5] R. Molina, *The Determination Methods of the Velocity Constant for Electrochemical Reactions*, (1963)
- [6] J. J. Kelly, M. Zheng, H. Deligianni, B. C. Baker-O'Neal and C. Cabral, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154, D406–D410.
- [7] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau and P. Taxil, *Electrochimica acta*, 2005, 50, 5408–5413.
- [8] L. Heerman and A. Tarallo, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 1999, 470, 70–76.
- [9] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd ed., 2001.

- [10] L. Zhang, D. He and P. Jiang, *Catalysis Communications*, 2009, 10, 1414–1416.
- [11] J. Ge, L. Zhuo, F. Yang, B. Tang, L. Wu and C. Tung, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 17854–17859.
- [12] J. Luo, H. T. Zhu, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li and Z. M. Du, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 8782–8786.
- [13] S. Devaraj and N. Munichandraiah, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 4406–4417.
- [14] S. Chou, F. Cheng and J. Chen, *Journal of Power Sources*, 2006, 162, 727–734.
- [15] C. Poinsignon, E. Djurado, H. Klein, P. Strobel and F. Thomas, *Electrochimica acta*, 2006, 51, 3076–3085.
- [16] K. Hareesh, S. R. Suryawanshi, A. B. Phatangare, M. A. More, V. N. Bhoraskar and S. D. Dhole, *Materials Letters*, 2016, 185, 472–475.
- [17] M. Sadeghi, S. Yekta and E. Babanezhad, *Caspian Journal of Chemistry*, 2014, 3, 57–75.
- [18] J. Muller. Thèse de l'Université Paris-Est, Paris (2010).
- [19] J.-Y. Liao, D. Higgins, G. Lui, V. Chabot, X. Xiao and Z. Chen, *Nano letters*, 2013, 13, 5467–5473.
- [20] M. Xue, L. Huang, J.-Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu and Z.-G. Zou, *Nanotechnology*, 2008, 19, 185604.
- [21] M. Paidar, I. Roušar and K. Bouzek, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29, 611–617.
- [22] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *chimie inorganique*, Boeck, Bruxelles (2010).
- [23] W.M Haynes, D.R. Lide, T.J Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, Florida (2013)
- [24] A. R. Sorge, M. Turco, G. Piloni and G. Bagnasco, *Journal of propulsion and power*, 2004, 20, 1069–1075.
- [25] N. R. Thompson, *The Chemistry of Copper, Silver and Gold*, Pergamon: Oxford, 1973.
- [26] B. Yuan, C. Wang, L. Li and S. Chen, *Electrochemistry communications*, 2009, 11, 1373–1376.
- [27] J.-L. Burgot, *Chimie analytique et équilibres ioniques*, Lavoisier, 2011.
- [28] A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed and D. Tromans, *Materials & Design*, 2009, 30, 2425–2430.
- [29] Z. Y. Chen, S. Zakipour, D. Persson and C. Leygraf, *Corrosion*, 2005, 61, 1022–1034.
- [30] D. Tromans and R. Sun, *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139, 1945–1951.
- [31] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp and E. Stupnišek-Lisac, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, 34, 545–550.
- [32] A. V. Benedeti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot and W. G. Proud, *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 2657–2668.
- [33] G. Kear, B. D. Barker, K. R. Stokes and F. C. Walsh, *Electrochimica acta*, 2007, 52, 1889–1898.
- [34] Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska and A. Czerwiński, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 543, 175–185.
- [35] A. Hung and I. Ohno, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137, 918–921.
- [36] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni and H. Takenouti, *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27, 585–593.
- [37] C. Augustin, Thèse de l'université de Toulouse (2008).

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ élaborés sur le cuivre

- [38] Z. Kerner and T. Pajkossy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 448, 139–142.
- [39] H. Fricke, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14 (1932) 310–318.
- [40] O. Grari, Thèse de l'université Bourgogne Franche-Comté (2015).
- [41] N. Amokrane, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (2007).
- [42] I. Karmachi, Thèse de l'université Bourgogne Franche-Comté (2016).
- [43] M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, B129.
- [44] M. E. Orazem, *ECS Transactions*, 2013, 50, 247–260.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

I. Introduction.....	125
II. Elaboration électrochimique des films composites $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$	125
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales.....	125
II.2. Courbes de déposition.....	126
II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $TiO(OH)_2/PEG_{12000}$ sur.....	126
le substrat en cuivre.....	126
II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO_2 sur le système.....	127
$TiO(OH)_2/PEG_{12000}/Cu$	127
III. Influence du PEG_{12000} sur les propriétés physico-chimiques du composite $TiO(OH)_2/MnO_2$	128
III.1. Morphologie.....	128
III.2. Profil de dispersion des éléments.....	129
III.3. Composition chimique.....	129
III.4. Rugosité.....	131
III.5. Analyse XPS des films composites $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$	133
IV. Comportement électrochimique du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ en milieu 0,5 M NaCl.....	136
IV.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}).....	136
IV.2. Tracé des courbes de polarisation linéaire.....	138
V. Evaluation de la stabilité des films composites $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$	141
V.1. Evolution des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par spectroscopie d'impédance.....	141
V.2. Analyse du film composite $TiO(OH)_2/MnO_2/PEG_{12000}$ après vieillissement par les techniques XPS, MEB et EDS.....	146
VI. Conclusion.....	149
VII. Références bibliographique du chapitre V.....	150

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

I. Introduction

A la lumière du chapitre précédent, il s'avère que l'élaboration d'un film composite à base de $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur un substrat en cuivre a été bien réussie. Toutefois, sa résistance à la corrosion en milieu chloruré est limitée. En raison de la biocompatibilité et la non-toxicité des constituants de ce film composite, une approche a été adoptée dans le présent chapitre afin d'améliorer ses performances anticorrosives, par l'ajout d'un réactif également non toxique, dans les bains électrolytiques à savoir, le polyéthylène glycol PEG_{12000} . Le choix de cet additif est basé sur ses propriétés intéressantes, en tant qu'inhibiteur de corrosion [1], de réducteur de taille [2, 3] et surtout son aptitude à affecter les propriétés physiques du milieu sans modifier le mécanisme de formation du film composite.

L'étude des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaboré sur un substrat de cuivre est l'objectif principal de ce chapitre expérimental. A titre de comparaison, nous avons retenu comme référence le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et le système Cu (dans l'étude de la corrosion).

II. Elaboration électrochimique des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$

II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales

L'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sur le cuivre, se fait également en deux étapes séquentielles à partir de deux solutions aqueuses: l'une à base de TiOSO_4 pour l'électrodéposition du film primaire de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre et l'autre à base de KMnO_4 pour le dopage par MnO_2 . La quantité optimisée en polyéthylène glycol PEG_{12000} (1% w/v) a été ajoutée dans chaque bain électrolytique. Il agit en tant qu'additif et contribue également en tant que co-solvant en réduisant la polarité des molécules d'eau [4].

Les solutions ont été préparées immédiatement avant chaque expérience. Les conditions d'élaboration du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sont présentées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Conditions d'électrodéposition du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sur un substrat en cuivre pur.

Pour le film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2$	Pour le dopage par MnO_2
TiOSO_4 0,02 M	KMnO_4 0,02 M
H_2O_2 0,03 M	PEG $[\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ avec
H_2SO_4 0,05 M	Mw = 12,000 g/mol 1% w/v
KNO_3 0,1 M	pH 9,2
PEG $[\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ avec	$\theta = 25^\circ\text{C}$, Agitation
Mw = 12.000 g.mol ⁻¹ 1% w/v	Densité de courant imposé -2 mA.cm ⁻²
pH 1,2	Temps de déposition 60 min
$\theta = 25^\circ\text{C}$, Agitation	
Potentiel imposé - 1852 mV vs. ESS	
Temps de déposition 60 min	

II.2. Courbes de déposition

II.2.1. Courbe chronoampérométrique de déposition de $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$ sur le substrat en cuivre

L'électrodéposition du film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$ sur le cuivre a été réalisée par électrodéposition cathodique avec augmentation locale du pH près du substrat. La présence du PEG_{12000} dans le bain électrolytique déstabilise le complexe peroxyo-titananium TiO_2SO_4 , formé par complexation entre TiOSO_4 et H_2O_2 . Par conséquent, la dispersion des ions titanyles TiO^{2+} en solution augmente. Libres, ils réagissent avec les ions OH^- conduisant ainsi à la formation d'oxyhydroxyde de titane.

En plus de son pouvoir dispersant, la présence du PEG_{12000} en tant qu'additif électrolytique déplace la densité de courant dans la courbe chronoampérométrique vers des valeurs plus anodiques (Figure V-1), indiquant ainsi une meilleure efficacité faradique.

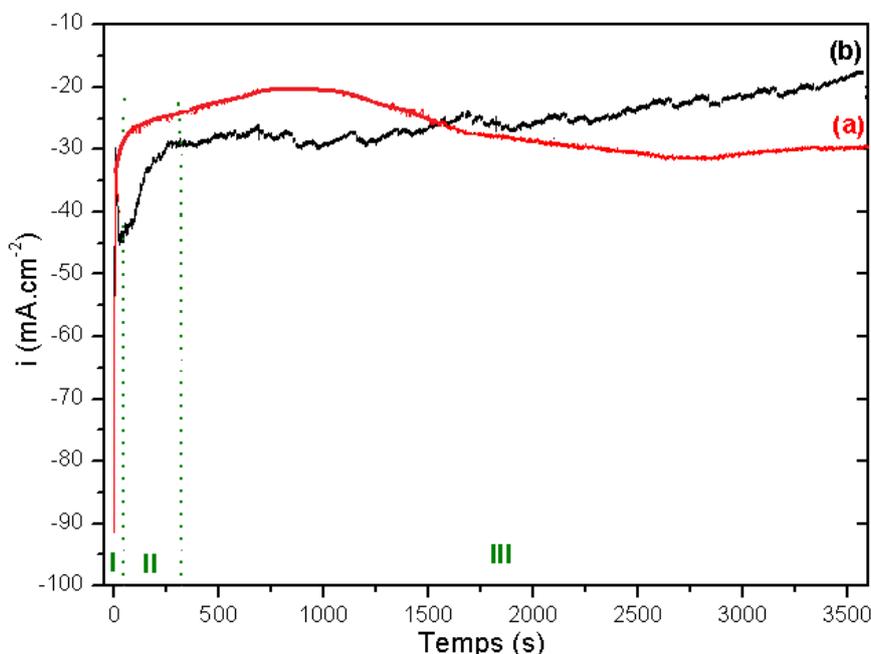


Figure V-1 : Courbe chronoampérométrique relative à l'électrodéposition du film (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le cuivre.

L'effet du PEG_{12000} sur le mécanisme d'électrodéposition du film $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est confirmé en étudiant la transitoire potentiostatique (Figure V-1a). En effet, une augmentation brusque de courant caractéristique des étapes de nucléation et de croissance est enregistrée, suivie d'une pseudo stabilité de la densité de courant et donc de la vitesse de déposition. L'effet sélectif du PEG_{12000} sur la réduction des ions électroactifs NO_3^- au lieu des ions H^+ a été confirmé par l'absence de la décroissance initiale de la densité de courant.

En règle générale, dans une courbe typique d'électrodéposition de $i-t$ (Figure V-1b), la baisse de la densité de courant suivi de son augmentation progressive reflète une compétition entre la

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

réaction de surtension d'hydrogène parasite et la réaction d'électrodéposition faradique [5]. Ainsi, l'augmentation initiale sans diminution préalable de courant de charge (Figure V-1a) prouve, d'une part, une augmentation de la surface active [6] à la suite de l'effet inhibiteur du PEG_{12000} pour la réaction de dégagement d'hydrogène pendant le processus d'électrodéposition [7], et d'autre part, la présence d'un processus d'adsorption du PEG_{12000} en parallèle à la formation du film primaire de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ sur le substrat métallique [7,8].

II.2.2. Courbe chronopotentiométrique de déposition de MnO_2 sur le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$

L'oxyde de manganèse MnO_2 est utilisé comme réactif dopant pour le film primaire $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{PEG}_{12000}$, élaboré initialement sur le cuivre. Les courbes chronopotentiométriques, relatives aux systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ (Figure V-2a) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ (Figure V-2b), ont la même allure. Elles montrent une décroissance rapide du potentiel suivie par une zone de pseudo-stabilité. C'est autour de cette valeur du potentiel que se produit la réaction de réduction des ions MnO_4^- en MnO_2 . Nous remarquons que, l'addition du PEG, entraîne une légère diminution du potentiel vers des valeurs plus cathodiques (Figure V-2b). Notons bien que la présence du PEG_{12000} dans le bain permanganaté est essentielle afin d'assurer la stabilité de sa couche adsorbée au cours de la déposition, qui jouera un rôle clé lors de la corrosion.

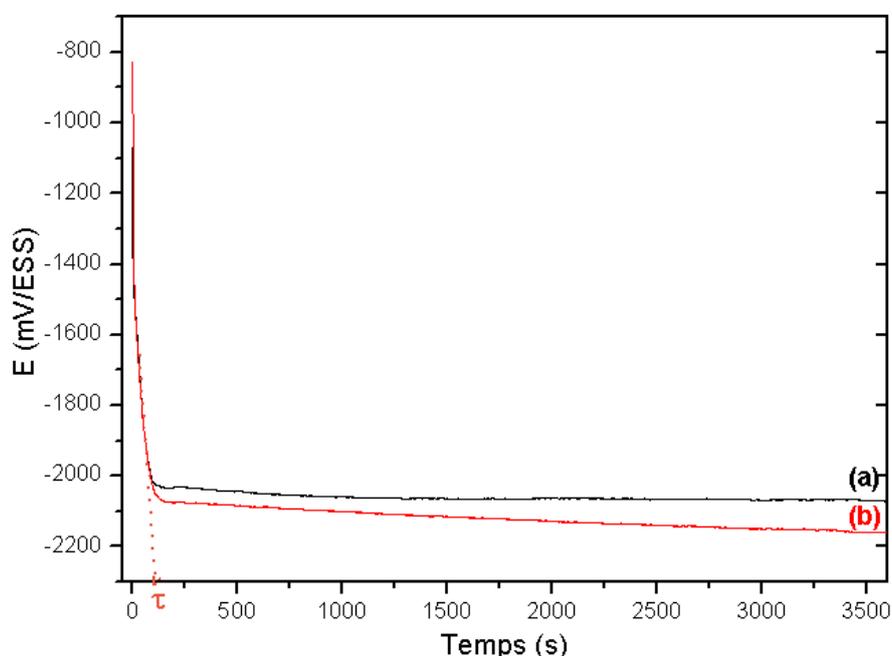


Figure V-2 : Courbes chronopotentiométrique des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ (a) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ (b).

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

III. Influence du PEG_{12000} sur les propriétés physico-chimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les propriétés physico-chimiques du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$. A titre de comparaison, le film de référence retenu est $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

III.1. Morphologie

La figure V-3 montre les micrographies MEB des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre, respectivement à partir des bains sans et avec ajout du PEG_{12000} .

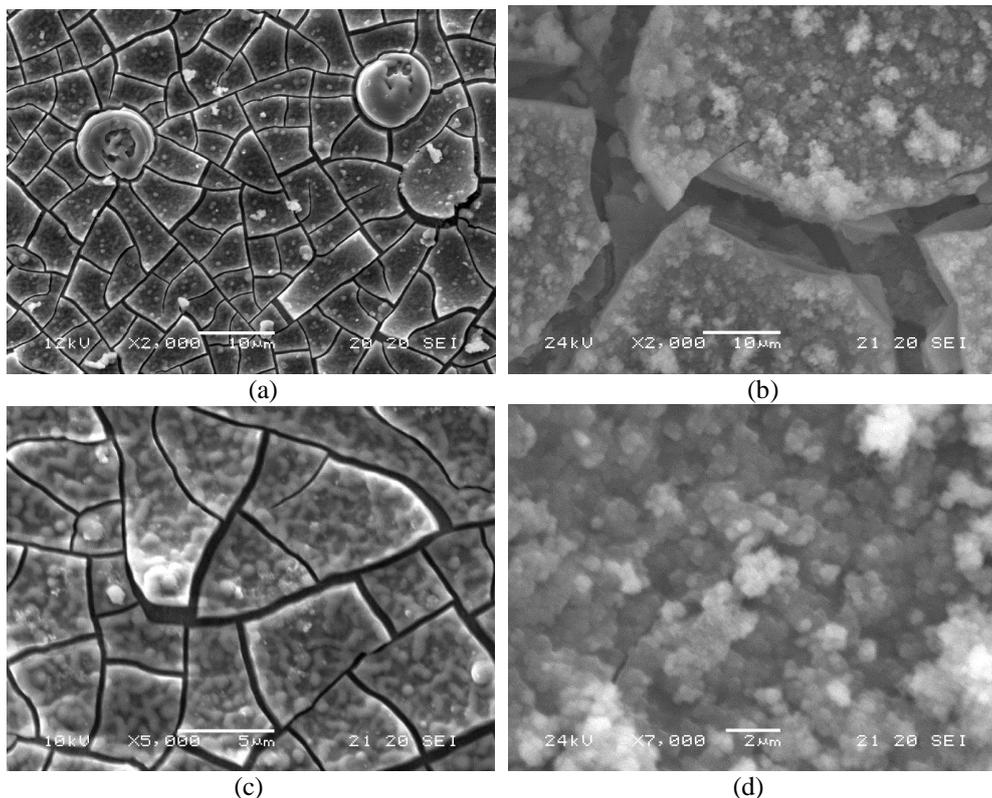


Figure V-3 : Images MEB des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d) déposés sur le cuivre.

En comparant les images MEB, l'effet du PEG_{12000} sur la morphologie des films composites est bien vérifié. En son absence, le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ est caractérisé par une morphologie nodulaire grossière dont les nodules s'accumulent sous forme d'îlots séparés par des fissures définies (Fig. V-3a et c). Tandis que le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ présente une microstructure plutôt différente sous forme des multicouches avec des rainures séparées (Fig. V-3b et d). Les fissures dans les films composites sont toujours présentes, même en présence du PEG_{12000} . Ceci est lié sans aucun doute, aux valeurs cathodiques de potentiel et de la densité de courant appliquées pour la formation de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et de MnO_2 , respectivement. Ces fissures

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

se produisent généralement pendant des temps d'électrolyse assez longs dus aux tensions internes créées entre le revêtement et le substrat et qui s'expriment principalement pendant la période de séchage.

III.2. Profil de dispersion des éléments

La figure V-4 montre les profils de dispersion SDL du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$. Le suivi de l'évolution des éléments dans le composite a été effectué de l'extrême surface jusqu'à l'interface composite/substrat.

Malgré sa structure poreuse, une augmentation de l'épaisseur du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ a été vérifiée. En effet, le temps d'érosion nécessaire pour exposer entièrement le cuivre revêtu est d'environ 120 secondes (Fig. V-4b). Cette valeur est six fois supérieure que celle enregistrée sur le profil SDL du composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Chapitre IV). Cela suppose que le PEG_{12000} contribue à l'épaississement du composite en retardant le temps d'érosion de ses éléments constitutifs, et donc du substrat.

L'analyse qualitative révèle une couche superficielle constituée essentiellement de carbone, d'oxygène, de titane, de manganèse et d'hydrogène ayant les mêmes profils de dispersion (Fig. V-4a). La présence du carbone avec un pourcentage atomique relativement élevé provient essentiellement de la couche du PEG_{12000} qui s'adsorbe à la surface du cuivre au cours de l'électrodéposition du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

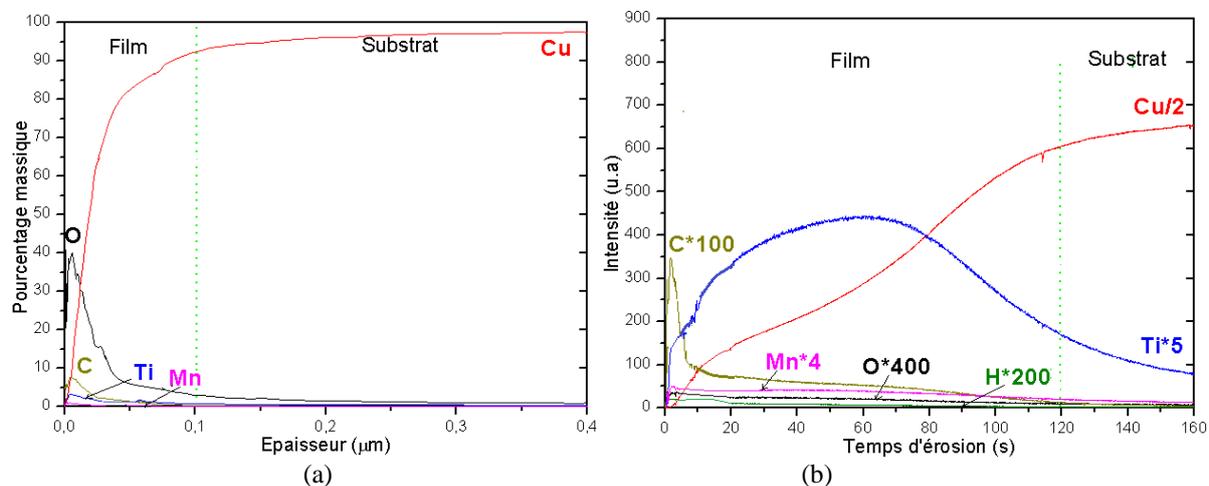


Figure V-4 : Profils de dispersion des éléments pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$.

III.3. Composition chimique

Les spectres EDS (Figure V-6) montrent la composition chimique des différentes zones sélectionnées dans la Figure V-5, relative aux micrographies des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

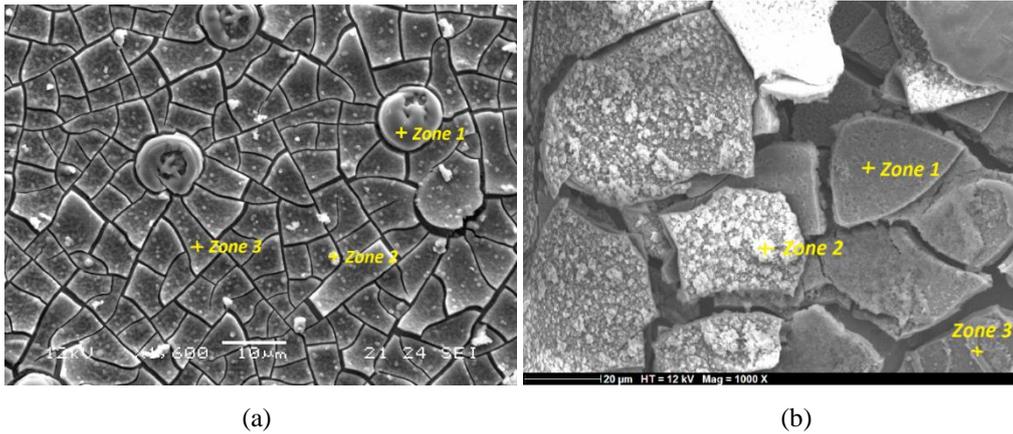


Figure V-5 : Images MEB des films composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ déposés sur le cuivre (a) Grossissement: 1600 x, tension: 12 kV (b) Grossissement: 1000 x, tension: 12 kV.

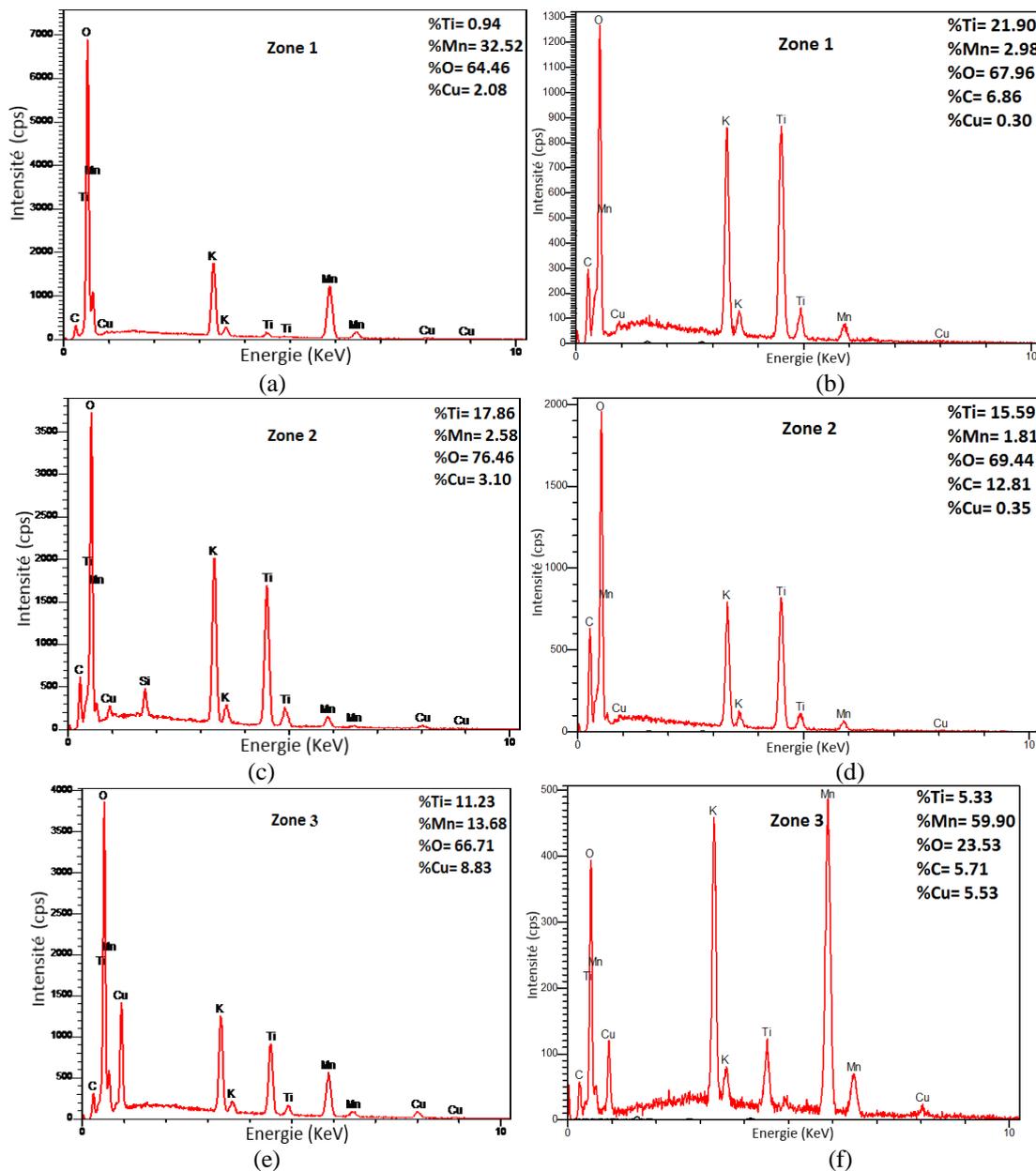


Figure V-6 : Spectres EDS des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c, e) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d, f).

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ est caractérisé par une répartition homogène et équitable de titane et de manganèse sur la surface du cuivre, de 11 et 13 % respectivement (Fig.V-6e), avec la présence de deux types de particules ; des particules sphériques d'ordre micrométrique relatives à MnO_2 (Fig. V-6a) et des grains blancs de taille proche de nm contenant principalement de titane (Fig. V-6c).

Contrairement au composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, la répartition de titane et de manganèse à la surface des films $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ est plutôt hétérogène. Outre la structure asymétrique des sous-couches poreuses ; des particules agrégées de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (figure V-6b) et des filaments dispersés en MnO_2 (figure V-6f), le carbone détecté dans les différentes zones sélectionnées du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ est dérivé des molécules adsorbées du PEG_{12000} . Les régions blanches brillantes dans les couches supérieures (Fig. V-5b) sont attribuées aux molécules du PEG_{12000} adsorbées à la surface du composite, pendant l'électrodéposition, sous forme des grains sphériques effondrés. Le processus d'adsorption du PEG_{12000} à la surface du cuivre commence dès les premières secondes de déposition, ce qui affecte directement le processus de nucléation et donc la morphologie du composite [7].

La modification de la teneur en cuivre est liée à la morphologie multicouche du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ déposé sur sa surface. En effet, les teneurs en Cu diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du composite en présence de PEG_{12000} , comme vérifié par SDL, conduisant à une couverture maximale de la surface du substrat.

III.4. Rugosité

Outre la modification de la morphologie et de la composition du film composite en présence du PEG_{12000} , la rugosité a été également affectée. Les topographies de surface des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ ont été examinées par AFM (Figure V-7). La rugosité quadratique moyenne R_q , la rugosité de surface moyenne R_a et les paramètres de hauteur maximale R_z ont été calculés à partir de six mesures (Tableau V-2).

Il convient de noter que la topographie et l'épaisseur des composites affectent directement les valeurs de rugosité de surface. En effet, une structure en multicouches dans le cas du $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ renforce les marges d'erreur dans les mesures (effet d'ombrage des pics amplifié par l'augmentation d'épaisseur). En conséquence, la différence de rugosité mesurée entre les deux composites a la même valeur que son erreur. Malgré cette incertitude, l'analyse de rugosité de surface reste utile pour examiner la construction et la cohérence du composite formé sur la surface de cuivre.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

La déposition du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur le cuivre est partielle, particulièrement aux bords de l'échantillon et non uniforme. La surface est généralement rugueuse, avec la présence de quelques pics moins définis relatifs aux particules blanches de MnO_2 de taille de μm , dispersées de manière aléatoire à la surface du composite (Figure V-7a), comme confirmé par l'analyse SEM-EDS (Figure V-6a).

Cependant, ces particules sont moins apparentes en présence du PEG_{12000} (Figure V-7b), assurant ainsi une meilleure couverture du substrat. De plus, d'autres particules sphériques de taille nanométrique relatives au PEG_{12000} adsorbées, sont précipitées de manière dispersée à la surface du cuivre [9, 10] (voir le carré rouge sélectionné sur la figure V-7b). Par conséquent, l'épaisseur de $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ n'est pas uniformément répartie à la surface du cuivre en raison de la présence de la structure du PEG_{12000} adsorbée, ce qui induit davantage irrégularités. L'analyse des images a montré que pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$, la hauteur maximale moyenne est d'environ $2,3 \mu\text{m}$. Elle est voisine de $2,1 \mu\text{m}$ avec le composite de référence. Ainsi, nous pouvons conclure l'importance du PEG_{12000} dans l'amélioration de l'homogénéité de la surface rugueuse même si une légère augmentation des paramètres rugosimétriques a été détectée.

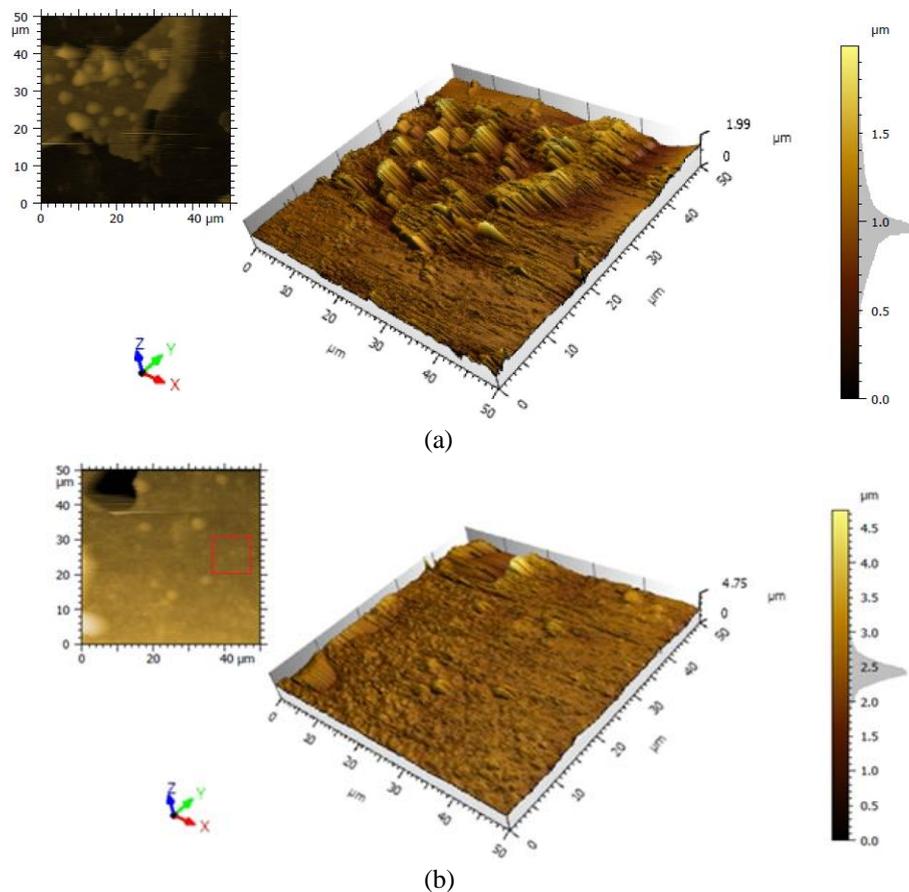


Figure V-7 : Topographies AFM en 3D des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ déposés sur le cuivre.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Tableau V-2 : Résultats des mesures de rugosité.

Composites	$R_a \pm \Delta R_a$ (μm)	$R_q \pm \Delta R_q$ (μm)	$R_z \pm \Delta R_z$ (μm)
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	$0,08 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$2,09 \pm 0,74$
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	$0,10 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,04$	$2,29 \pm 0,60$

Il convient de noter que la non-uniformité du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ est due à la nature pulvérulente et la mauvaise adhérence de l'oxyde de manganèse et l'oxyhydroxyde du titane sur la surface métallique. L'utilisation de PEG_{12000} semble incapable de changer cet état poudreux mais permet d'offrir une morphologie multicouche qui assure une couverture maximale du substrat comme révélée par SDL.

III.5. Analyse XPS des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$

La figure V-8 présente le spectre XPS du film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$. Nous avons enregistré la présence des zones spectrales correspondant aux orbitales atomiques et aux transitions Auger suivantes : $\text{Ti}2p1$, $\text{Ti}2p3$, Ti LMM , $\text{Mn}2s$, $\text{Mn}2p1$, $\text{Mn}2p3$, Mn LMM et $\text{O}1s$.

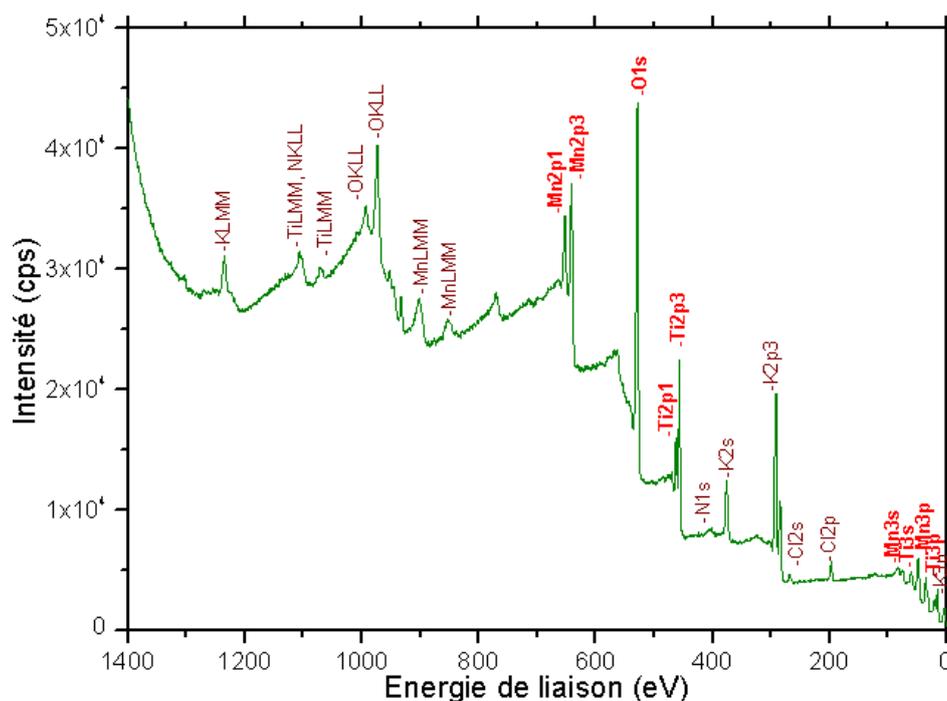


Figure V-8 : Spectre large XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$.

Les énergies de liaison mesurées, ainsi que le pourcentage atomique des différents éléments, sont présentés dans le tableau V-3. Il contient les données de base pour des matériaux comparables. Nos valeurs expérimentales concordent bien avec ces données.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Tableau V-3 : Pics de O1s, Ti2p, Mn2p3, C1s et Cu2p3 détectés dans le spectre XPS relatif au film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$.

Pics	Pourcentage atomique (%)	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	Attribution
		(Valeurs expérimentales)	(Valeurs issues de la littérature)	
O1s	56,06	530,15	529	TiO ₂
		531,55	531,5	OH
		532,95	532,9	H ₂ O
		529,05	529,8	MnO ₂
Ti2p	9,38	457,81	458,7	TiO ₂
Mn2p3	10,00	641,52	642	MnO ₂
		284,71	284,7	C-C, C-H
C1s	23,32	286,22	286,5	C-O
Cu2p3	1,24	933,66	932,5	Cu ₂ O
		936,57	935,1	Cu(OH) ₂

L'analyse élémentaire montre tous les pics correspondant aux niveaux Ti2p3/2, Ti2p1/2, Mn 2p3/2 et Mn2p1/2 avec des pourcentages atomiques similaires, ainsi que leurs satellites respectifs TiLMM et MnLMM, ce qui confirme le caractère composite du revêtement développé sur le cuivre en présence du PEG₁₂₀₀₀.

Pour obtenir des informations plus précises sur le PEG₁₂₀₀₀ adsorbé, une comparaison des pics C1s et O1s déconvolués des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ a été réalisée (Figures V-9 et 10).

Le pic C1s du composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Figure V-9a) présente un pic unique à une énergie de liaison de 284,9 eV. Dans la base de données XPS [11], ce pic représente principalement le carbone de contamination. En général, en présence d'une matrice métallique, l'obtention des spectres XPS asymétriques est prévisible. Cette asymétrie, issue d'une déviation nette entre le spectre XPS enregistré et la forme symétrique, apparaît principalement avec le carbone de contamination C1s et est caractéristique de l'état métallique et des transitions électroniques de faible énergie se produisant pendant la photoémission [12, 13].

En opposition, à cause de sa composition chimique, le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ est insensible au carbone de contamination conduisant à un signal C1s plutôt symétrique [14] (Figure V-9b). Son ajustement a révélé deux pics principaux; le premier à 284,7 eV est référencé au pic C-H/C-C et le second à 286,5 eV est attribué à la structure caractéristique C-O du PEG₁₂₀₀₀. La présence du pic carbonyle C=O d'intensité négligeable est liée au vieillissement du PEG₁₂₀₀₀ [15]. Ses propriétés chimiques peuvent être modifiées et transformées en aldéhydes, carboxylates ou peroxydes, avec une amélioration de la force ionique et de la liaison du métal [16].

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

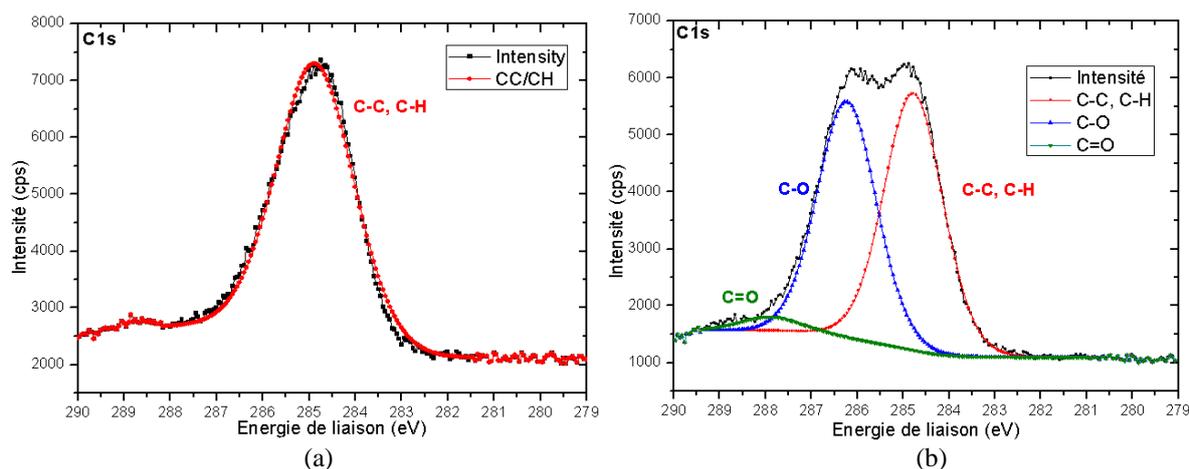


Figure V-9 : Spectres XPS à haute résolution du pic C1s des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre.

La déconvolution du signal O1s donne des informations supplémentaires sur la présence du PEG_{12000} . Elle révèle pour les deux composites trois contributions ; le pic principal est attribué aux espèces TiO_2 et MnO_2 tandis que le second est lié à l'oxygène des hydroxydes OH^- liés à $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Cependant, l'attribution du troisième pic diffère entre les deux composites ; pour le composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Figure V-10a), il est lié aux molécules de H_2O emprisonnées entre le substrat et le film gélatineux de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (532,8 eV), alors que pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (Figure V-10b), il correspond à la liaison C-O des molécules du PEG_{12000} (533,1 eV).

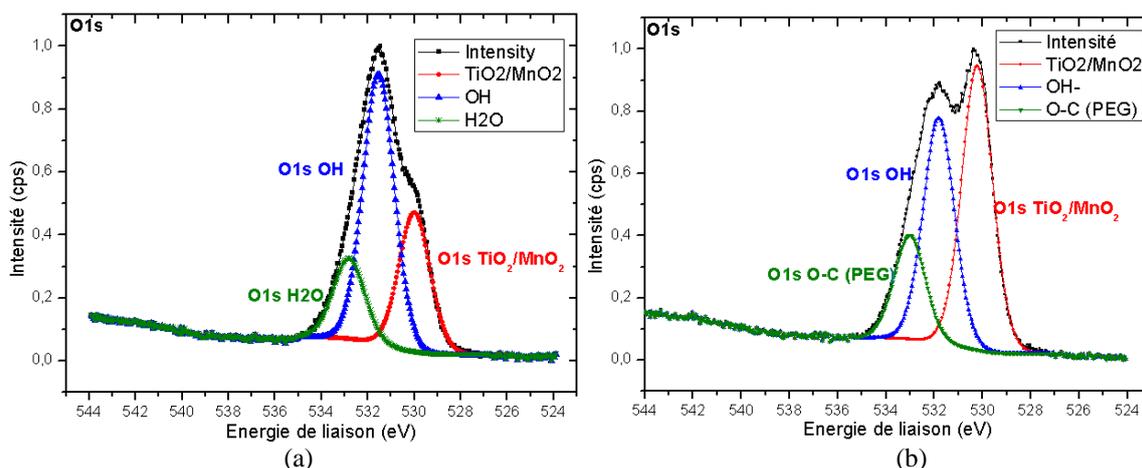


Figure V-10 : Spectres XPS à haute résolution du pic O1s des composites (a) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre.

Les spectres XPS haute résolution des régions spectrales Ti2p et Mn2p ont été également étudiés pour confirmer la composition du composite (Fig. V-11).

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

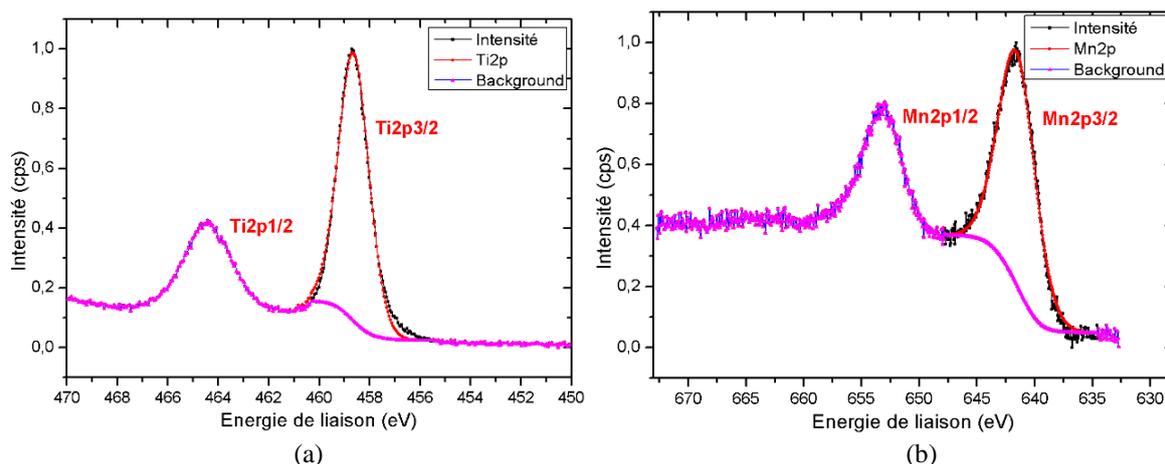


Figure V-11 : Spectres XPS à haute résolution des régions Ti2p (a) et Mn2p (b) du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaboré sur le cuivre.

Les énergies de liaison des pics Ti2p3/2 et Ti2p1/2 sont situés respectivement à 458,6 eV et 464,5 eV (Fig. V-11a). L'énergie Ti2p3/2 est similaire à celle du TiO_2 (458,5–458,7 eV) [11], suggérant la présence de Ti (+IV), lié directement à l'oxygène. De plus, des écarts mineurs dans l'énergie de liaison du niveau Ti2p confirme la présence d'une liaison C-O-Ti entre Ti et PEG_{12000} , suite à l'absence du pic caractéristique C-Ti.

Concernant la région Mn2p, les valeurs des énergies de liaison Mn2p3/2 et Mn2p1/2 ont été repérées à 641,5 eV et 653,2 eV respectivement (Fig. V-11b). La différence d'énergie entre eux est d'environ 11,7 eV, ce qui prouve l'existence de Mn (+IV) dans le réseau du composite.

IV. Comportement électrochimique du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ en milieu 0,5 M NaCl

Les propriétés électrochimiques des deux composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ élaborés sur le cuivre ont été étudiées et comparées en milieu NaCl de concentration 0,5 M moyennant l'enregistrement du potentiel en circuit ouvert au cours du temps et des courbes de polarisation linéaires.

IV.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP})

L'évolution de l'OCP au cours du temps des systèmes Cu, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$, immergés séparément pendant une heure dans une solution NaCl (0,5 M), est représentée sur la figure V-12. Le tableau V-4 rassemble les valeurs d' E_{OCP} (initiale et finale) extrapolées à partir des courbes indiquées sur la figure V-12.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

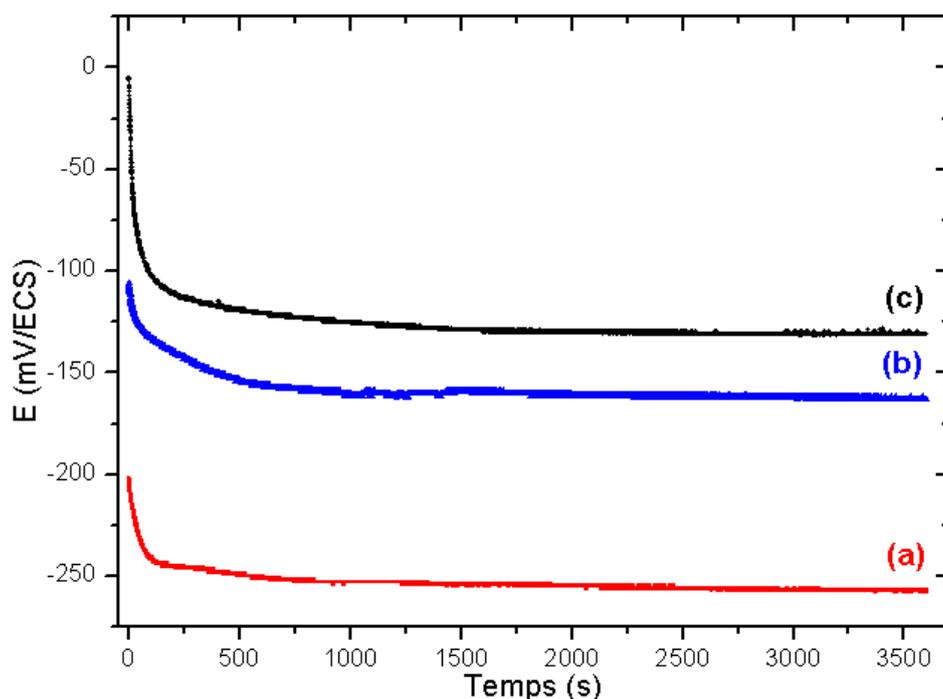


Figure V-12 : Courbes $E_{\text{OCP}} = f(t)$ enregistrées pendant une heure d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M pour les systèmes (a) Cu pur (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$.

Tableau V-4 : Les valeurs d' E_{OCP} (initiale et finale) extrapolées à partir des courbes indiquées sur la figure V-12.

Système	E_{OCP} (initiale) $\pm 1\text{mV/ECS}$	E_{OCP} (finale) $\pm 1\text{mV/ECS}$
Cu pur	-202	-257
$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	-106	-163
$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	-5	-131

L'évolution d' E_{OCP} pour tous les systèmes révèle deux régions au cours d'immersion, à savoir (i) une diminution brusque du potentiel au cours des 5 premières minutes, probablement à cause de la pénétration initiale de la solution dans les pores des composites ou la dissolution anodique du substrat en cuivre monovalent Cu^+ et (ii) une stabilité du potentiel (régime stationnaire), suggérant la formation d'une couche de passivation pour le système Cu pur et l'amélioration de l'homogénéité des composites par réduction des pores pour les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. Cependant, la chute initiale du potentiel observée sur la courbe relative au système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ est plus remarquable. Elle peut être attribuée à une modification de la surface de l'électrode, induite par le processus d'adsorption du PEG [17].

Pour les systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ (Figure V-12b) et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ (Figure V-12c), les potentiels enregistrés tendent vers des valeurs plus positives, en particulier en présence du PEG_{12000} . En outre, une marge élevée du potentiel de 130 mV/ECS a été vérifiée entre les systèmes Cu pur et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$, tandis que cette marge est réduite

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

à 90 mV/ECS en absence du PEG_{12000} (Tableau V-4). Ces résultats vérifient l'effet bénéfique du PEG_{12000} pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ en solution chlorurée. Bien qu'au début de l'immersion, des concentrations élevées en ions Cl^- (0,5 M) favorisent la formation des espèces CuCl dans les pores du composite (Fig. V-3b et d), les molécules PEG_{12000} amènent le potentiel de corrosion du cuivre vers des valeurs plus nobles. Cet annoblissement est lié à une diminution de la réaction anodique (dissolution du cuivre) due à un processus de complexation: les molécules de PEG, adsorbés au cours d'électrodéposition, ont un nombre spécifique de sites de liaison de surface. Leur présence en milieu chloruré favorise la stabilité de leur couche adsorbée. En effet, une interaction chimique a lieu entre le PEG_{12000} adsorbé et les ions Cl^- coordonnés avec les ions Cu^+ , qui à leur tour se lient aux atomes d'oxygène des molécules de PEG [18]. Des complexes intermédiaires stables à base de PEG-Cl-Cu^+ ont été alors adsorbés dans les pores du composite, réduisant considérablement le phénomène de corrosion [10, 19-22].

IV.2. Tracé des courbes de polarisation linéaire

Les courbes de polarisation linéaire des systèmes Cu, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ ont été enregistrées après une heure d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M (Figure V-13).

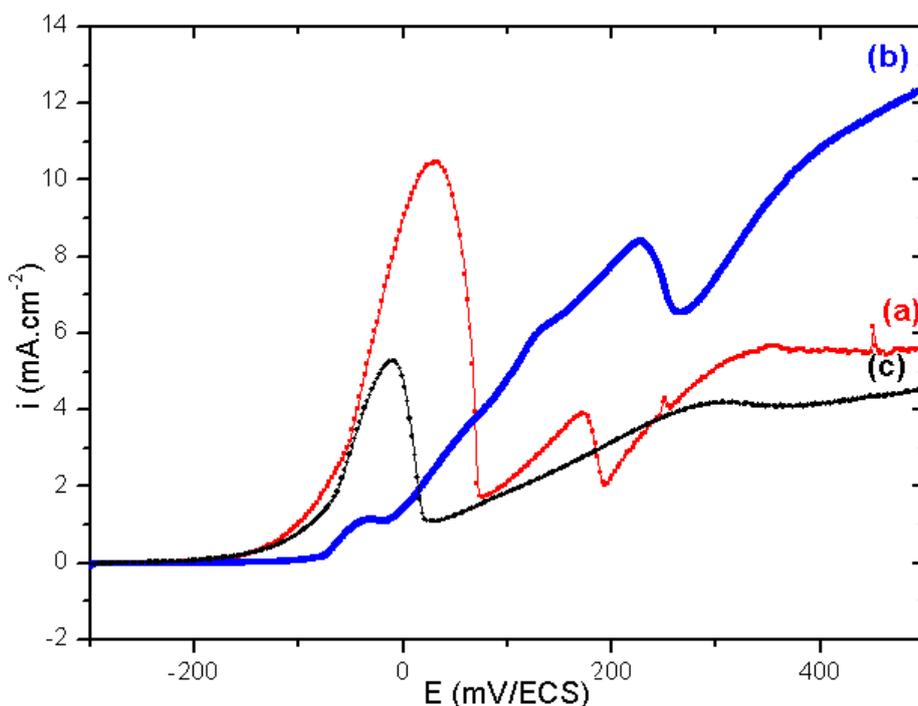
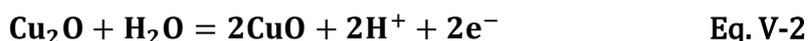
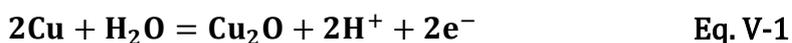


Figure V-13 : Courbes $i = f(E)$ enregistrées dans un milieu NaCl 0,5 M des systèmes (a) Cu pur (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. Balayage linéaire : -300 à 500 mV/ECS et vitesse de balayage $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite TiO(OH)₂/ MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ électrodéposé sur le cuivre

La courbe de polarisation linéaire du système Cu pur dans une solution NaCl (0,5 M) présente deux pics anodiques. Le premier correspond à la cuprite Cu₂O formée à la surface du cuivre à un potentiel relativement faible (Eq. V-1), tandis que le second est lié à la formation de ténorite CuO suite à l'oxydation de la couche de cuprite à des potentiels plus anodiques (Eq. V-2). Ces deux pics caractéristiques sont suivis d'un domaine de transpassivation qui correspond à une piqûre profonde [23].



Les courbes de polarisation des deux composites diffèrent de la courbe typique du système Cu pur :

Pour le système TiO(OH)₂/MnO₂/Cu (Figure V-13b), les deux pics anodiques persistent toujours. Le premier relatif à la formation de Cu₂O est de très faible intensité. Il traduit une diminution du nombre de sites d'adsorption des ions Cl⁻ à la surface du cuivre suite à la déposition du film composite poreux. Alors que le second pic CuO est marqué par une augmentation notable de l'intensité. Il est liée à l'oxydation du chlorure cuivreux CuCl à des potentiels plus positifs pour libérer soit des ions Cu²⁺, soit pour favoriser la formation d'hydroxydes de cuivre Cu(OH)₂ [24]. Comme démontré dans le chapitre précédent, le cuivre réagit dans ce cas en tant qu'antioxydant en empêchant la dégradation du composite même à des potentiels très anodiques.

En opposition, la courbe de polarisation de TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀/Cu (Figure V-13c) présente un seul pic suivi d'une légère vague. Le pic est caractérisé par une densité de courant non négligeable. Il traduit la formation rapide d'un film de CuCl (Eq. V-3) dans les zones poreuses du composite ; alors que la vague de courant, d'intensité négligeable est liée à la formation de complexes intermédiaires. En effet, les molécules du PEG₁₂₀₀₀ adsorbées lors de l'électrodéposition se combinent avec le film non passivant de CuCl pour former des complexes PEG-CuCl [7, 19].



La largeur du pic de composite TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ renseigne sur la présence d'un processus de transport de masse par diffusion d'espèces CuCl. Plus le pic est large plus la vitesse de diffusion est élevée [25].

Pour les systèmes Cu et TiO(OH)₂/MnO₂/Cu, l'oxyde cuivreux CuO (origine du 2nd pic) a été formé suite à l'oxydation de la cuprite Cu₂O (1^{er} pic). Par conséquent, l'absence du 2^{ème} pic anodique pour le composite TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀, prouve que le premier produit formé par oxydation est CuCl de faible solubilité dans l'eau.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Par conséquent, les ions Cl^- ne sont plus considérés comme agressifs mais plutôt des ions stabilisants [19] par formation des complexes PEG-CuCl, qui réagissent comme une barrière contre la corrosion par piqûre du cuivre [26, 27], d'où l'absence du domaine de transpassivation (Fig.V-13c). Par conséquent, l'augmentation subséquente du courant après le seul pic anodique est due à la dissolution des films de CuCl non complexés à des potentiels plus anodiques.

Ainsi, contrairement au système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ (Figure V-13b), c'est la présence du PEG_{12000} qui améliore la résistance à la corrosion du composite en milieu chloruré (Figure V-13c).

Le spectre XPS a été enregistré en fin de polarisation du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$, pour confirmer la présence des complexes PEG-CuCl (Fig. V-14). Tous les éléments du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sont présents à la surface du cuivre même après les tests de corrosion. Nous avons enregistré la présence des zones spectrales correspondant aux orbitales atomiques et aux transitions Auger suivantes : Ti2p1, Ti2p3, Mn2p1, Mn2p3, O1s, C1s, Cu2p1, Cu2p3, Cl2s, Cl2p, Ti LMM, Mn LMM, Cu LMM, C KLL et Cl LMM.

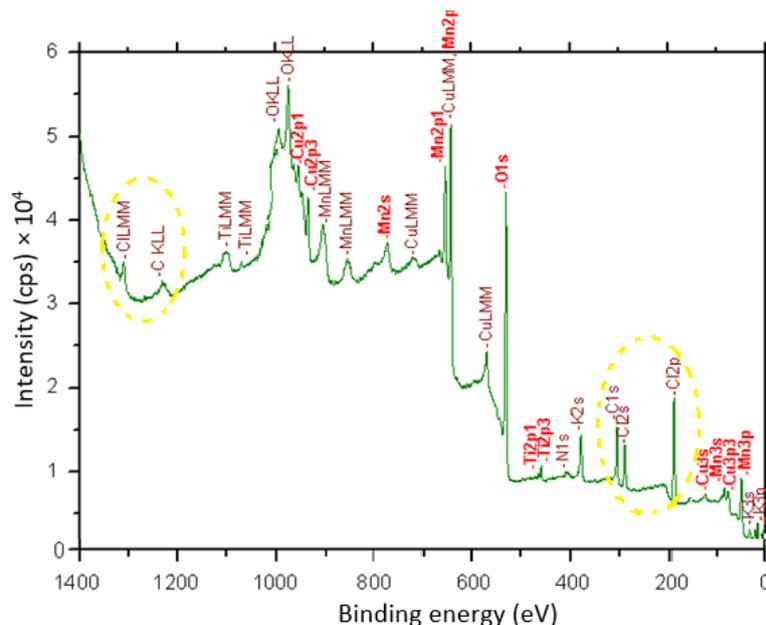


Figure V-14 : Spectre large XPS du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ formé sur le cuivre en fin de polarisation linéaire.

La différence d'énergies de liaison entre les positions Cu2p1 et Cu2p3 est inférieure à 20 eV. De plus, les pics Cu2p3 et Cl2p3 sont aux énergies de liaison de 932,4 eV et 198,1 eV, respectivement. Ces valeurs confirment, selon la base de données XPS [11], la présence de cuivre monovalent Cu^+ sous forme de CuCl [28]. En outre, la comparaison des intensités des pics C1s, Cu2p3 et Cl2p3 suggèrent que ces derniers sont dérivés de complexes intermédiaires PEG-CuCl qui interviennent en limitant la diffusion des ions cuivriques en solution.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

V. Evaluation de la stabilité des films composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$

La stabilité du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ a été évaluée en milieu faiblement chloruré (NaCl 0,05 M), en enregistrant les spectres d'impédance dans le plan de Nyquist au cours du temps, suivi d'une étude de sa morphologie et de sa composition en fin d'immersion par XPS et par analyse MEB-EDS.

Des explications supplémentaires ont été fournies en comparant les diagrammes d'impédance des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ à différents temps d'immersion.

V.1. Evolution des paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique par spectroscopie d'impédance

La figure V-15 représente les diagrammes de Nyquist des trois systèmes enregistrés à différents temps d'immersion dans une solution NaCl faiblement concentrée (0,05 M).

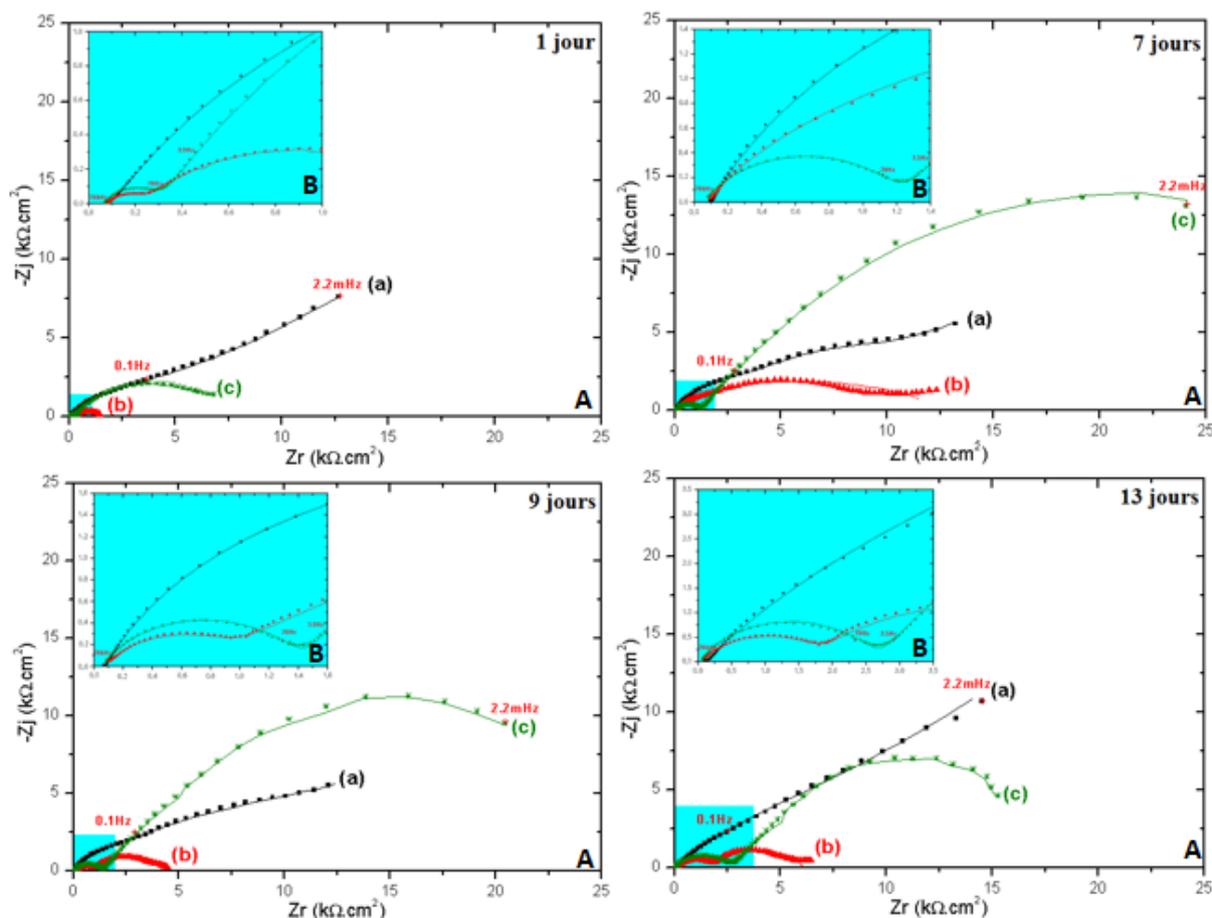


Figure V-15 : Evolution au cours du temps des spectres d'impédance de Nyquist, enregistrés avec les systèmes: (a) Cu pur, (b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et (c) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. Milieu d'immersion: NaCl 0,05 M. Les symboles représentent les diagrammes expérimentaux et la ligne continue représente l'ajustement du modèle de mesure. A : tout le diagramme et B : zoom dans la région des hautes fréquences.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

La modélisation des diagrammes de Nyquist des différents systèmes a été réalisée à l'aide des circuits électriques équivalents (Figure V-16). La superposition des diagrammes expérimentaux aux modèles de mesure, avec une erreur de modélisation inférieure à 3%, montre le bon choix des circuits proposés.

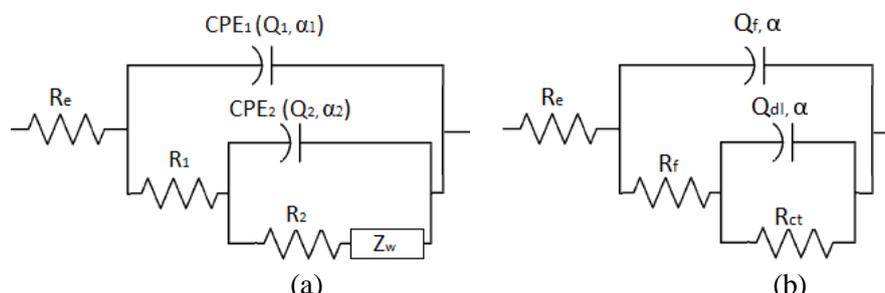


Figure V-16 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance des systèmes (a) Cu pur et (b) des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$. R_e : résistance d'électrolyte; R_f : résistance du film; Q_f, α : élément à phase constante relative au film; α : coefficient de dispersion; R_{ct} : résistance de transfert de charge; Q_{dl}, α : élément à phase constante modélisant la capacité de la double couche et Z_w : diffusion de Warburg.

Les paramètres électrochimiques estimés à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance (Figure V-16) et déduits par méthode graphique [29,30] pour les systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ après 13 jours d'immersion, sont regroupés dans le tableau V-5.

Les circuits de la figure V-16, comprennent en série avec la résistance d'électrolyte R_e , deux constantes du temps. La première, en hautes fréquences, consiste en une capacité non idéale (Q_f, α_f) en parallèle avec la résistance du film R_f , affectée à la formation des couches d'oxydes de Cu_2O et de CuO pour un système de Cu pur (Figure V-15a) ou à la présence des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ à la surface du substrat (Figure V-15b et c). La valeur estimée de la capacité effective C_f^* est de quelques dizaines de nF.cm^{-2} pour le Cu pur alors que, pour les deux composites, elle est beaucoup plus élevée, exprimée en $\mu\text{F.cm}^{-2}$ (tableau V-5).

La double couche électrique correspond à la région de l'interface métal / solution contenant une séparation de charge et dont la neutralité électrique est assurée. L'effet de charge à l'interface provoque alors l'apparition d'un courant capacitif, représenté par la capacité double couche à l'origine de la seconde constante de temps basse fréquence (C_{dl}^*, R_{ct}). C_{dl} représente la capacité effective de la double couche et R_{ct} est la résistance de transfert de charge à travers les pores du film.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

La valeur de la capacité interfaciale C_{dl}^* est de l'ordre de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le cuivre pur (Tableau V-5), ce qui révèle que seule une infime partie de la surface du cuivre est impliquée dans les réactions électrochimiques. En fait, le film de passivation formé recouvre presque la surface du substrat avec la présence de quelques pores. Cela justifie le simple discernement des deux boucles capacitives liées aux processus de formation de film et de transfert de charge.

Alors que pour l'interface composite-électrolyte, la double couche est différente de celle de l'interface métal-solution. Le transfert d'anions agressifs à travers les films $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ se fait jusqu'à l'interface métal-composite. Une capacité de double couche, de l'ordre de $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (tableau V-5), indique qu'une grande partie de la surface du substrat est en contact avec l'électrolyte. Ceci est en bon accord avec les micrographies MEB, qui révèlent certaines zones non recouvertes. C_{dl}^* donne des informations sur la rugosité et l'hétérogénéité des composites à la surface [31,32] et en particulier sur l'apparition d'un processus d'adsorption [33,34] impliquant certaines espèces de l'électrolyte (des ions Cl^- pour $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et CuCl pour $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$).

En général, les valeurs des coefficients α_f et α_{dl} varient entre 0,7 et 0,9 pour de nombreux systèmes d'électrodes dans le domaine fréquentiel étudié. Cependant, elles peuvent différer légèrement et diminuer à des fréquences plus élevées, comme dans notre cas. En effet, pour chaque système, une augmentation de la résistance des films poreux R_f lors de l'immersion s'accompagne d'une diminution de la capacité effective du film C_f^* (valeurs non présentées). Cette évolution reflète l'épaississement de la couche de surface pendant 13 jours d'immersion. Il convient de noter que le paramètre α dépend également de ce temps d'exposition.

En corrélant la variation de C_f^* avec celle du paramètre α_f , il est possible de prévoir l'évolution de la structure chimique du matériau. En effet, une faible capacité C_f^* et un coefficient α proche de 0,7-0,8 sont caractéristiques d'un comportement passif.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

Tableau V-5 : Paramètres électrochimiques calculés à partir des spectres d'impédance électrochimique des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ après 13 jours d'immersion dans une solution NaCl (0,05M).

* Valeurs obtenues par méthode graphique

Paramètres électrochimiques	Cu pur	$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$
$R_e \pm 5$ ($\Omega.\text{cm}^2$)	57 86*	57 106*	39 70*
$Q_f^* \pm 0.1$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{s}^\alpha$)	-	$1,1 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-6}$
$\alpha_f \pm 0.01$	-	0,65 0,51*	0,70 0,61*
$C_f \pm 0.1$ ($\text{F}.\text{cm}^2$)	$37,1 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^{-6}$ *	$0,2 \times 10^{-6}$ *
$R_f \pm 5$ ($\Omega.\text{cm}^2$)	70	1799	2657
$Q_{dl}^* \pm 0.1$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{s}^\alpha$)	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$
$\alpha_{dl} \pm 0.01$	0,61 0,42*	0,59 0,40*	0,70 0,55*
$C_{dl}^* \pm 0.1$ ($\text{F}.\text{cm}^2$)	$438,5 \times 10^{-6}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
$R_{ct} \pm 1$ ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	12,9	4,3	22,7
$W \pm 0,1$ $\times 10^{-6}(\text{S}.\text{s}^{0,5}.\text{cm}^{-2})$	210,2	-	-

Un bon accord des spectres expérimentaux et ajustés (Fig. V-15) prouve que l'impédance peut être correctement représentée avec des circuits impliquant des éléments CPE. Cependant, la comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des différents paramètres électrochimiques révèle certaines différences (Tableau V-6):

- La résistance de l'électrolyte, qui présente la limite en hautes fréquences du module d'impédance, possède une valeur calculée plus élevée que celle obtenue théoriquement. En effet, le milieu d'immersion est relativement dilué (0,05 M NaCl). Ainsi, un artefact de mesure peut se produire à des fréquences élevées. Généralement, plus le milieu est dilué, plus cet artefact de mesure est marqué, en raison de l'utilisation de l'électrode de référence. La modélisation théorique offre des corrections à cette chute ohmique. Par conséquent, les valeurs de R_e (théoriques) sont relativement faibles comparées à celles obtenues par méthode graphique.
- La limite de mesure de l'impédance étant fixée à 2 mHz, la boucle basse fréquence $R_{ct} // C_{dl}^*$ est obtenue avec une extrapolation importante, alors que les valeurs obtenues par

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

modélisation sont relativement fiables. Cela signifie que la mesure de l'impédance basse fréquence n'est pas effectuée avec une précision suffisante ou que les éléments résistifs et capacitifs de l'impédance dépendent de la fréquence. D'où l'augmentation de la capacité effective Q_{dl}^* calculée par méthode graphique par rapport à celle théorique (Valeurs non présentées).

- La valeur du paramètre α est extraite graphiquement en mesurant la pente de la courbe de Nyquist dans le domaine de fréquence associé au comportement du CPE. Sa diminution observée surtout aux basses fréquences est liée à la déformation des demi-cercles en raison de la dépendance en fréquence des parties résistives ou capacitives de l'impédance.

Afin d'évaluer l'efficacité de protection, la résistance de polarisation R_p a été calculée selon la relation $R_p = R_e + R_f + R_{ct}$. Elle peut également être estimée à partir des diagrammes de Bode en tant que module de l'impédance totale à la limite des basses fréquences $|Z|_{2\text{mHz}}$.

La figure V-17 rassemble les histogrammes relatifs à l'évolution de R_p des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ pendant l'immersion dans une solution NaCl (0,05 M).

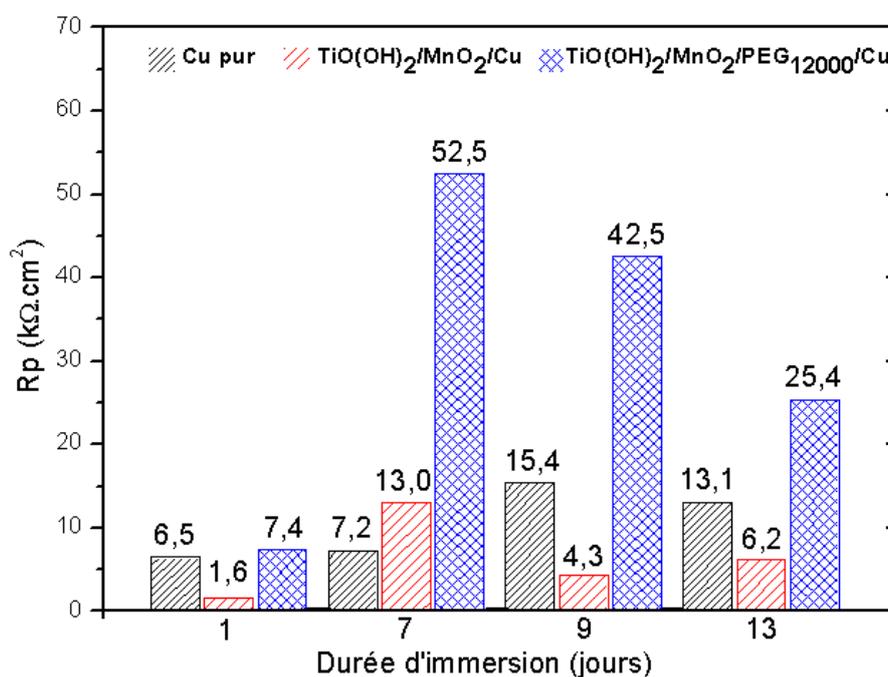


Figure V-17 : Comparaison de la résistance de polarisation R_p des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$, déduite à partir des spectres d'impédance enregistrés en milieu 0,05 M NaCl.

Les valeurs des résistances de polarisation R_p , enregistrées en cours d'immersion, sont nettement plus élevées avec le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$, reflétant une meilleure efficacité de protection contre la corrosion. R_p atteint une valeur maximale de $52 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ après

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

une semaine d'immersion. Néanmoins, cette efficacité semble limitée dans le temps car elle commence à diminuer légèrement à partir de 9 jours d'immersion. En parallèle, la force ionique et la résistance de dissolution R_{tc} du système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ augmentent avec le temps, avec une diminution de la capacité de la double couche (valeurs non présentées). Par conséquent, le courant de corrosion diminue et le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ devient plus résistant. Nous suggérons que, sa bonne stabilité dans une solution NaCl 0,05 M peut être résumée en deux étapes; oxydation du cuivre dans les pores du composite en ions monovalents Cu^+ , suivie de la diffusion de CuCl à l'interface composite/solution, qui se combine avec le PEG_{12000} déjà adsorbé lors de l'électrodéposition pour former des complexes adsorbés PEG-CuCl . Leur présence à la surface du substrat renforce la stabilité du composite, de sorte que la vitesse de diffusion des ions Cl^- dans les pores du composite est décélérée et que les transferts ionique et de charge sont également réduits. Néanmoins, cette efficacité semble limitée dans le temps car, la résistance R_p , commence à diminuer légèrement à partir de 9 jours d'immersion.

V.2. Analyse du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après vieillissement par les techniques XPS, MEB et EDS

Des observations visuelles des conditions de surface des systèmes Cu pur, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}/\text{Cu}$ ont été effectuées à des fins d'évaluation qualitative, après 13 jours d'immersion. Une couche verdâtre épaisse de produits de corrosion s'est développée sur la surface du Cu pur. Pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, la surface est partiellement recouverte, particulièrement aux bords de l'échantillon, alors qu'en présence du PEG_{12000} , le film composite est plutôt persistant et recouvre toute la surface du métal. Ces observations sont en bon accord avec les études de SIE qui confirment que, le film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ présente la meilleure stabilité en milieu faiblement chloruré (0,05 M NaCl), avec des valeurs de R_p les plus élevées.

L'état de surface du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après 13 jours d'immersion, a été également analysé par les techniques XPS et MEB/EDS.

La technique XPS, indique que, la déconvolution du pic $\text{C}1s$ relatif au film $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$, (Fig.V-18), renferme 4 contributions: les liaisons C-C ou C-H à 284,8 eV, le pic C-O caractéristique du PEG_{12000} à 286,5 eV et la cétone C=O et l'ester O-C=O à 288,4 et 290,5 eV respectivement.

Par comparaison à la figure V-9, la teneur en C-O , caractéristique du couplage $\text{PEG}_{12000}/\text{composite}$, diminue à mesure que le temps de vieillissement augmente (Fig. V-18). Après saturation de la surface de composite par les complexes PEG-CuCl adsorbés, le PEG vieilli se décompose en esters et cétones (rupture de faibles liaisons, émission de petites

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

molécules) au détriment de la liaison C-O [35]. L'ajustement correct du signal expérimental nécessite l'ajout d'une contribution d'ester de faible intensité.

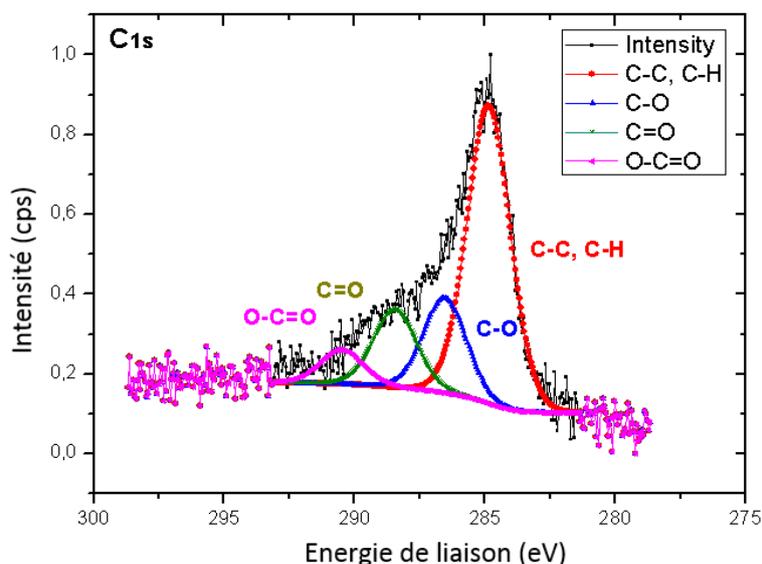


Figure V-18 : Spectre XPS à haute résolution du pic C1s du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après 13 jours d'immersion dans une solution NaCl (0,05 M).

Les spectres XPS de $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ avant et après vieillissement ont été analysés, afin de confirmer la présence des complexes PEG-CuCl à la fin d'immersion (figure V-19).

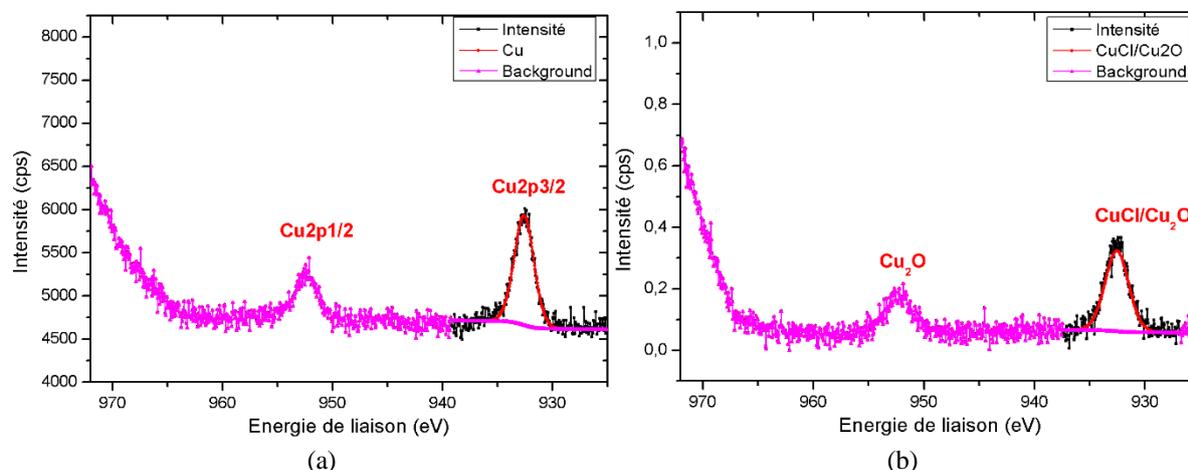


Figure V-19 : Spectres XPS à haute résolution de la région $\text{Cu}2p$ du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$: (a) avant vieillissement et (b) après vieillissement.

L'absence de pics satellites dans les deux spectres exclut la présence des ions bivalents Cu^{2+} . Après la déposition du composite, le cuivre reste à l'état métallique. En effet, les valeurs des énergies de liaison $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ sont respectivement 932,6 eV et 952 eV, ce qui est en bon accord avec la littérature. Alors qu'après 13 jours d'immersion en milieu chloruré, le cuivre se trouve plutôt à l'état monovalent. En effet, $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ sont situés à 932,4 eV et 952,3 eV, suggérant la présence d'espèces CuCl dérivées des complexes PEG-CuCl. Cependant,

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

il est difficile de distinguer les énergies de liaison de Cu_2O et de CuCl . Mais en se basant sur les résultats de déconvolution du spectre C1s du composite après vieillissement (Fig.V-18), CuCl est présent et reste lié aux molécules du PEG_{12000} via ses sites de liaison.

La figure V-20, présente des micrographies MEB relatifs au composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$. Nous notons, la présence de cristaux agglomérés à face lisse et triangulaire, développés à la surface du film. Ils sont apparentés au « nantokite » CuCl du complexe PEG-CuCl et de la cuprite Cu_2O [36-38]. L'analyse de surface par EDS confirme ce résultat et montre que, ces cristaux sont formés de 30% Cu, 15% Cl et 50% O (Figure V-21). Quelle que soit la forme des particules, leur taille est d'environ 2 μm . Ces résultats révèlent clairement que, le complexe PEG-CuCl agit en colmatant les pores présents à la surface et assure le pouvoir protecteur du film composite contre sa dégradation en milieu chloruré.

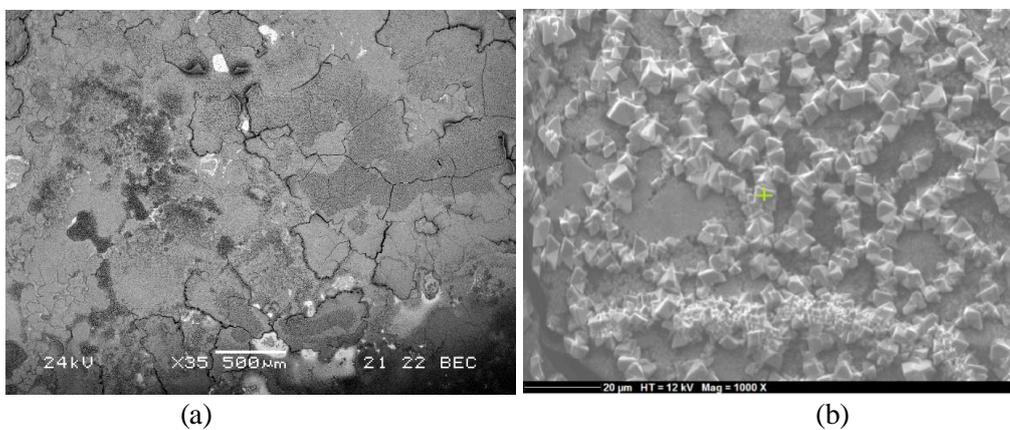


Figure V-20 : Micrographies MEB du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ développé sur le cuivre après 13 jours. (a) Grossissement : 35 x, tension : 24 kV (b) Grossissement : 1000 x, tension : 12 kV.

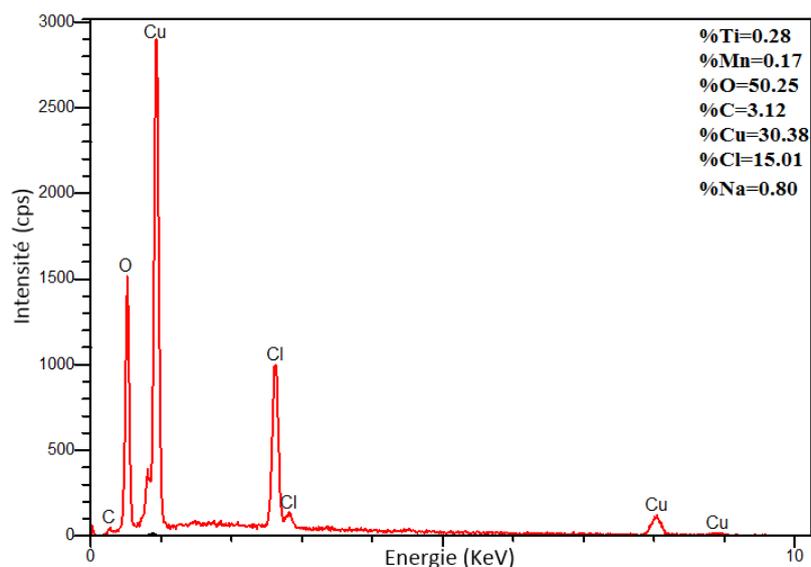


Figure V-21 : Spectre EDS des cristaux agglomérés développés sur le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après 13 jours de vieillissement dans une solution NaCl (0,05 M).

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

VI. Conclusion

Le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ a été élaboré sur le cuivre en présence de 1% w/v du PEG_{12000} , selon un processus de déposition bi-séquentiel afin d'améliorer les caractéristiques de surface et le comportement à la corrosion du substrat métallique.

Les images au MEB ont révélé l'effet du PEG_{12000} sur la modification de la morphologie de surface. Le composite en présence de PEG_{12000} présente une structure multicouche poreuse différente de celle nodulaire obtenue en son absence. L'analyse AFM détecte l'adsorption du PEG_{12000} sur le substrat en cuivre sous forme de particules sphériques de dimension nanométrique. Les résultats EDS et XPS relatifs au film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ sont en bon accord avec les analyses MEB et AFM. En effet, le carbone a été détecté dans les différentes zones sélectionnées, en particulier dans les sous-couches du film composite reflétant ainsi une bonne dispersion des particules du PEG_{12000} sur le cuivre. De plus, la déconvolution des signaux C1s et O1s prouve la présence de la liaison C-O caractéristique des molécules du PEG_{12000} .

Comme démontré par la mesure d' E_{OCP} et les courbes de polarisation linéaire, le système $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ présente les meilleures propriétés de résistance à la corrosion grâce à la formation de complexes PEG-CuCl de type barrière, empêchant la corrosion par piqûre du cuivre, même dans une solution concentrée en NaCl. Le comportement à la corrosion se résume en deux étapes : oxydation du cuivre dans les pores des films composites en chlorure de cuivre CuCl, suivie de la formation de complexes PEG-CuCl entre le PEG_{12000} adsorbé et le CuCl présent en solution.

La stabilité du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ a été étudiée par vieillissement, dans une solution NaCl de faible concentration 0,05 M, moyennant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) complétée par des techniques d'analyse de surface (XPS, MEB-EDS).

La résistance de polarisation R_p du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ augmente avec le temps de vieillissement et présente des valeurs plus élevées par rapport aux autres systèmes, ce qui révèle une amélioration des propriétés de barrière par formation de complexes PEG-CuCl, qui minimisent les deux types de transfert ionique et de charge. La déconvolution du pic C1s du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ en fin de vieillissement prouve la présence de PEG_{12000} adsorbé, reflétant sa bonne stabilité assurée par les ions Cl^- qui agissent comme des ponts reliant Cu^+ et PEG_{12000} au composite de surface. En raison de la formation de PEG-CuCl,

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ électrodéposé sur le cuivre

le volume des pores a diminué, comme indiqué dans la micrographie MEB du film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ après vieillissement. Les espèces de colmatage déterminées par EDS sont essentiellement la nantokite CuCl provenant des complexes PEG-CuCl et la cuprite Cu_2O .

VII. Références bibliographique du chapitre V

- [1] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh and H. Jahani, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 3848–3854.
- [2] C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng and Y. Wang, *Journal of colloid and interface science*, 2005, 288, 444–448.
- [3] H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 242, 61–69.
- [4] Nina Balès, Monographie de l'Université de Québec (2014).
- [5] K. Wikiel and J. Osteryoung, *Journal of applied electrochemistry*, 1992, 22, 506–511.
- [6] E. Rudnik, M. Wojnicki and G. Włoch, *Surface and Coatings Technology*, 2012, 207, 375–388.
- [7] Jc. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega and G. Trejo, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3686–3696.
- [8] J. J. Kelly and A. C. West, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145, 3472–3476.
- [9] Y. Jin, M. Sun, D. Mu, X. Ren, Q. Wang and L. Wen, *Electrochimica Acta*, 2012, 78, 459–465.
- [10] Y. Jin, K. Kondo, Y. Suzuki, T. Matsumoto and D. P. Barkey, *Electrochemical and solid-state letters*, 2005, 8, C6–C8.
- [11] XPS, AES, UPS and ESCA, laSurface.com, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, (accessed June 18, 2019).
- [12] J. Landoulsi, M. J. Genet, S. Fleith, Y. Touré, I. Liascukiene, C. Méthivier and P. G. Rouxhet, *Applied Surface Science*, 2016, 383, 71–83.
- [13] A. Blacha-Grzechnik, K. Piwowar, T. Zdyb and M. Krzywiecki, *Applied Surface Science*, 2018, 457, 221–228.
- [14] A. G. Shard and S. J. Spencer, *Surf Interface Anal*, 2019, 51, 618–626.
- [15] L. Dai and D. Xu, *Tetrahedron Letters*, 2019, 60, 1005–1010.
- [16] Q. Sun, Y. Luo, P. Xiang, X. Yang and M. Shen, *Forensic Science International*, 2017, 277, 1–9.
- [17] S. M. El-Raghy and A. A. Abo-Salama, *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126, 171–176.
- [18] K. R. Hebert, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152, C283–C287.
- [19] Y. Gründer, J. Stettner and O. M. Magnussen, *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166, D3049–D3057.
- [20] H. Lee, S.-T. Tsai, P.-H. Wu, W.-P. Dow and C.-M. Chen, *Materials Characterization*, 2019, 147, 57–63.
- [21] Q. S. Zhu, X. Zhang, C. Z. Liu and H. Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166, D3006–D3012.
- [22] R. Mroczka, R. Łopucki and G. Żukociński, *Applied Surface Science*, 2019, 463, 412–426.

CHAPITRE V : Effet du polyéthylène glycol sur la morphologie et le comportement à la corrosion du film composite TiO(OH)₂/ MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ électrodéposé sur le cuivre

- [23] A. Boulares, L. Dhoubi, P. Berçot and E. M. Rezrazi, *Chemistry Africa*, 2018, 1, 127–144.
- [24] G. Kear, B. D. Barker, K. R. Stokes and F. C. Walsh, *Electrochimica acta*, 2007, 52, 1889–1898.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd ed., 2001.
- [26] T. Chang, C. Leygraf, I. O. Wallinder and Y. Jin, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166, D10–D20.
- [27] S.-J. Song, S.-R. Choi and J.-G. Kim, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 832, 75–86.
- [28] M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, 2017, 49, 1325–1334.
- [29] M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, B129.
- [30] M. E. Orazem, *ECS Transactions*, 2013, 50, 247–260.
- [31] W. Li, Q. He, S. Zhang, C. Pei and B. Hou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38, 289–295.
- [32] L. I. Daikhin, A. A. Kornyshev and M. Urbakh, *The Journal of chemical physics*, 1998, 108, 1715–1723.
- [33] T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochimica acta*, 2001, 46, 3063–3071.
- [34] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, Y. Ramli, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, E. M. Essassi and H. Oudda, *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7, 8958–80973.
- [35] A. Ciccola, M. Guiso, F. Domenici, F. Sciubba and A. Bianco, *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 140, 74–83.
- [36] L. Wang, G. Liu and D. Xue, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 6277–6283.
- [37] A. P. Nicholson, D. R. Hemenway, W. S. Sampath and K. L. Barth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, 35, 041511.
- [38] Y. Zhong, Y. Li, S. Li, S. Feng and Y. Zhang, *Rsc Advances*, 2014, 4, 40638–40642.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

I. Introduction.....	153
II. Élaboration électrochimique du composite aérogel/oxyde: $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$	153
II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales.....	153
II.2. Mécanisme d'électrodéposition.....	154
II.2.1. Préparation de la matrice d'aérogel à base d'oxyhydroxyde de titane sur le cuivre : $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$	154
II.2.2. Dépôt de MnO_2 dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	155
III. Etude des propriétés physico-chimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$	155
III.1. Morphologie.....	155
III.1.1. Observation métallographique	155
III.1.2. Observation par MEB	156
III.2. Profil de dispersion des éléments.....	158
III.3. Composition chimique.....	159
III.4. Analyse par XPS.....	160
IV. Comportement à la corrosion.....	162
IV.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert.....	162
IV.2. Courbes de polarisation linéaire.....	164
IV.3. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique.....	165
V. Conclusion.....	168
VI. Références bibliographiques du chapitre VI.....	169

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

I. Introduction

Dans le but d'améliorer les caractéristiques de surface et les performances anticorrosives du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, déposé sur le substrat en cuivre pur, nous avons changé la solution aqueuse (SA) d'électrodéposition du revêtement de cœur $\text{TiO}(\text{OH})_2$, par une solution mixte (SM) hydro-alcoolique.

En effet, selon la littérature (parag. VII-2, chapitre I), le changement de solvant est un moyen simple et efficace pour améliorer les propriétés de surface de dépôt (fissuration, hétérogénéité, défauts de structure, etc.) qui sont affectées par le problème de dégagement d'hydrogène généré lors de l'électrodéposition. Comme indiqué dans le diagramme de Pourbaix du titane en milieu aqueux (Fig. I-13), les potentiels de réduction des espèces de Ti sont plus négatifs que celui de H_2O . Ainsi, lors d'un balayage négatif en potentiel, la réduction de l'eau en dihydrogène H_2 prédomine. Ceci affecte fortement l'efficacité de déposition des espèces de Ti. En revanche, ce problème ne se pose pas lors de l'électrodéposition de l'oxyde de manganèse (Fig. I-15). Quant au choix d'alcool, comme co-solvant de l'eau, il est lié à plusieurs facteurs, particulièrement, la réduction de la constante diélectrique du milieu et donc la diminution de la solubilité des oxydes. Ceci permet de mieux contrôler les propriétés physicochimiques des dépôts (composition, épaisseur, homogénéité,..) et par conséquent d'améliorer leurs propriétés électrochimiques.

Le revêtement $\text{TiO}(\text{OH})_2$ élaboré dans le solvant mixte alcool/eau est abrégé par $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$. Il est considéré comme un aérogel. Son dopage par l'oxyde de manganèse a été réalisé en milieu purement aqueux. Le composite final aérogel/oxyde, formé est noté $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$. Ses propriétés physico-chimiques et électrochimiques seront étudiées et comparées à celles du film $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, élaboré sur le cuivre pur à partir du solvant H_2O . L'étude a pour but également d'élucider le mécanisme de formation du composite aérogel/oxyde et d'étudier l'effet de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ sur les propriétés du film oxyde $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$.

II. Élaboration électrochimique du composite aérogel/oxyde: $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$

II.1. Présentation des conditions expérimentales optimales

Avant déposition de l'oxyde MnO_2 , l'état initial de l'électrode de cuivre a été modifié par un aérogel d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$, déposé à partir d'un mélange hydro-alcoolique eau / éthanol.

L'éthanol est un solvant polyvalent, non toxique et surtout miscible à l'eau dans toutes les proportions, ce qui justifie son choix comme co-solvant de l'eau.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

Le matériau ainsi obtenu $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$ sera considéré comme une matrice modifiée pour le dépôt ultérieur d'oxyde de manganèse $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ à partir d'un bain purement aqueux. Les solutions ont été préparées immédiatement avant chaque expérience. Elles ont été agitées continuellement dans un milieu aéré pour obtenir une solubilité maximale. Les conditions expérimentales utilisées pour la déposition de $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ sur une électrode modifiée $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$ sont présentées dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Conditions utilisées pour l'élaboration de l'électrode modifiée $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$

Système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$	Condition de dopage du film $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$
TiOSO_4 0,02 M H_2O_2 0,03 M H_2SO_4 0,05 M KNO_3 0,1 M pH 1,2 $\theta = 25^\circ\text{C}$, agitation Potentiel imposé – 1852 mV/ESS Temps de déposition 60 min Solvant mixte $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (rapport optimisé 1:3 v/v)	KMnO_4 20 mM pH 6,9 $\theta = 25^\circ\text{C}$, agitation Densité de courant imposé $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ Temps de déposition 60 min Solvant aqueux

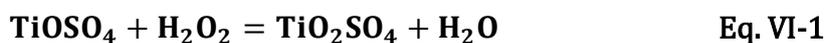
II.2. Mécanisme d'électrodéposition

II.2.1. Préparation de la matrice d'aérogel à base d'oxyhydroxyde de titane sur le cuivre : $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$

Cette étape préliminaire vise à modifier l'état initial de l'électrode de travail en cuivre pur d'une surface lisse et polie à une autre rugueuse et grossière, en établissant un réseau monodispersé amorphe et poreux d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$, capable de faciliter l'accrochage et la fixation de l'oxyde MnO_2 .

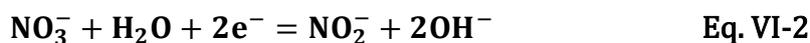
La méthode d'élaboration de la matrice $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ à partir d'un solvant eau / éthanol est la même que celle rapportée dans les chapitres précédents, à savoir l'électrodéposition cathodique par augmentation locale du pH près du substrat en cuivre. L'utilisation d'éthanol en tant que co-solvant organique de l'eau assure la mono-dispersion des particules présentes dans le bain de dépôt et diminue donc leur tendance à former des paires d'ions [1, 2].

Comme démontré précédemment, l'oxysulfate de titane TiOSO_4 réagit tout d'abord avec les molécules de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 pour former un complexe peroxy-titanium TiO_2SO_4 de couleur orange (Eq. VI-1).



CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

La réduction ultérieure des ions nitrates NO_3^- près de l'électrode de cuivre (Eq. VI-2) conduit à la formation d'un film blanc hydraté d'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (Eq. VI-3).



Cependant, comparé au solvant aqueux, le processus de déposition en milieu hydro-alcoolique eau / éthanol implique au lieu du complexe TiO_2SO_4 , un autre composé intermédiaire à base des groupements hydro-peroxo de même couleur orange. En fait, la réaction entre TiOSO_4 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ conduit en présence de H_2O_2 à la formation instantanée du complexe aquo-hydroxo de titane $[\text{TiO}_2(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)]$ [3, 4] (Eq. VI-4).

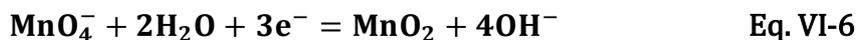


La réaction subséquente entre les ions OH^- (Eq. VI-2) et le complexe $\text{TiO}_2(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ génère l'aérogel poreux et hydraté $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ (Eq. VI-5).



II.2.2. Dépôt de MnO_2 dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$

La déposition de l'oxyde MnO_2 dans la structure poreuse d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ a été réalisée par réduction directe des ions permanganates MnO_4^- en milieu aqueux (Eq. VI-6).



Une faible quantité d'éthanol peut être piégée dans le système poreux d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2$ lors de sa formation. Compte tenu des valeurs de potentiel standard E_1° (acétaldéhyde/éthanol) = 0,19V/ENH et E_2° ($\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$) = 1,94V/ENH, une réaction spontanée entre l'oxydant KMnO_4 et le réducteur $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ peut se produire suite à l'immersion de l'aérogel dans le bain permanganaté et conduit également à la formation de l'oxyde MnO_2 [5] (Eq. VI-7).



III. Etude des propriétés physico-chimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les propriétés physico-chimiques du composite aérogel /oxyde $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$. Le film de référence pour l'étude métallographique est uniquement l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ alors que pour le reste des techniques d'analyse de surface, le film de référence retenu est plutôt l'oxyde MnO_2 , déposé sur le cuivre en milieu aqueux.

III.1. Morphologie

III.1.1. Observation métallographique

La figure VI-1 présente les observations métallographiques de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ et du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, déposés séparément sur le cuivre.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

L'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ présente une structure dendritique composée de chaînes de géométrie fractale hyperporeuses, constituant ainsi un bon système d'accrochage pour l'oxyde MnO_2 . Les pores créés entre les chaînes constituent des chemins préférentiels pour l'incorporation de l'oxyde (Fig. VI-1a). D'où une structure moins poreuse du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ (Fig. VI-1b).

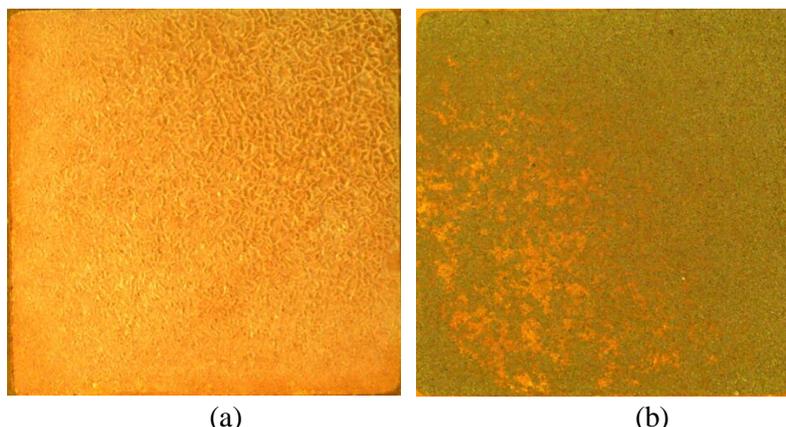


Figure VI-1 : Observations métallographiques de la surface du cuivre modifiée par : (a) l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ et (b) le composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$.

III.1.2. Observation par MEB

Des observations au MEB ont été effectuées pour mettre en évidence l'effet de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ sur les caractéristiques microstructurales de l'oxyde MnO_2 . La morphologie de surface du film $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ a été observée et comparée à celles de l'oxyhydroxyde de titane $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ et de l'oxyde $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, formés directement et séparément sur le cuivre (Fig. VI-2).

L'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ présente une structure 3D poreuse de feuilles interconnectées d'épaisseur non uniforme avec une taille de pores entre 5-10 μm (Fig. VI-2a et b). Alors que le film $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ présente une structure uniforme mais hautement poreuse, constituée de microsphères denses de taille inférieure à 1 μm (Fig. VI-2g). La porosité du film, créée à la surface du cuivre est due à l'agglomération de microsphères uniformes avec une taille de pores typique de 10 μm environ (Fig. VI-2c et e).

Lorsque MnO_2 est introduit dans le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$, il contribue à la formation d'un composite de structure en microtubules hétérogènes, piégées dans un film homogène séparé par des rainures (Fig. VI-2d et f). Avec un grossissement plus élevé (Fig. VI-2h), l'oxyde de dopage MnO_2 révèle une structure hiérarchique uniforme, composée de fines aiguilles 1D de diamètre nanométrique et de longueur micrométrique.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

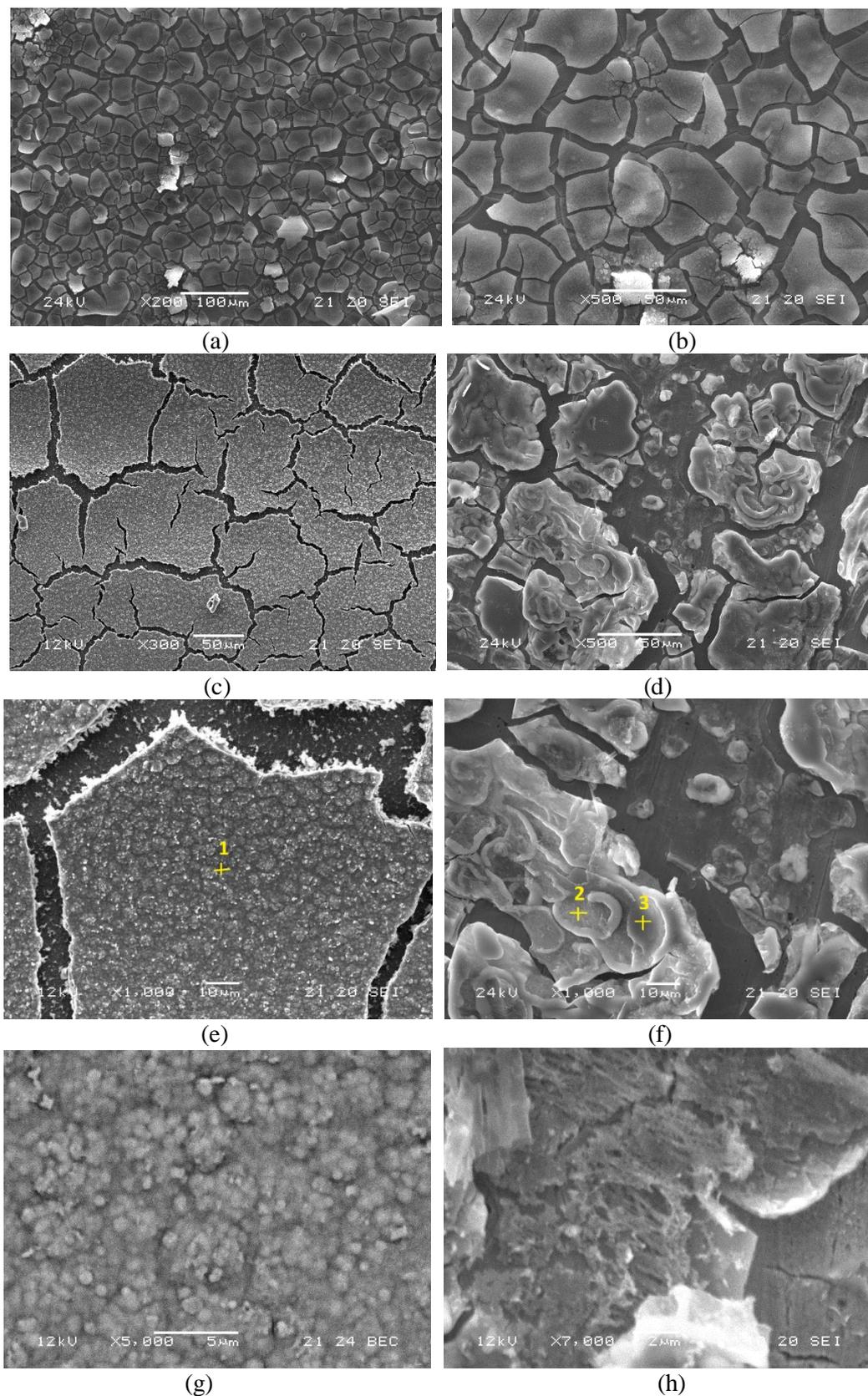


Figure VI-2 : Images MEB des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{Cu}$ (a, b), $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (c, e, g) et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (d, f, h) à différents grossissements.

III.2. Profil de dispersion des éléments

Les résultats de l'analyse du profil de dispersion des éléments par SDL du système de référence $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ sont illustrés à la figure VI-3.

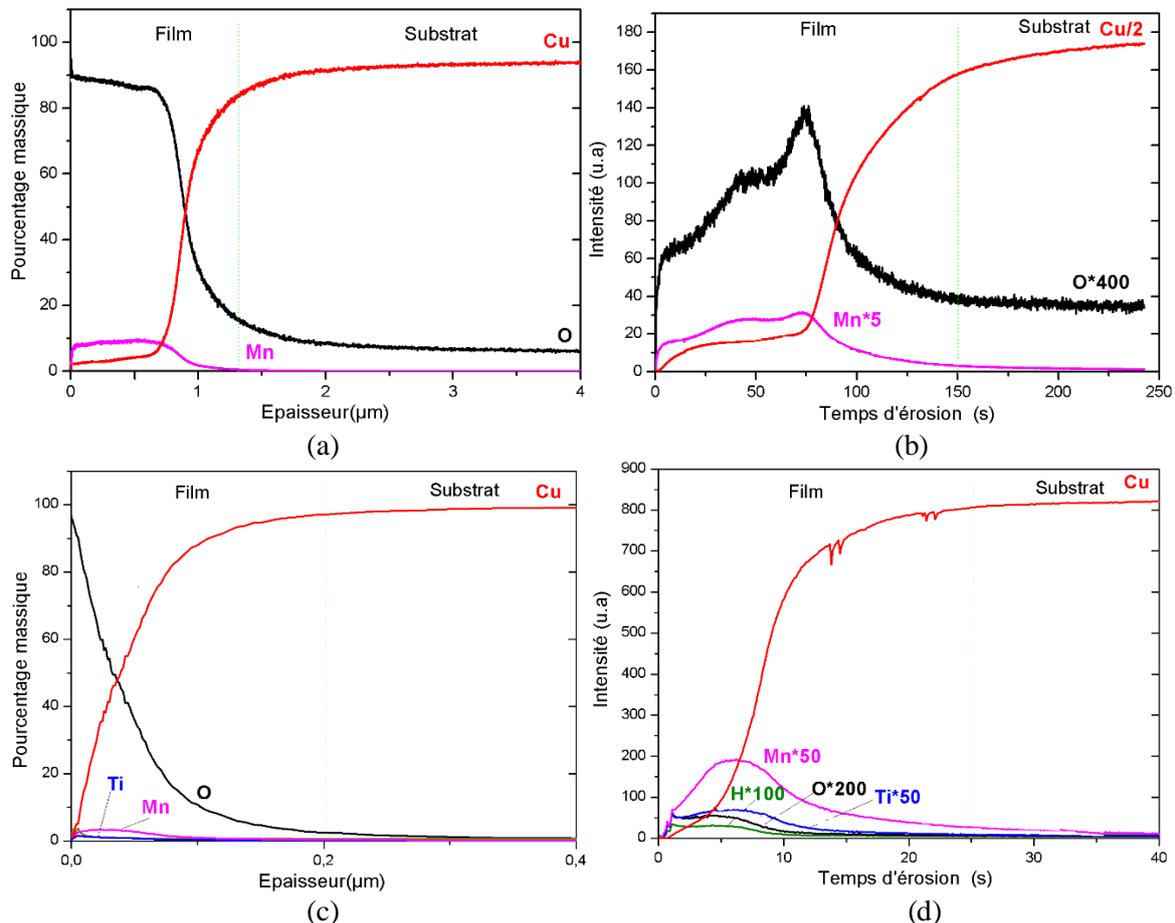


Figure VI-3 : Profils de dispersion des éléments par SDL des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (a, b) et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (c, d).

Il est important de mentionner qu'une comparaison quantitative directe des résultats SDL pour le composite n'est pas simple due à sa morphologie tridimensionnelle complexe.

Dans le cas du système $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (Fig. VI-3a et b), les éléments Mn et O présentent les mêmes profils de dispersion, confirmant ainsi la formation de l'oxyde MnO_2 à la surface du substrat. Alors que, pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, l'analyse détecte la présence des éléments relatifs au composite à savoir Ti, Mn, O, H et également au substrat Cu. Le signal décroissant de l'oxygène et celui croissant du cuivre au cours du temps d'analyse permet de détecter l'interface oxyde/substrat. Elle se situe à environ 20 s d'analyse pour le composite par rapport à 150 s pour le film d'oxyde MnO_2 . Ceci est en bon accord avec les résultats relatifs à l'épaisseur des deux systèmes étudiés. En effet, l'échantillon $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ nécessite un temps d'érosion par plasma plus court pour atteindre la surface du substrat en

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

raison de la structure hyper poreuse de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ (Fig. VI-3d). Cependant, pour le film $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, l'augmentation de l'épaisseur est liée à la forte concentration de la surface du substrat en Mn (Fig. VI-3a).

De plus, le profil de manganèse dans le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (Fig. VI-3d) présente une petite bosse qui peut être liée à la présence de Mn dans les pores de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ [6]. L'absence d'une telle bosse pour les éléments Ti, O et H reflète une différence de rendement de pulvérisation en raison de la présence d'une structure double aérogel/oxyde [7].

III.3. Composition chimique

La composition chimique des films $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ a été déterminée et comparée par EDS (Fig. VI-4).

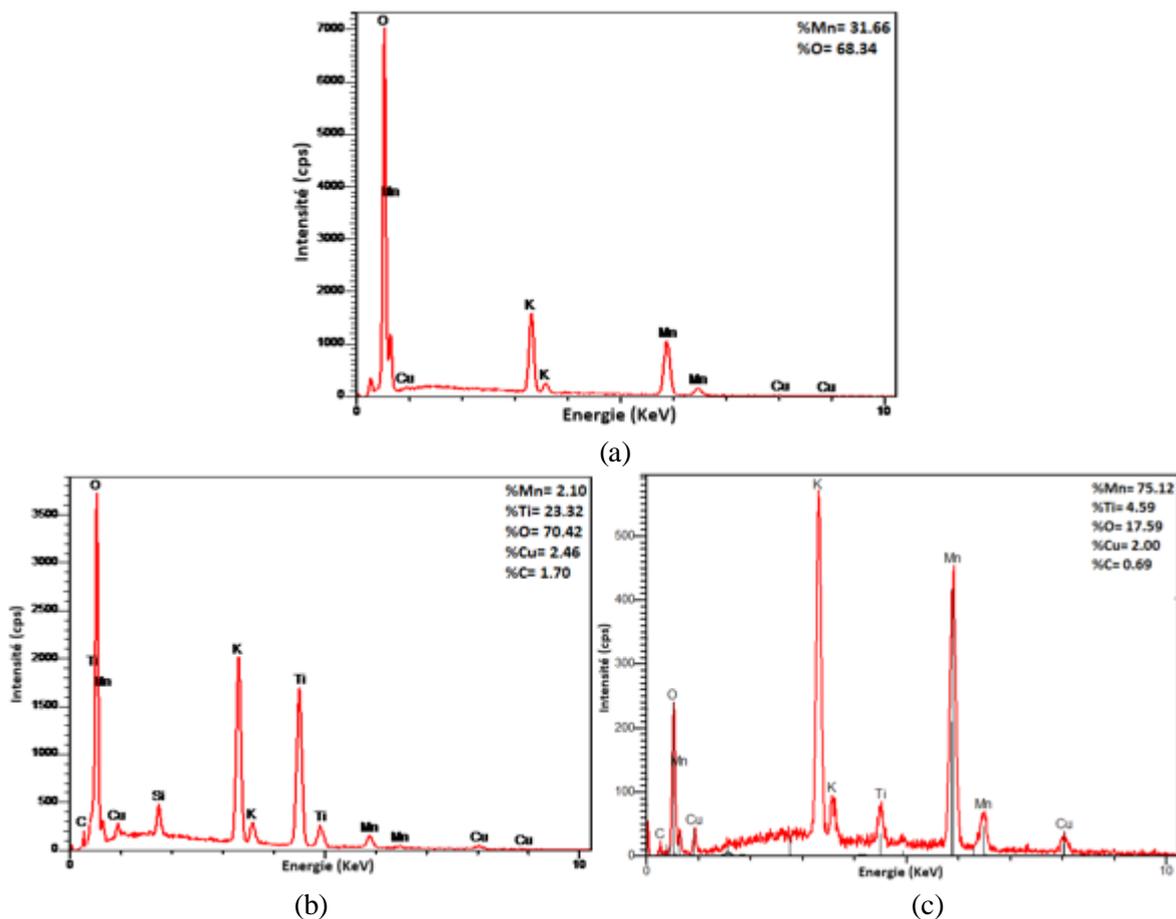


Figure VI-4 : Spectres EDS des zones sélectionnées dans les figures VI-2e et VI-2f, respectivement pour les systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (a) et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (b et c).

La figure VI-4a présente un rapport atomique Mn/O d'environ 0,5 (32% de Mn et 68% d'O), confirmant ainsi la composition de l'oxyde MnO_2 . Tandis que, les spectres EDS des deux zones sélectionnées (Fig. VI-2f) du système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ sont en bon accord avec les

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

micrographies MEB caractérisés par des microfeuilles de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (Fig. VI-4b) et des microtubules de MnO_2 (Fig. VI-4c).

La détection de l'élément O non métallique avec un pourcentage atomique relativement élevé est due à la nature des produits de réduction, formés d'oxyde et d'oxyhydroxyde.

En plus de l'oxygène, la détection de Ti et Mn dans les deux zones étudiées avec des pourcentages atomiques non équitables confirme un chevauchement entre les structures de manganèse et de titane sur la surface du cuivre. En effet, l'oxyde MnO_2 n'est pas déposé en tant que structure unique séparée, mais plutôt dispersé aléatoirement dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$.

III.4. Analyse par XPS

Pour étudier les changements d'état d'oxydation de l'oxyde MnO_2 susceptibles de se produire lors de son accrochage dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$, des mesures des énergies de liaison des niveaux $\text{Mn}2p_{3/2}$ et $\text{Mn}2p_{1/2}$ ont été effectuées pour les deux systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (Fig. VI-5).

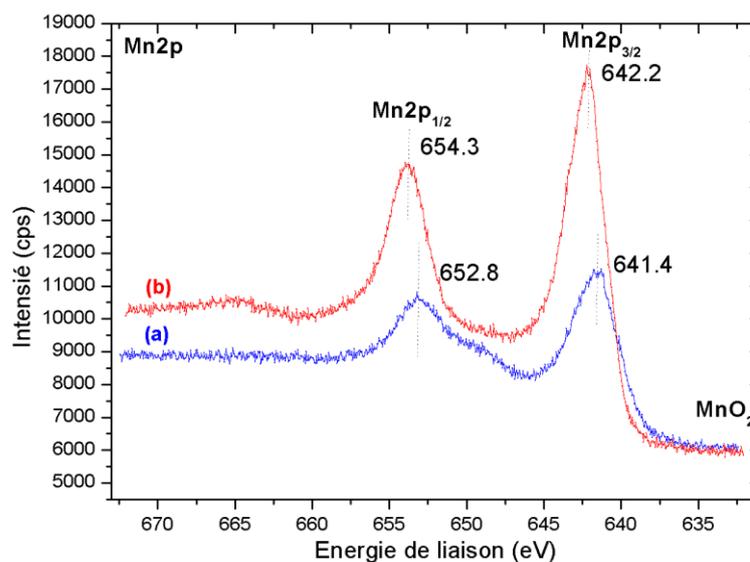


Figure VI-5 : Spectres XPS haute résolution du signal $\text{Mn}2p$ des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (a) et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (b).

Les énergies de liaison des niveaux $\text{Mn}2p_{3/2}$ et $\text{Mn}2p_{1/2}$ pour le système $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ ont été obtenues à 641,4 et 652,8 eV, respectivement (Fig. VI-5a), ce qui indique clairement que le manganèse est présent principalement à l'état d'oxydation +IV. En effet, ces valeurs des pics concordent bien avec les données rapportées de $\text{Mn}2p_{3/2}$ et $\text{Mn}2p_{1/2}$ dans l'oxyde de MnO_2 . Alors que, pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, les énergies de liaison de ces deux pics ont été légèrement décalées par rapport au système de référence, suggérant une modification de

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

l'environnement chimique de l'oxyde MnO_2 suite à son incorporation dans l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ (Fig. VI-5b). En fait, la position du pic est liée à l'état de valence ainsi qu'à l'environnement chimique local du manganèse. Etant donné que l'état de valence de l'élément Mn est principalement + IV pour les deux systèmes, le décalage positif de l'énergie de liaison est attribué principalement à la légère diminution de la densité électronique autour de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$, suite au rattachement de l'oxyde MnO_2 dans son réseau. En conséquence, l'intensité des pics qui est dépendante du nombre d'atomes, augmente pour le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ par comparaison à la référence $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$.

La figure VI-6 présente les spectres déconvolués du signal O1s des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$.

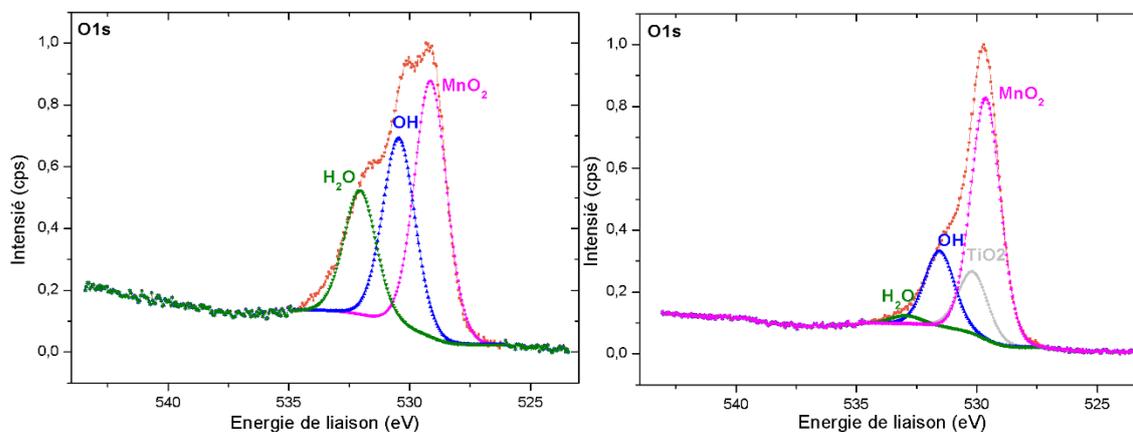


Figure VI-6 : Spectres XPS haute résolution du signal O1s des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (a) et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (b).

La forme asymétrique du pic O1s pour les deux systèmes révèle la présence de plusieurs contributions, correspondant à différents types de liaisons oxygène. Pour les deux systèmes, le pic d'énergie de liaison la plus élevée à 532,9 eV est attribué à l'oxygène des molécules d'eau adsorbées, tandis que le deuxième composant à 531,5 eV correspond à l'oxygène des hydroxydes OH^- liés à l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_2$ provenant de l'électrode. Par rapport au système $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, la contribution des ions OH^- est moins importante pour le composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, indiquant une atténuation des pores à la surface de substrat. De même la contribution des molécules H_2O qui présentent le signal de crête le plus bas pour le système composite, reflète une rétention moindre d'eau en raison de la réduction des pores.

La déconvolution du pic principal permet d'obtenir des informations détaillées sur la présence d'oxydes métalliques et leurs intensités relatives. Pour le système $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (Figure VI-6a), le pic principal a été attribué aux espèces MnO_2 (529,1 eV). Alors qu'avec le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, il est possible de déconvoluer la contribution de chaque oxyde

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

TiO_2 (530,2eV) et MnO_2 (529,6 eV). En effet, la contribution de TiO_2 et par conséquent de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est nettement moins exprimée, en raison d'une meilleure couverture de la surface par l'oxyde MnO_2 et de sa bonne dispersion dans le réseau d'aérogel (Figure VI-6b).

IV. Comportement à la corrosion

IV.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert OCP a été enregistré avec les systèmes : $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et Cu pur, durant une heure d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M (Fig. VI-7). La fluctuation de la courbe OCP est due à la concurrence entre le processus de diffusion des ions chlorures et le comportement de repassivation assuré par les couches de surface.

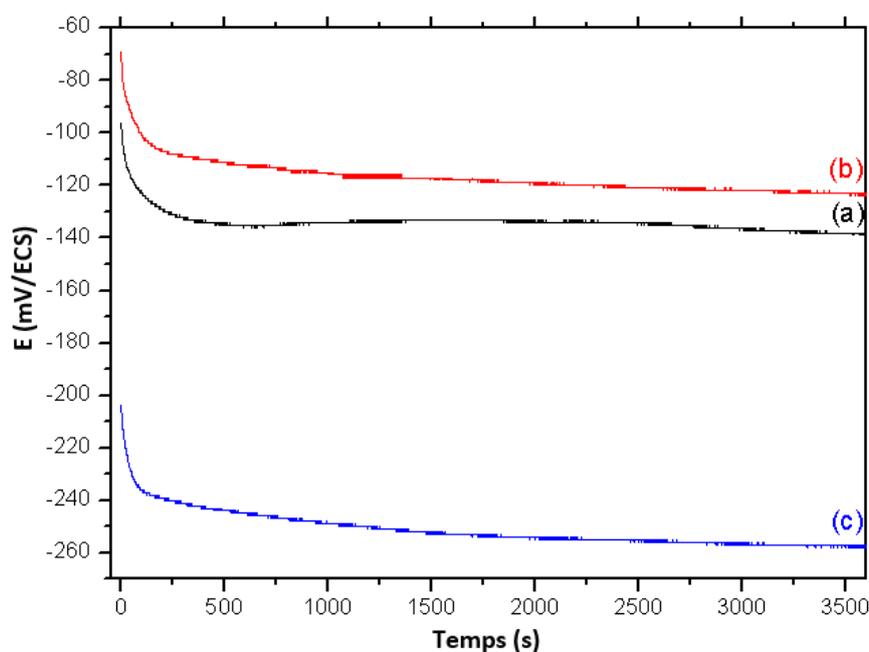


Figure VI-7 : Courbes $E_{\text{OCP}} = f(t)$ enregistrées pendant une heure d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$; (b) $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (c) Cu pur.

Toutes les courbes OCP montrent initialement une légère diminution du potentiel pour des temps d'immersion < 200 s, suite à la pénétration d'électrolyte à travers la porosité de surface, qui induit un mécanisme d'activation du cuivre et donc, sa légère dissolution. Cet état actif est suivi d'un plateau relativement stationnaire pour le reste du temps d'immersion. Le potentiel en régime permanent enregistré correspond alors au potentiel de corrosion. Sa valeur constante est un signe de la stabilisation de la couche de surface.

Les potentiels OCP des différents systèmes peuvent être classés par ordre décroissant comme suit : $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu} > \text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu} >$ substrat Cu, ceci implique que le composite

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

$\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ est capable de réduire la susceptibilité de cuivre à la corrosion dans une solution chlorurée 0,5 M NaCl.

La variation de l'OCP pour le substrat Cu montre un déplacement progressif du potentiel vers la direction négative. Dans ce cas, le cuivre possède le caractère le moins noble et donc le plus actif en milieu chloruré avec une valeur E_{OCP} de -250 mV/ECS à la fin d'immersion. Ceci est dû à l'apparition d'une corrosion généralisée à la surface métallique. Cet état est similaire à un métal soumis à une corrosion libre.

Par rapport au substrat Cu, les deux systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ présentent un décalage positif des valeurs d' E_{OCP} d'au moins 100 mV/ECS, attribué principalement au caractère cathodique de l'oxyde de surface MnO_2 . En effet, l'anoblissement d' E_{OCP} ne correspond pas toujours à une diminution de la vitesse de dissolution anodique, mais également à une augmentation de la vitesse de réaction cathodique. Dans notre cas, la réduction de MnO_2 est responsable d'une forte augmentation du courant cathodique et donc de l'anoblissement du potentiel de corrosion. En effet, l'oxyde MnO_2 est un oxydant puissant. Sa formation à la surface de l'électrode apporte un nouveau matériau cathodique. La valeur E_{OCP} est alors fixée par la valeur du potentiel de la réaction cathodique (Eq. VI-8).



La légère différence des valeurs d' E_{OCP} des systèmes $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (-124 mV/ECS) et $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (-138 mV/ECS), reflète une meilleure stabilité de l'oxyde MnO_2 en présence de la matrice d'accrochage $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et donc une bonne protection contre la corrosion du composite de surface.

La protection anticorrosion offerte par le composite est due à l'effet synergique de la propriété barrière de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ et de la formation d'une couche d'oxyde MnOOH passive due à la réaction redox au niveau de l'interface substrat/composite (Eq. VI-8). La propriété de barrière fonctionne tant que l'aérogel reste intact et agit en inhibant la pénétration des ions chlorures à la surface du métal.

Au fil du temps, l'électrolyte atteint la surface métallique à travers les pores présents dans la couche de surface, provoquant ainsi la dissolution du cuivre. Pendant cette période, la propriété de barrière de l'aérogel diminue. Cependant, la présence de l'oxyde MnO_2 offre une repassivation immédiate à l'interface cuivre/composite (Eq. VI-8).

IV.2. Courbes de polarisation linéaire

La figure VI-8 présente les courbes de polarisation linéaire des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et Cu pur, enregistrées après une heure d'immersion dans une solution NaCl de concentration 0,5 M.

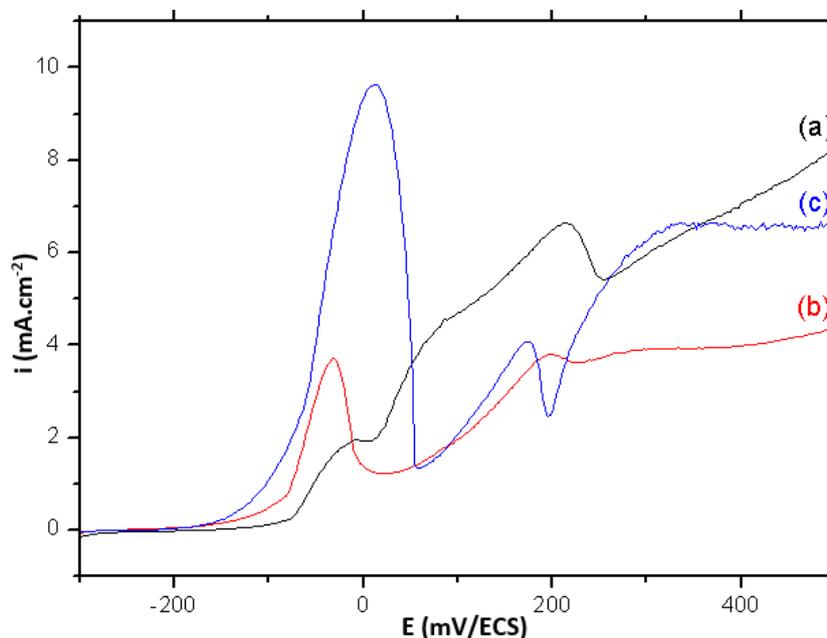


Figure VI-8 : Courbes $i = f(E)$ enregistrées dans un milieu NaCl de concentration 0,5 M des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$; (b) $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (c) Cu pur. Balayage linéaire : -300 à 500 mV/ECS et vitesse de balayage = $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les deux pics anodiques sont toujours visualisés au cours du processus d'oxydation du cuivre pur (Fig. VI-8c) ; le premier correspond à la formation du film de cuprite Cu_2O à la surface du métal, en présence d'oxygène dissous (Eq. IV-16) alors que le second est relatif à la ténorite CuO (Eq. IV-18).

Les courbes de polarisation linéaire des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ (Fig. VI-8a et b) vérifient les résultats obtenus par les mesures OCP.

La résistance à la corrosion de l'aérogel de $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ dopé par l'oxyde MnO_2 est largement supérieure à celle du cuivre non revêtu. En effet, le composite aérogel constitue une barrière physique suffisante pour limiter la diffusion des espèces actives jusqu'à la surface du métal et assurer sa protection.

Alors que seul, l'oxyde de manganèse ne présente pas de propriétés anti-corrosion intéressantes en raison des densités de courant anodiques suffisamment élevées, qui provoquent un effondrement de la couche passive responsable de limitations diffusives au début de balayage linéaire. Ainsi, comme évoqué dans le chapitre IV, l'augmentation accentuée de la densité de

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

courant de pic de ténorite résulte en l'occurrence de deux réactions d'oxydation dans les pores de revêtement d'oxyde ; la première est relative à la formation de l'oxyde CuO alors que la deuxième résulte de l'oxydation de CuCl en ions cuivriques Cu^{2+} (Eq. VI-9).



Par comparaison au système de référence $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$, les densités de courants anodiques, relatives essentiellement aux pics d'oxydation du cuivre et du plateau de transpassivation, sont nettement plus faibles avec le système composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$. Cette diminution traduit le bon effet barrière du matériau aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ et sa contribution significative pour un meilleur accrochage de l'oxyde MnO_2 et donc une meilleure stabilité à la surface du cuivre.

Le composite hybride aérogel/oxyde assure une protection limitée contre la corrosion du cuivre en :

- protégeant les zones locales du cuivre non revêtu,
- limitant le passage du courant vers le substrat,
- ralentissant la mobilité de l'oxygène vers la surface du métal,
- et minimisant l'infiltration de l'électrolyte.

IV.3. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique

La résistance à la corrosion des systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ a été évaluée par mesure des spectres d'impédance électrochimique, après une heure d'immersion dans une solution NaCl de concentration 0,5 M (Figure VI-9).

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO(OH)}_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

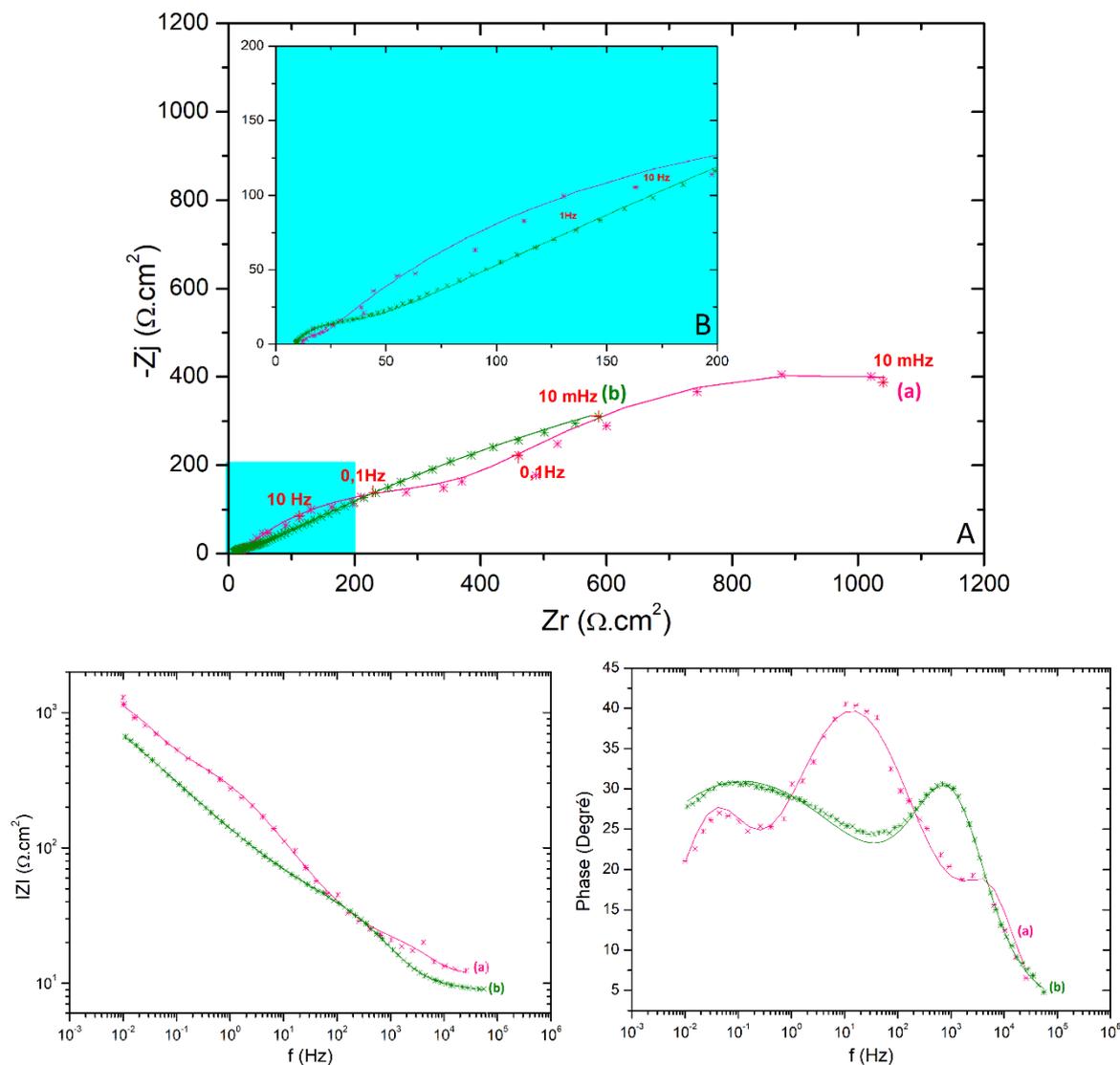


Figure VI-9 : Diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO(OH)}_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ après une heure d'immersion dans une solution 0,5 M NaCl. Les symboles représentent les diagrammes expérimentaux et la ligne continue représente l'ajustement du modèle de mesure. A : tout le diagramme et B : zoom dans la région des hautes fréquences.

Les diagrammes d'impédance des deux systèmes ont été ajustés à l'aide du modèle du circuit électrique équivalent illustré à la Fig. VI-10. Les spectres expérimentaux et théoriques sont pratiquement confondus avec des coefficients de corrélation χ^2 ne dépassant pas 10^{-3} (Fig. VI-9). Ce qui valide le bon choix du circuit adapté.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

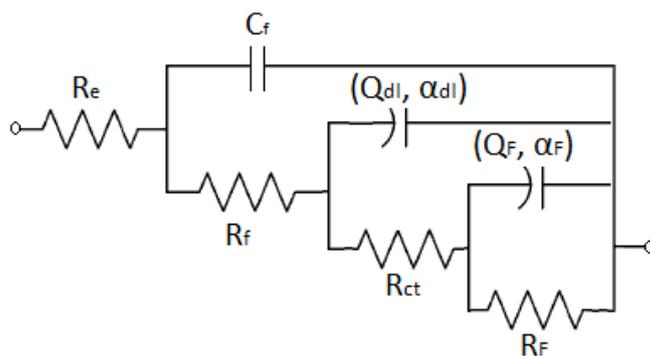


Figure VI-10 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédance des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ mesurés après une heure d'immersion dans une solution 0,5 M NaCl. R_e : résistance d'électrolyte; R_f : résistance du film; C_f : capacité de film; α : coefficient de dispersion; R_{ct} : résistance de transfert de charge; R_F : résistance faradique, Q_{dl} : élément à phase constante modélisant la capacité de la double couche et Q_F : élément à phase constante modélisant la capacité de processus faradique.

Le circuit électrique équivalent comprend en série avec la résistance d'électrolyte R_e , trois constantes de temps. La première, en hautes fréquences, consiste en une capacité idéale C_f en parallèle avec la résistance du film R_f , affectée à la formation du film d'oxyde MnO_2 (Fig. VI-9a) ou du composite aérogel/oxyde $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ à la surface de cuivre (Fig. VI-9b). La capacité au sommet de l'arc (Zone B) est de l'ordre de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau VI-2). La deuxième constante de temps décrite par un élément à phase constante (Q_{dl} , α_{dl}) de la double couche électrique en parallèle avec une résistance R_{ct} est associée au processus de transfert de charge qui se produit dans les défauts des couches de surface. La valeur de la capacité effective C_{dl}^* obtenue par méthode graphique du composite est très élevée par rapport à celle de l'oxyde MnO_2 (Tableau IV-2); une capacité de double couche de quelques centaines de μF est liée à la structure hyperporeuse de la matrice aérogel à la surface du cuivre. La troisième constante de temps ($C_F//R_F$) est relative à des processus redox marqués par la présence des produits de corrosion à la surface. La capacité est de l'ordre du $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour vérifier la validité du circuit électrique équivalent, nous avons utilisé la méthode graphique [8, 9]. Les valeurs obtenues par ajustement des diagrammes d'impédance et déduites par cette méthode, sont résumées dans le tableau VI-2, pour les systèmes $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

Tableau VI-2 : Paramètres électrochimiques déduits à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance des systèmes (a) $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ et (b) $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$. Temps d'immersion : une heure dans une solution NaCl 0,5M.

* Valeurs obtenues par méthode graphique

Paramètres électrochimiques	MnO_2/Cu	$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$
$R_e \pm 0,1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	11,7 10,5*	8,4 9,1*
$C_f \pm 0,01 (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$3,70 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-6}$
$R_f \pm 0,1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	90,1	13,3
$\alpha_{dl} \pm 0,01$	0,76 0,71*	0,80 0,65*
$C_{dl}^* \pm 0,1 (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$72,1 \times 10^{-6}$	$667,1 \times 10^{-6}$
$R_{ct} \pm 0,1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	482,9	247,7
$\alpha_F \pm 0,01$	0,65 0,62*	0,42 0,35*
$C_F^* \pm 0,1 (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$5,2 \times 10^{-3}$	0,4
$R_F \pm 100 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1075	2860

Afin d'évaluer l'efficacité de la protection, la résistance de polarisation R_p a été calculée selon la relation $R_p = R_e + R_f + R_{ct} + R_F$.

La valeur de la résistance de polarisation R_p enregistrée après une heure d'immersion, du système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ est nettement plus élevée ($3,1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) par comparaison au système $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ ($1,7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), reflétant ainsi une meilleure efficacité de protection contre la corrosion du composite aérogel/oxyde.

V. Conclusion

Un composite aérogel/oxyde $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ a été élaboré sur le cuivre, à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA), afin d'améliorer les caractéristiques de surface et le comportement à la corrosion du substrat métallique en milieu chloruré.

Les images au MEB ont révélé une structure double du composite ; des microfeuilles d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ qui ont joué le rôle de revêtement d'accrochage pour l'oxyde MnO_2 qui se dépose sous forme de microtubules. La structure poreuse du composite a été vérifiée par SDL. En effet, le temps d'érosion du film de ce revêtement est assez court et ne dépasse pas 20 s. Les résultats EDS et XPS relatifs au composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ sont en bon accord avec les analyses MEB et SDL. En effet, le chevauchement des structures d'aérogel et d'oxyde vérifié par EDS et la difficulté de déconvolution du pic principal O1s relatif aux oxydes de Ti et Mn, reflètent une bonne dispersion de MnO_2 dans la matrice d'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

CHAPITRE VI : Étude des caractéristiques de surface et des performances électrochimiques du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ élaboré à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA).

La résistance à la corrosion du système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ dans une solution NaCl de concentration 0,5 M, a été évaluée par le suivi du potentiel libre, le tracé des courbes de polarisation linéaire et enfin l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique.

Comme démontré par la mesure d' E_{OCP} et les courbes de polarisation linéaire, le système $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ présente les meilleures propriétés de résistance à la corrosion, grâce à l'effet barrière de l'aérogel $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}$ envers la pénétration des ions chlorures à la surface du métal, consolidé par la formation d'une couche d'oxyde MnOOH passive à l'interface substrat/composite. D'où une meilleure résistance de polarisation R_p enregistrée avec le composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$ par comparaison au revêtement de référence $\text{MnO}_{2(\text{SA})}/\text{Cu}$.

VI. Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] Y. Sun, Z. Zhang and C. P. Wong, in 9th International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces (IEEE Cat. No. 04TH8742). 2004 Proceedings., IEEE, 2004, pp. 132–138.
- [2] L.-S. Zhang, L.-Y. Jiang, H.-J. Yan, W. D. Wang, W. Wang, W.-G. Song, Y.-G. Guo and L.-J. Wan, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 5462–5467.
- [3] A. Pichavant, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2015).
- [4] U. Lafont, Thèse de l'université Montpellier II (2003).
- [5] L. I. Si-Heng, L. I. U. Qing-He, Q. I. Li, L. U. Le-Hui and W. Hong-Yu, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40, 339–346.
- [6] A. C. Bouali, E. A. Straumal, M. Serdechnova, D. C. F. Wieland, M. Starykevich, C. Blawert, J. U. Hammel, S. A. Lermontov, M. G. S. Ferreira and M. L. Zheludkevich, *Applied Surface Science*, 2019, 494, 829–840.
- [7] A. Groza, A. Surmeian, C. Diplasu, C. Luculescu, P. Chapon, A. Tempez and M. Ganciu, *Surface and Coatings Technology*, 2012, 212, 145–151.
- [8] M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, B129.
- [9] M. E. Orazem, *ECS Transactions*, 2013, 50, 247–260.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce manuscrit vise :

- Premièrement, à électro déposer un composite à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ sur un substrat du cuivre pur à partir de deux bains électrolytiques séparés en utilisant comme réactifs précurseurs : l'oxysulfate de titane TiOSO_4 et le permanganate de potassium KMnO_4 . Le composite est élaboré en se basant sur des conditions expérimentales optimales fixées par une étude préliminaire. Deux plans d'expérience complets ont été réalisés : le premier à 2 niveaux et 5 facteurs pour l'élaboration de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et le second à 2 niveaux et 2 facteurs pour le dopage par MnO_2 . La modélisation utilisée fait référence à la matrice de RECHTSCHAFFNER en orientation 2D et 3D.

- Deuxièmement, à étudier et à caractériser les propriétés de surface, la résistance à la corrosion (milieu chloruré 0,5 M) et la stabilité (milieu 0,05 M NaCl) :
 - des films $\text{TiO}(\text{OH})_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, élaborés en solution aqueuse.
 - du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ synthétisé dans l'eau en présence de polyéthylène glycol 12000. Une étude comparative avec le témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ a été réalisée, afin de mettre en évidence l'effet de l'addition de PEG_{12000} sur les propriétés du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.
 - du composite $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$, électro-déposé à partir de solvants mixte (SM) et aqueux (SA). Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec le film oxyde $\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ pour dégager l'influence du changement du solvant.

Le travail expérimental a été mené moyennant les différentes techniques analytiques : Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie à Energie Dispersive (EDS), Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL), Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie à Force Atomique (AFM), Spectroscopie à Fluorescence des Rayons X (FRX), Spectroscopie des photoélectrons X (XPS), ainsi que, les méthodes électrochimiques stationnaires (suivi de potentiel libre, polarisation linéaire et voltammétrie cyclique) et transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE).

Les résultats expérimentaux ont permis de dégager les points saillants suivants :

- Une étroite relation existe entre la nature du milieu d'électrodéposition et la morphologie des composites formés. En effet, avec un solvant aqueux, le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

Conclusion générale

est de morphologie nodulaire dont les nodules s'accumulent sous forme d'îlots séparés par des rainures. Alors qu'en présence de polyéthylène glycol, le composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ se présente sous forme des multicouches. Enfin, élaboré dans de solvants mixte et aqueux, le film $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ possède une morphologie aérogel/microtubule.

- La protection du cuivre contre la corrosion, en milieu NaCl concentré (0,5M) a été assurée exclusivement par les composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$. Cette résistance a été attribuée à la formation des couches barrières PEG-CuCl et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnOOH}$ respectivement, lesquelles empêchent la pénétration des ions chlorures à la surface du cuivre, minimisant ainsi sa corrosion par piqûres. En revanche, dans le système témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{Cu}$, le cuivre est directement altéré et se comporte comme un antioxydant, en empêchant la dégradation du composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, même à des potentiels très anodiques. En effet, avec ce système, le cuivre réagit comme une anode sacrificielle avec les agents oxydants, essentiellement les espèces Cl^- et O_2 , pour donner une série de réactions d'oxydation de formation des composés : Cu_2O , CuO , CuCl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, qui vont colmater les pores présents dans le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$.

- Les mesures de SIE et les analyses XPS et MEB-EDS, ont montré que, par comparaison avec son homologue $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ présente une meilleure stabilité dans une solution 0,05 M NaCl. Ceci a été associée à la formation des complexes PEG-CuCl, type barrière, qui agissent en tant qu'espèces colmatantes et réductrices des pores du revêtement.

Les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse, en prolongement de notre travail, consistent à :

- Approfondir l'étude réalisée par SIE afin de corrélérer les paramètres électrochimiques de l'interface avec les propriétés du composite (épaisseur, résistivité et permittivité).
- Rechercher la possibilité de l'application de ces revêtements composites en tant que matériaux électroactifs à propriétés anticorrosives.

Liste des publications et des communications

A- Publications:

1. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, "Analytical studies of titanium oxyhydroxide / manganese oxide elaborated on pure copper electrode. Influence of the composite on the electrochemical behavior of the substrate in 3% NaCl medium", Chemistry Africa, 2018, 1 (3-4), pp.127-144.
2. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, "Effect of polyethylene glycol 12000 on morphology and corrosion behavior of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite electrodeposited on pure copper" Chemistry Africa, 2019.

B- Communications:

1. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, " Corrosion Behavior Of Titanium Oxyhydroxide Gel Electrodeposited By Chronoamperometry On A Pure Copper Substrate ", 19th Tunisia Chemistry Conference TCC, 18-22 December 2016, Hammamet-Tunisia.
2. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, " Electrochemical Behavior Of Titanium Oxyhydroxide/Manganese oxide Composite Electrodeposited On A Pure Copper Substrate ", Electrochemistry and Multidisciplinary applications, 28-29 April 2018, Bizerte-Tunisia.
3. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, " Elaboration électrochimique d'un composite d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse sur le cuivre pur. Influence du composite sur le comportement électrochimique du substrat dans 3% NaCl", Congrès matériaux, 19 -23 novembre 2018, Strasbourg, France.
4. A. Boulares, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, "Improvement of corrosion behavior of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite film produced on copper by changing the solvent nature", The 5th International Colloquium Corrosion & Material's Protection, 28-02 Décembre 2018, Monastir-Tunisia.



Analytical Studies Of Titanium Oxyhydroxide/Manganese Oxide Elaborated on Pure Copper Electrode: Influence of the Composite on the Electrochemical Behavior of the Substrate in 3% NaCl Medium

Asma Boulares^{1,3} · Leila Dhouibi^{1,2} · Patrice Berçot³ · El Mustafa Rezaï³

Received: 21 May 2018 / Accepted: 27 August 2018
© Springer Nature Switzerland AG 2018

Abstract

The elaboration of titanium oxyhydroxide/manganese oxide composite on pure copper was made through a cathodic electro-deposition by local pH variations for depositing titanium oxyhydroxide and a cathodic reduction for depositing manganese oxide. The structural and morphological techniques [scanning electron microscopy (SEM) coupled with dispersive energy spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES)], show that the films have a nodular structure with a co-distribution of titanium and manganese on the copper surface. The dispersion of the doping reagent, namely manganese oxide in the doped precursor titanium oxyhydroxide forming thereby the composite, is confirmed by XRD spectra by the low crystallinity of titanium oxyhydroxide and the absence of diffraction peaks relative to manganese oxide. The electrochemical behaviors of bare copper and copper surface modified by the composite were compared in 3% NaCl medium. The linear polarization and cyclic voltammetric curves show that copper substrate reacts as an antioxidant by preventing the composite oxidation even at very anodic potentials. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) proves that copper contributes through its passive behavior, to the improvement of the stability of the composite over time in chloride medium.

Keywords Plating · Copper · Titanium oxyhydroxide · Manganese oxide · Composite · Antioxidant

1 Introduction

A composite material is an artificial assembly of at least two different elementary components. The new heterogeneous material thus formed has unique characteristics which depend on the properties of its constituents and the way of their assembly. Composite type oxide/oxide has been the subject of various researches due to its interesting properties

of high fatigue strength and high temperature and oxidation resistance [1].

The development of TiO₂/MnO₂ composite has been the topic of several scientific papers. The diversity of its elaboration methods as well as its morphology reflects well its wide range of applications. Core/shell TiO₂/MnO₂ structure synthesized by atomic layer deposition (ALD) coupled with electrodeposition for the preparation of TiO₂ and MnO₂ respectively provided high specific capacitances and good electrical conductivity [2] while crystalline TiO₂/MnO₂ films developed by anodizing titanium foil in an electrolyte mixture containing potassium permanganate showed interesting photocatalytic properties [3]. In addition, TiO₂/MnO₂ nanotube/spheres prepared by Sequential Chemical Bath Deposition (SCBD) revealed energy storage performance [4] whereas mesoporous TiO₂/MnO₂ composite synthesized by sol-gel method showed excellent absorption properties in the visible light region [5]. Also, TiO₂/MnO₂ powder prepared by precipitation from aqueous solutions of Mn(NO₃)₂ and TiCl₄ revealed a good sorption ability towards strontium and uranium [6] when TiO₂/MnO₂ films formed on stainless

✉ Asma Boulares
asma.boulares@yahoo.fr

¹ Université de Tunis El Manar, ENIT, Equipe de recherche Corrosion et Protection des Métalliques, Unité de Recherche énergétique-mécanique, Rue Béchir Salem Belkhiria Campus universitaire, BP 37, 1002 Belvédère, Tunisia

² Université de Tunis, IPEIT, Rue Jawaharlal Nehru, Montfleury, 1089 Tunis, Tunisia

³ Université Bourgogne Franche-Comté, Institut UTINAM, CNRS, UMR 6213, Besançon Cedex, France

steel by electrophoretic deposition from a bath containing TiO_2 and MnO_2 particles revealed advanced functional properties [7].

Among these methods, the elaboration of $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ composite purely by electroplating hasn't yet been used despite its success in depositing each of these oxides separately on different substrates. Amorphous TiO_2 films and nanoporous MnO_2 structure were formed apart by cathodic electrodeposition on indium tin oxide ITO [8] and stainless steel SS [9] respectively. Generally, the electrodeposition of semiconducting metal oxides is carried out often on non-oxidizable substrates (ITO, SS, vitreous carbon) but uncommonly on oxidizable electrodes such as copper, ordinary steel in order to study exclusively deposit properties.

The originality of this work consists on the one hand in the choice of electroplating as a method and pure copper as a substrate for the deposition of an oxyhydroxide/oxide composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and on the other hand in the study of the effect of this deposit on the electrochemical behavior of copper in 3% NaCl medium.

The aims of this study are:

- Copper surface modification by electrochemical elaboration of a composite based on titanium oxyhydroxide doped with manganese oxide, the doping is used to reform the porosity formed by the non-uniformity of titanium oxyhydroxide deposited first on copper.
- Exploitation of the various morphological and structural data in order to understand the electrodeposition mechanism of titanium oxyhydroxide alone and doped with manganese oxide on pure copper and to confirm and justify the dispersing power of manganese oxide.
- A study of the electrochemical activity of bare copper in 3% NaCl in order to better understand and explain the electrochemical behavior of copper surface modified by titanium oxyhydroxide/manganese oxide composite.

2 Experimental conditions

2.1 Materials

The metal substrate is a pure copper (99.99%) coated in a chemically inert resin in order to obtain active and reproducible surfaces (of 1 cm^2 surface area). For the study of the physicochemical properties, the samples used are copper plates with a well-defined active surface area. The edges and the rest of the plate are covered with a "unimask" which is an inert, impermeable and waterproof polymer in the pH zone (0–10). Copper metal surface underwent a mechanical mirror polishing with an automatic polisher using various grades of SiC abrasive papers (from 1000 to 2400) and then

cleaned with demineralized water and finally dried with an absorbent paper.

The electrochemical cell includes three electrodes: a working electrode (Copper substrate), an auxiliary electrode (platinum rod of 1 cm length) and a reference electrode.

During electrodeposition, the reference electrode is a saturated sulfate electrode SSE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 sat), whereas during the electrochemical tests, this electrode is replaced by a saturated calomel SCE electrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl sat). In fact, the diffusion of chloride ions from the calomel electrode during the electrochemical tests has no effect since the electrolytic medium used is sodium chloride NaCl whereas, during electrodeposition, an amount of Cl^- ions, considered as aggressive for the copper substrate, can diffuse from the ion-permeable porous disc of the saturated calomel electrode. This disturbs not only the faradic reactions responsible for the formation of titanium oxyhydroxide and manganese oxide films but essentially the initial state of the copper substrate. It is true that pitting corrosion is manifested as well in the presence of chloride as of sulfate or nitrate but the aggressiveness of these ions, translated by the pit germination rate, increases in the order: chloride, sulfate, nitrate [10]. In addition, chloride ions have a high power of penetration into the oxide and oxyhydroxide films given its small size and slow mobility, its action is independent of the associated cation Na^+ [11]. Therefore, it's more judicious to use a sulfate electrode during electroplating instead of a calomel electrode.

2.2 Optimization

The quality of titanium oxyhydroxide films depends on several factors: imposed potential, time of deposition, presence or absence of sulfuric acid, pH of electroplating bath and temperature. Also, the quality of manganese oxide films builds upon two factors; imposed current and electroplating time.

A complete factorial plan was carried out to fix the optimal conditions for electrodeposition of titanium oxyhydroxide on pure copper (Table 1) and manganese oxide on titanium oxyhydroxide films already formed on copper (Table 2) using NEMROD software program (L. P. R. A. I, Marseille, France).

2.3 Electroplating Conditions

The electrodeposition of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite films on pure copper were carried out in two successive steps from two separate aqueous solutions of titanium oxysulphate TiOSO_4 and potassium permanganate KMnO_4 .

Titanium oxyhydroxide deposition on pure copper was carried out at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in an aqueous acidic bath containing 0.02 mol L^{-1} titanium oxysulphate TiOSO_4 , 0.03 mol L^{-1}

Table 1 Optimal conditions used for chronoamperometric deposition of titanium oxyhydroxide films on pure copper

Factors	Optimal conditions
Imposed potential (mV/SSE)	- 1852
Time of deposition (min)	60
H ₂ SO ₄	Yes
pH	1.2
Temperature (°C)	25

Table 2 Optimal conditions used for chronopotentiometric deposition of manganese oxide on titanium oxyhydroxide films

Factors	Optimal conditions
Imposed current density (mA cm ⁻²)	- 2
Time of deposition (min)	60

hydrogen peroxide H₂O₂, 0.05 mol L⁻¹ sulfuric acid H₂SO₄ and 0.1 mol L⁻¹ potassium nitrate KNO₃ [8, 12] whereas manganese oxide electroplating on titanium oxyhydroxide films was achieved in an aqueous solution of 20 mmol L⁻¹ manganese permanganate [9].

The solutions were prepared from Aldrich grade reagents and distilled water.

We should note that the electrodeposition of TiO(OH)₂ and MnO₂ films on pure copper can also be achieved, using the same electroplating solution but the physicochemical properties of the composite and its electrochemical response are much better by operating in two different electrolytic baths.

Two different electrodeposition techniques were used intentionally for the composite formation on the pure copper: Titanium oxyhydroxide films are obtained by chronoamperometry; the potential between the working electrode and the reference is kept constant -1852 mV/SSE using a Potentiostat–Galvanostat PGZ-402. The current density variations of the working electrode are recorded as a function of time throughout the duration of the deposition fixed to 1 h. Indeed, the imposed potential allows the reduction of nitrate ions NO₃⁻, found abundantly in the electrolytic bath thus promoting the production of hydroxide ions OH⁻, which by reacting with titanyl ions TiO²⁺ generates the formation of titanium oxyhydroxide. It is, therefore, more preferable, to highlight the transient phenomena of nucleation and then crystalline growth in a liquid medium, to draw curves I=f(t) at a constant potential. While manganese oxide deposits produced on titanium oxyhydroxide films are obtained by chronopotentiometry by maintaining fixed the current density flowing between the working electrode and the counter-electrode (- 2 mA cm⁻²). The variations in the working electrode potential are recorded as a function of

time throughout the duration of the deposition fixed to one hour. In fact, manganese oxide is used as a doping reagent to reform the imperfections of the first deposit of titanium oxyhydroxide (doped material) which encounters the risk of dissolution in the manganese oxide electroplating solution, either because of the species present in the bath or because of the current imposed for the reduction of permanganate ions. It is, therefore, judicious to perform the electroplating of manganese oxide by chronopotentiometry $E = f(t)$ at imposed current in order to evaluate the number of reactions occurring at the working electrode and to identify the phenomena of dissolution/passivation that can be present at the copper surface.

2.4 Analytical and Electrochemical Techniques

Several surface analysis techniques have been used to study the physicochemical and morphological properties of titanium oxyhydroxide, manganese oxide, and composite films.

The purpose of the Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) is to obtain information about the morphology and the chemical composition of deposits. The type of apparatus used for our study is a MEEL JOEL 5410 LV equipped with an EDS CDUTM LEAPTM detector. The electron microscope operates under a beam of accelerated electrons under a voltage of 24 keV.

X-ray diffraction was used to identify the crystal structure of the formed deposits. The instrument used is an X-Ray D8 diffractometer (Advance Bruker) equipped with a copper anode. The radiation applied to the sample is of the Cu K α type with a wavelength of 0.154 nm.

Glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) is used to determine the dispersion profiles of various elements (titanium, copper, manganese, and oxygen) present in the elaborated composite. The monitoring of the evolution of elements in the coating is carried out from the extreme surface to the deposit/substrate interface. The instrument used is Jobin–Yvon GD. The copper area used is 4 cm² in an Argon atmosphere as an ionizing gas. The carrier gas is a flow of nitrogen. In addition, the pressure and power are set at 650 Pascal and 30 Watts, respectively.

The electrochemical tests were carried out in an aerated aqueous solution containing 3% NaCl, maintained at room temperature and without stirring. The choice of sodium chloride as an electrolytic solution is based on its simple chemical composition, which allows a better understanding of the electrochemical processes that may occur on the working electrode, especially that copper substrate undergoes passivation under anodic polarization in this medium.

The electrochemical behavior was studied on the one hand by recording $E_{oc} = f(t)$ curve (where E_{oc} is the open circuit potential) for 1 h of stabilization and on the other

hand, by plotting the polarization curves with linear scanning from cathodic potential $E_{\text{cath}} = -300$ mV to anodic potential $E_{\text{anod}} = +500$ mV/SCE with a scanning rate of 1 mV/s.

The obtained composite was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at various times of immersion in 3% NaCl solution. The modeling of the impedance diagrams was carried out by the Equivalent Electric Circuit (EEC) model, using a ZSimpWin software. For measurements, the frequency ranges from 65 kHz to 10 mHz with 10 points per decade. The sample was polarized to ± 10 mV around its open circuit potential.

3 Results and Discussions

3.1 Coatings Structure

The SEM micrographs of titanium oxyhydroxide $\text{TiO}(\text{OH})_2$, manganese oxide MnO_2 and their mixed composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ films electrodeposited on pure copper are shown in Fig. 1.

It appears that titanium oxyhydroxide film has a coarse nodular morphology whose nodules accumulate in the form of islands separated by grooves which reveal the bare substrate (images a and b) whereas manganese oxide has a very fine nodular structure with large cracks; the diameter of the spherical grain is on the order of nm (images c and d). We should note that copper was not analyzed by SEM analysis because it's easy to detect it even in the presence of the composite coating due to its powdery appearance and its heterogeneous and partial distribution on the copper surface.

The composite film has also a nodular structure, like those observed in the SEM images of titanium oxyhydroxide and manganese oxide films electrodeposited separately on copper, but with the presence of two types of particles; spherical particles P_1 on the order of μm and white grains P_2 in size close to nm. The EDS analysis of these two types of particles (Fig. 2) shows that the former are manganese compounds probably MnO_2 (32.5% Mn and 64.5% O) whereas the latter contain mainly titanium (17.9% Ti and 76.5% O).

The EDS spectrum of titanium oxyhydroxide (a) and mixed composite (zone P_3) (b) electrodeposited on pure copper are studied (Fig. 3).

By comparing the two spectra, we note that the presence of titanium and manganese with atomic percentages of 11.2 and 13.7% respectively confirms that this is indeed a composite deposit with co-distribution of these two elements on the copper surface. Also, the composite spectrum detects copper peaks, this being in agreement with its SEM micrographs characterized by a micrometric thickness and a high porosity.

It should be reminded that the experimental conditions adopted, during the development of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite, were well optimized (Tables 1, 2), so the ratio Ti/Mn obtained by EDS analysis corresponds to the best electrochemical performances. Indeed, for the deposition time factor, it has been found that prolonged deposition favors the formation of multilayers of oxides and oxyhydroxides of nodular morphology and of extremely pulverulent appearance, which reduces their adhesion to the copper surface, thus affecting their electrochemical performance.

X-ray diffraction was used to characterize the crystal structure of deposits. The XRD spectra of titanium oxyhydroxide, manganese oxide, and mixed composite are grouped in Fig. 4.

The low crystallinity of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ deposit and its small thickness favor the appearance of characteristic diffraction peaks of pure copper in the composite spectrum, so no XRD analysis was performed on the substrate.

The spectra of deposits reveal besides high-intensity copper peaks some other peaks with very low intensity (present mainly in the zoomed area) related to the presence of Ti–O and Mn–O bonds in the chemical formula of the composite. The low intensity of diffraction peaks in the composite is the cause of a decrease in the crystallinity of titanium oxyhydroxide following the incorporation of manganese oxide into its imperfections [5] created during its deposition on the copper surface.

Moreover, no manganese oxide diffraction peaks are observed in the composite, which confirms its amorphous structure and its uniform dispersion on titanium oxyhydroxide surface. It's not possible that other manganese compounds are deposited. Indeed, in the chronopotentiograms relating to the electroplating of manganese oxide on bare and coated copper (curves not shown), the reduction of MnO_4^- ions occurs at very cathodic potentials and with an increase of pH. These results show that the redox couple involved cannot be $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ because, if it's the case, Mn^{2+} is expected to precipitate in the form of hydroxide $\text{Mn}(\text{OH})_2$ with the absence of free OH^- ions in solution (practically neutral pH). Moreover, the stable phase at 25 °C (optimized temperature) remains manganese dioxide MnO_2 and that the transition to other varieties of oxides will be achieved by heating and oxygen loss.

We used glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) under ion bombardment to determine the dispersion profiles of various elements (titanium, manganese, oxygen, and copper) present in titanium oxyhydroxide, manganese oxide and composite films electrodeposited on pure copper (qualitative analysis). The concentration of each element (in mass or atomic percentage) as a function of the depth and especially the thickness of the crossed layers formed on the copper substrate can also be determined (Fig. 5). The monitoring of elements evolution in

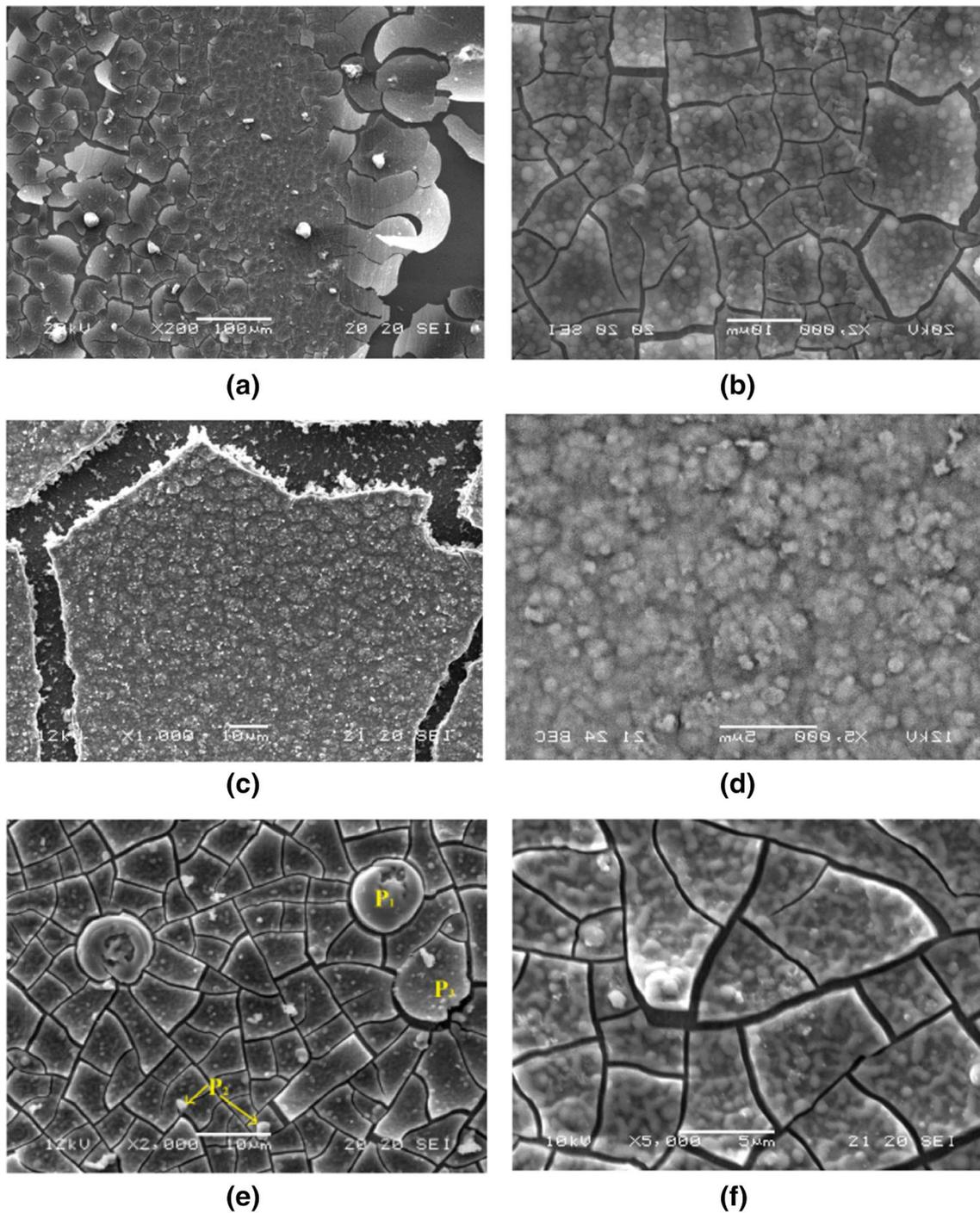


Fig. 1 Scanning electron micrographs of titanium oxyhydroxide (a, b), manganese oxide (c, d) and mixed composite (e, f) elaborated on pure copper

the coatings is carried out from the extreme surface to the deposit-substrate interface.

The dispersion profile of composite deposit records initially the presence of a surface layer consisting essentially of manganese and oxygen with a low percentage of titanium. The appearance of copper substrate begins in the first few

seconds of erosion, this being explained by the thin film thickness, which is on the order of 0.2 μm .

The qualitative analysis reveals the presence on the copper surface of oxygen, titanium, manganese, and hydrogen having the same dispersion profiles, which confirms the composite aspect of the deposit formed on the pure copper.

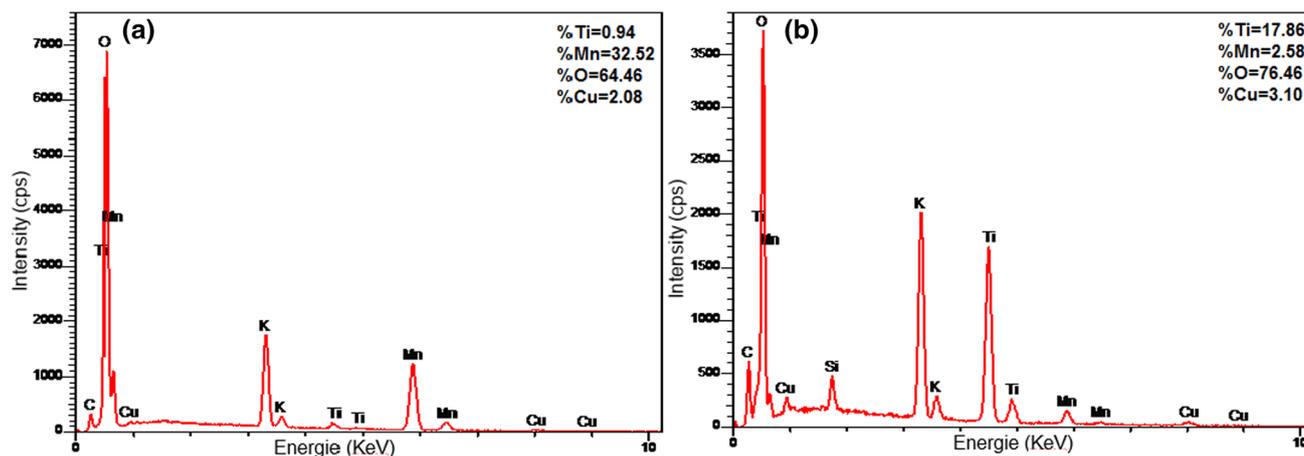


Fig. 2 EDS spectrum of P₁ (a) and P₂ (b) particles present in the mixed composite

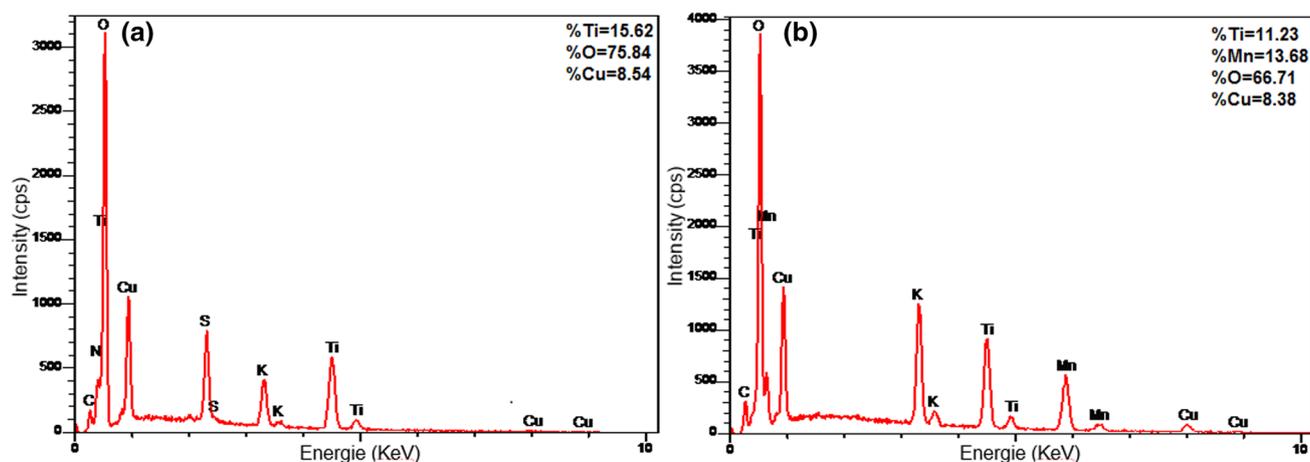


Fig. 3 EDS spectrum of titanium oxyhydroxide (a) and composite films (b) electrodeposited on copper

The quantitative analysis permits to determine the thickness as a function of the mass percentage. In our case, it has been found that titanium oxyhydroxide deposited alone on copper has a thickness of 1 μm whereas the composite has a much smaller thickness of 0.2 μm (Fig. 5).

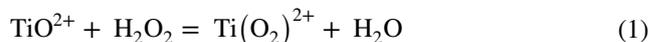
3.2 Electrodeposition Mechanism of Titanium Oxyhydroxide and Titanium Oxyhydroxide/Manganese Oxide Composite on Pure Copper

The preparation of electroplating solution for titanium oxyhydroxide deposit is quite delicate. The addition of reagents should be done in a specific order [8, 12].

Step 1: formation of peroxo-titanium complex

As soon as hydrogen peroxide H_2O_2 is added to the white powder of titanium oxysulfate TiOSO_4 , an orange color

appears immediately characteristic of peroxo-titanium complex TiO_2SO_4 formation [13, 14].



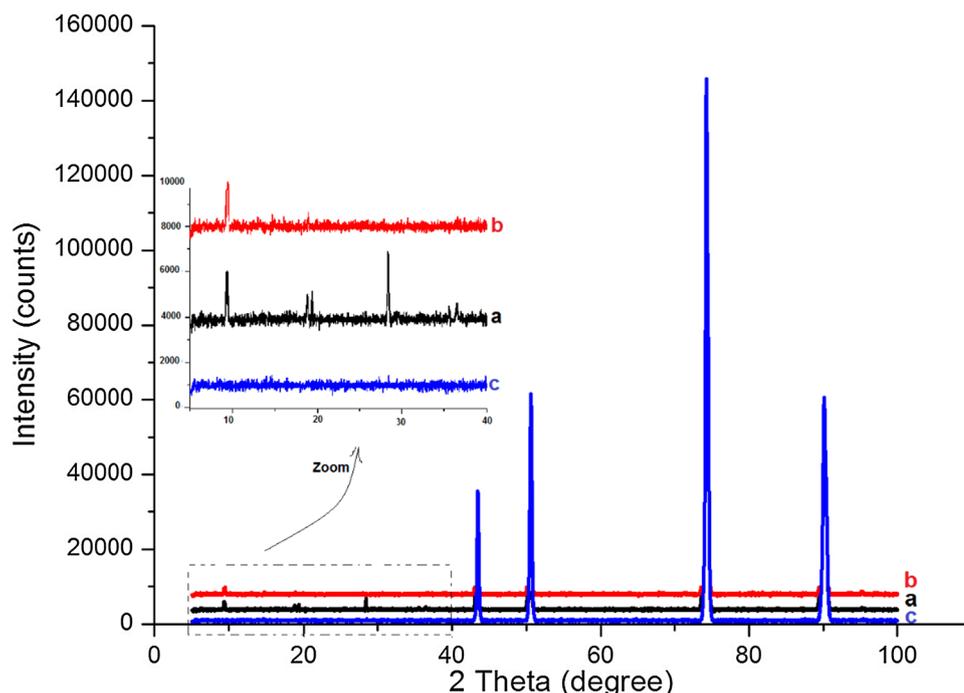
$$K = \frac{[\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}]}{([\text{TiO}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2])} = (8.7 \pm 1.4) \times 10^3$$

Titanyl ions complexing is achieved to decrease their reduction rate, to obtain more homogeneous films and also to prevent their reduction to titanium with oxidation degrees Ti (0) or Ti (+III).

Step 2: Acidification

Since TiOSO_4 is prepared according to the sulfate process which involves an amount of free acid, the addition of sulfuric acid is paramount. Indeed, on the one hand, it increases the miscibility of the solution and consequently

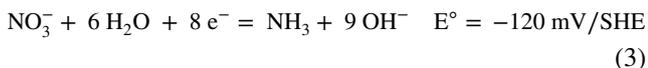
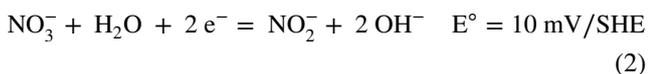
Fig. 4 XRD pattern of (a) titanium oxyhydroxide deposit, (b) manganese oxide deposit, (c) composite deposit



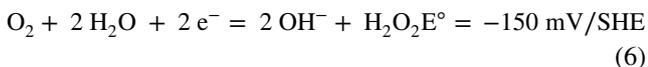
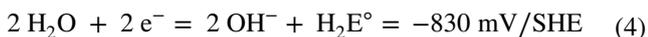
promotes dispersion of titanyl ions which facilitates their complexation by hydrogen peroxide and, on the other hand, prevents the formation of titanium hydroxides by operating at acid pH.

Step 3: addition of nitrate ions

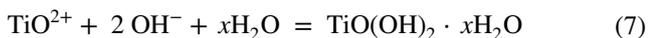
An excess amount of potassium nitrate is added to the electroplating bath. It is essentially NO_3^- ions that are involved during electrolysis. In fact, their reduction at more cathodic potentials than -1500 mV/SSE produces hydroxide ions [15, 16].



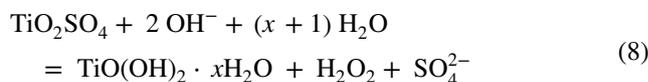
It should be noted that hydroxide ions can also be produced by reduction of water and dissolved oxygen [16, 17].



The release of OH^- ions increases the pH near the working electrode, thus promoting the formation of a white gel of titanium oxyhydroxide $\text{TiO}(\text{OH})_2$ according to:

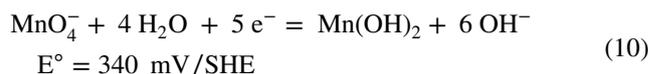
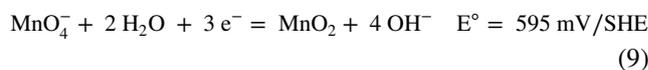


The deposition reaction that occurs is as follows:



The order of addition of reagents in the bath is therefore very important. Indeed, the peroxo-titanium complex, formed between TiOSO_4 and H_2O_2 , reacts with OH^- ions, resulting from the reduction of NO_3^- ions, to form titanium oxyhydroxide gel $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

Unlike titanium oxyhydroxide formation mechanism, which is a cathodic electrodeposition by local increase of pH near the working electrode, the formation of manganese oxide above the first deposit of titanium oxyhydroxide is carried out by direct reduction of permanganate ions MnO_4^- according to the following reactions [18]:



The intense hydrogen evolution near the working electrode is always present during the formation of deposits on pure copper. Indeed, the potential and the current imposed for the electrolytic deposition of titanium oxyhydroxide and manganese oxide respectively promote parasitic reactions of H_2 electrogeneration according to reactions (4) and (11) [16].



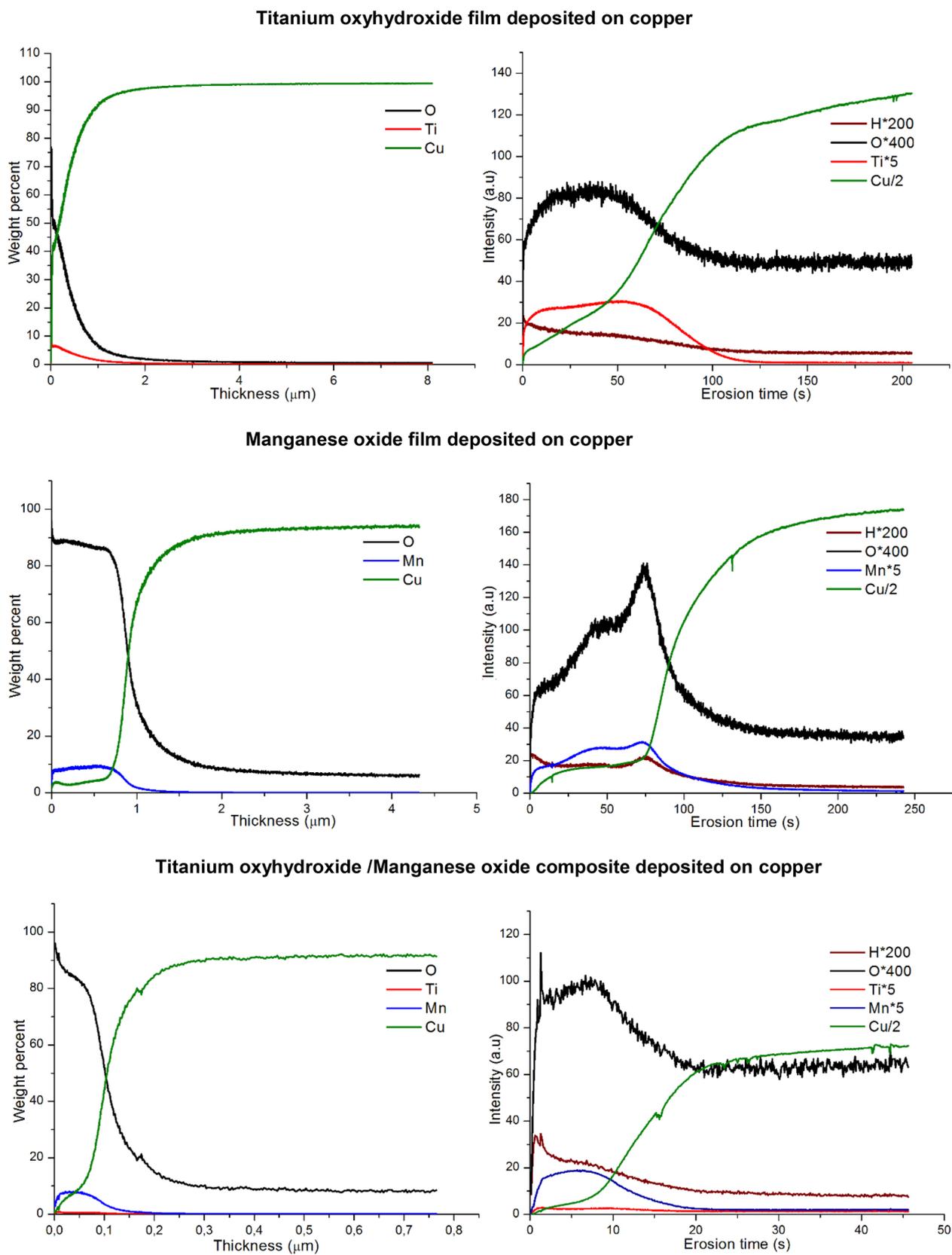


Fig. 5 GD-OES dispersion profiles of elements for different coatings electrodeposited on pure copper (Quantitative and qualitative analysis)

The instability of current density measured in the chrono-amperometric curve relating to titanium oxyhydroxide formation showed well the slowness of growth stage of $\text{TiO}(\text{OH})_2$ first germs and their recovery (curve not shown).

Unlike metal alloys where a stability of current density is recorded which reflect that ions diffusion in solution becomes the limiting step of film growth reaction, titanium oxyhydroxide film formed is non-passive because of the high value and the non-stability of the recorded residual current.

Hence, the necessity of depositing manganese oxide MnO_2 in order to repair imperfections and pores resulting from the non-uniformity of titanium oxyhydroxide films already formed on pure copper. The choice of manganese oxide is based on its important electrochemical and magnetic characteristics and especially its nanometric dimension (demonstrated above by XRD). All these properties facilitate its incorporation in titanium oxyhydroxide film thus promoting the formation of a composite coating on pure copper based on titanium and manganese.

The electrochemical preparation of composite deposit on pure copper can be summarized into two steps; a step of titanium oxyhydroxide nucleation followed by an interaction between the doping material, namely manganese oxide and titanium aggregates [5]. These two steps are clearly identified by a change in deposits color from a white titanium oxyhydroxide to a brown composite [19].

In fact, oxygen acquires a more negative charge in titanium oxyhydroxide than manganese oxide since the electrons are less retained by Ti^{4+} (greater ionic radius and lower electronegativity than Mn^{4+}). The incorporation of manganese oxide into pores and imperfections, created by the non-uniformity of the first deposit $\text{TiO}(\text{OH})_2$, takes place according to an electrostatic interaction where Mn^{4+} ions (derived from MnO_2) are adsorbed onto copper coated surface forming an Mn-O-Ti system [5]. In uncoated copper areas, manganese is in the form of an oxide MnO_2 (composition of P1 particles in Fig. 2.a).

The presence of titanium and manganese in the EDS spectrum of composite deposit with constant atomic percentages of 11.2 and 13.7% respectively confirms the good dispersion of manganese oxide (precursor dopant) in titanium oxyhydroxide (doped material) [5, 19, 20].

3.3 Electrochemical Behavior

3.3.1 Linear Polarization Curves

To study the electrolytic behavior of copper coated by titanium oxyhydroxide/manganese oxide composite, the free potential was first recorded for 1 h in 3% NaCl medium. The results are summarized in Table 3.

Table 3 Open circuit potential values after 1 h of immersion in chloride medium

Deposit	Bare copper	Copper coated by titanium oxyhydroxide	Copper coated by titanium oxyhydroxide / manganese oxide
E_{oc} (mV/SCE)	- 220	- 243	- 156

Generally, the potential evolves in the following increasing direction:

E_{oc} (titanium oxyhydroxide) < E_{oc} (bare Cu) < E_{oc} (titanium oxyhydroxide/manganese oxide)

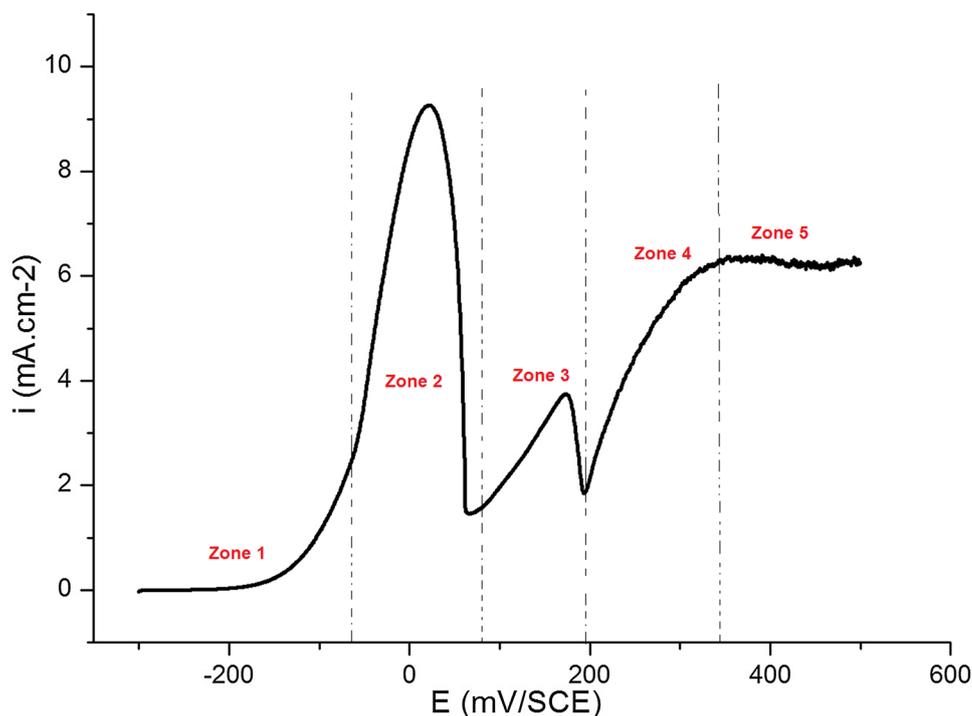
This demonstrates the anodic power of manganese oxide for titanium oxyhydroxide electrodeposited first on pure copper. Indeed, the free potential of composite coating present more noble values. In addition, we observe that a high potential margin of 80 mV/SCE is verified between the elaborated films of titanium oxyhydroxide and the composite.

To better understand the effect of composite film on the electrochemical activity of copper, the anodic behavior of bare copper (1 cm^2 active area) in sodium chloride solution after 1-h stabilization was first studied (Fig. 6).

The linear polarization curve of bare copper in 3% NaCl is divided into 5 zones:

- Zone 1 corresponding to an increase in anodic current marking the beginning of copper dissolution in monovalent ion Cu^+ ($E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 521$ mV/SHE [21]).
- Zone 2 corresponding to cuprite Cu_2O formation peak which can be also divided into two parts:
 - The first part corresponds to a progressive and significant increase in current due to the rapid formation of a CuCl film resulting from the precipitation of a part of cuprous ions Cu^+ in chloride medium [22] ($K_s = 1.85 \times 10^{-7}$ in water at 25 °C [23]). This CuCl film is non-passive since it is soluble in chloride medium.
 - The second part corresponds to a reduction in current density proving the formation of a Cu_2O passivation layer formed on the copper surface, which is more or less blocking for the passage of current.
- However, regardless of the composition of this Cu_2O passivating layer, it is unstable in NaCl medium.
- Zone 3 related to an increase in current corresponding to copper dissolution in bivalent ion Cu^{2+} ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 337$ mV/SHE [21]).
- The decrease in the subsequent current results from the formation of a passive layer of copper oxide CuO .
- Zone 4 where the current density increases due to the depassivation of cuprous oxide film CuO observed

Fig. 6 Anodic polarization curve of bare copper (1 cm^2) immersed in 3% NaCl solution. Linear scanning -300 mV to 500 mV/SCE and scanning rate 1 mV/s



especially at low local pH [24] or to oxygen evolution and metal oxidation.

- Zone 5 where the measured current density is vibratory and unstable corresponding to the transpassivation domain which is a deep pit; the value of current density becomes lower when the pit is deeper.

The polarization curves of bare copper, titanium oxyhydroxide and, composite films are plotted after 1 h of stabilization in chloride medium (Fig. 7).

The coulombic ratios R_1 and R_2 required for the production of copper oxides Cu_2O and CuO respectively during the linear

Fig. 7 $I=f(E)$ curves recorded in 3% NaCl medium of **a** Cu (1 cm^2) coated with titanium oxyhydroxide, **b** Cu (1 cm^2) coated with titanium oxyhydroxide/manganese oxide, **c** Bare Cu (1 cm^2). Linear scanning: - 300 to 500 mV/SCE and scanning rate 1 mV/s

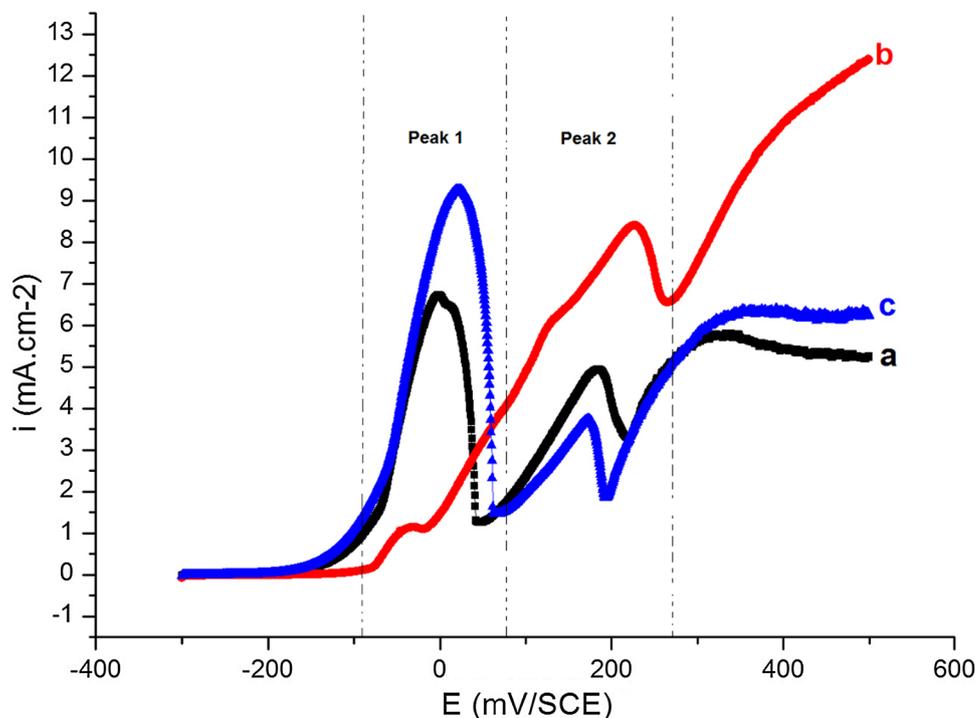


Table 4 Coulombic ratios for P1 and P2 peaks for bare and coated copper

	Peak 1				Peak 2			
	Q ₁ (mC cm ⁻²)	E ₁ (mV/SCE)	i ₁ (mA cm ⁻²)	R ₁	Q ₂ (mC cm ⁻²)	E ₂ (mV/SCE)	i ₂ (mA cm ⁻²)	R ₂
Bare copper (BC)	896.2	21.5	9.3	1	267.5	173.0	3.7	1
Cu coated with titanium oxyhydroxide	555.1	- 1.50	6.7	1.6	380.4	184.5	4.9	0.7
Cu coated with titanium oxyhydroxide/manganese oxide	71.3	- 31.5	1.1	12.6	763.4	227.0	8.4	0.4

polarization curve of bare and coated copper are calculated (Table 4) from the following equations:

$$R_1 = \frac{Q_{1BC}}{Q_1} \quad (12)$$

$$R_2 = \frac{Q_{2BC}}{Q_2} \quad (13)$$

Q_{1BC} and Q_{2BC} are the electrical quantities required to produce respectively copper oxides (I) and (II) for a given time, they correspond to the charge quantities of the 2 peaks obtained from the linear polarization curve of bare copper BC.

Q₁ and Q₂ correspond to the amounts of total electrical quantities for peaks 1 and 2 respectively passing through the cell during the same time; they are deduced from the linear polarization curves of coated copper.

The coulombic ratio is equal to one if the formation reaction of each oxide takes place alone on the electrode surface; this is observed with bare copper. However, it may

be greater than one in the coulombic ratio R₁ required for cuprite formation.

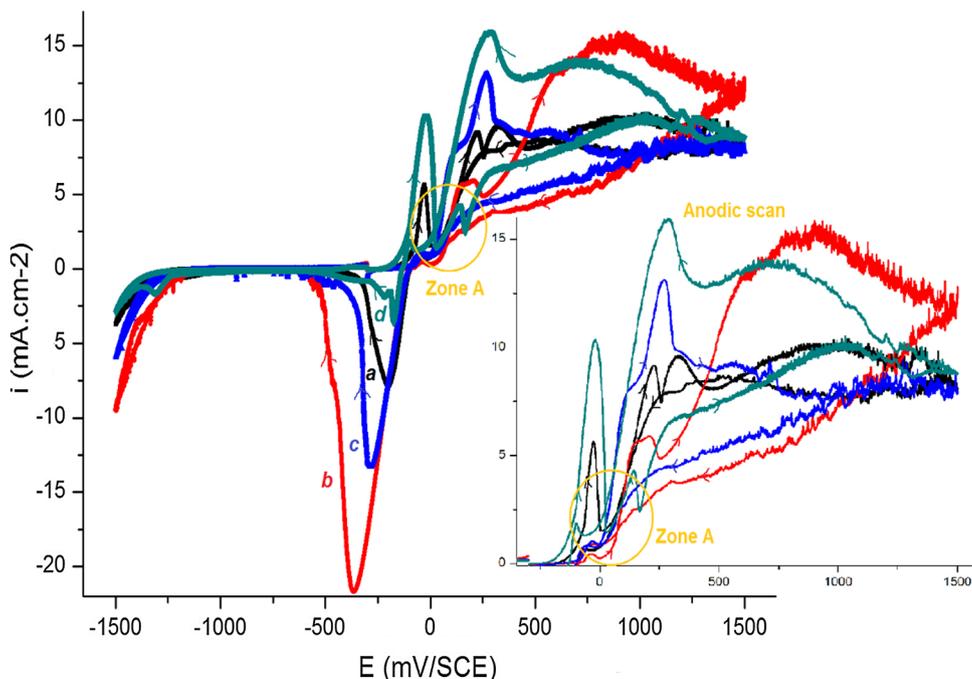
When several reactions occur simultaneously at the electrode/solution interface, the ratio is usually less than one. The coulombic ratio required for cuprous oxide formation in copper coated with the composite is very low which confirms the presence of another oxidation reaction on the copper surface.

To better understand the origin of these oxidation reactions whether they are related to the substrate or to some species of titanium oxyhydroxide or manganese oxide deposits, we proceed by plotting cyclic voltammetric curves of bare and coated copper in 3% NaCl medium (Fig. 8).

The cyclic voltammetric curve of bare copper in 3% NaCl reveals the presence of two anodic peaks at - 15.2 and 141.5 mV/SCE; the first one is related to the formation of the CuCl film [25] and the Cu₂O passive layer.

The second anodic pic is related to the oxidation of Cu₂O and the formation of soluble cuprous ions Cu²⁺ and cuprous oxide CuO given that the pH is less than 7 [26]. This peak is followed by a high-intensity current level and a very large

Fig. 8 Cyclic voltammetric curve in 3% NaCl medium of **a** Cu (1 cm²) coated with TiO(OH)₂ deposit, **b** Cu (1 cm²) coated with TiO(OH)₂/MnO₂ composite, **c** Cu (1 cm²) coated with MnO₂ deposit, **d** Bare Cu (1 cm²). Anodic scan from - 300 to 1500 mV/SCE. Cathodic scan from 1500 to - 1500 mV/SCE. Scanning rate 1 mV/s



hysteresis loop confirming a process of depassivation of films formed on the copper surface during the anodic scanning [27].

For the cathodic region, two reduction peaks were observed. The main one at -176.9 mV/SCE corresponds to the reduction of soluble copper (8) and copper chloride films and the second one with lower intensity at -1309 mV/SCE is attributed to the reduction of copper oxides (II), such as CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [26] formed above cupric oxide Cu_2O which also undergoes a reduction. The low intensity of this peak is attributed to the small amount of copper oxides formed during a short immersion time in chloride medium [25].

By comparing the cyclic voltammetric curves of bare and coated copper, three important points are deduced:

- First, the presence of a cross (Zone A) between the anodic and cathodic curves in bare copper and copper coated by manganese oxide and by the composite confirms the presence of a nucleation process and a new phase formation which leads to a change in the surface condition of the electrode [28]. In other words, the processes of formation of the passivation layers of cuprite Cu_2O and tenorite CuO on bare copper are interdependent [29] and successive in the same way for the dispersion of manganese oxides in the pores of titanium oxyhydroxide.

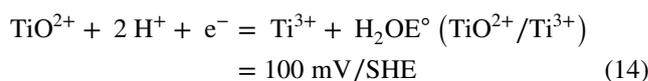
Whereas the formation of titanium oxyhydroxide on copper is carried out alone and independently of other secondary reactions, this explains the absence of cross-linking in its cyclic voltammetric curve.

Second, an attenuation of Cu_2O formation peak in the case of coated copper is explained by a decrease in the number of adsorption sites of Cl^- ions on copper surface due to the electrodeposits, but these films do not cover completely copper active surface resulting in a decrease in the intensity of this anodic peak instead of its removal. In addition, the intensity of this peak is very low in the case of copper coated with manganese oxide and with the composite material, this being related to the aspect of these deposits, which are more covering than titanium oxyhydroxide.

Finally, an increase in the intensity of CuO peak formation of coated copper shows the presence of another oxidation reaction, which does not involve the species forming the deposits.

Indeed, titanium oxyhydroxide and the mixed composite react only on reduction:

For titanium oxyhydroxide, Cl^- doesn't complex TiO^{2+} , which doesn't lead to the dissolution of titanium oxyhydroxide. This deposit remains passive in chloride medium. In addition, the oxidation state of titanium in the deposit is the highest (+IV) so it can be only reduced at -194 mV/SCE to Ti^{3+} according to reaction (14, 25) [30].

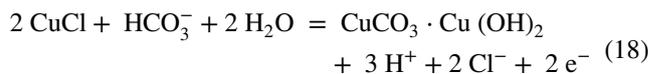


For manganese and composite deposits, copper behaves as anode while manganese oxide is the cathode, which undergoes reduction, by following an adsorption/desorption mechanism on copper surface, with the alkaline cations Na^+ or hydrated protons H^+ present in the electrolyte according to the following reactions [31]:



The insertion/extraction process occurs essentially with the crystal structures of manganese oxide and since the deposits are rather amorphous (result demonstrated by XRD analysis above), the reduction then follows an adsorption/desorption process [31].

Therefore, the increase of tenorite peak is connected only to the substrate. In fact, cuprous chloride CuCl formed at the beginning of the linear sweep undergoes oxidation at more positive potentials between 207 and 272 mV/SCE to release either Cu^{2+} ions or to promote the formation of copper hydroxides and carbonates according to reactions (17) and (18) [27].



These results show the antioxidant power of copper for composite deposit. In other words, copper reacts with oxidizing agents present in the electrolytic medium NaCl essentially oxygen and chloride by preventing them from reacting with the composite which remains electropassive in oxidation but changes morphology after cathodic scanning, following the reduction of TiO^{2+} to Ti(III) and the formation of MnOONa and MnOOH according to an adsorption-reduction mechanism.

Manganese oxide and titanium oxyhydroxide coatings exhibit an electropassivity in oxidation to initiate exclusively copper oxidation at anodic potentials. This behavior is similar when oxides and oxyhydroxides were employed in the development of a high-active 3D catalyst electrode for water oxidation in alkaline media [32–35].

3.3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy

3.3.2.1 Modeling of copper surface modified by $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ after one hour of immersion in 3%NaCl Nyquist and Bode diagrams of copper coated with $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$

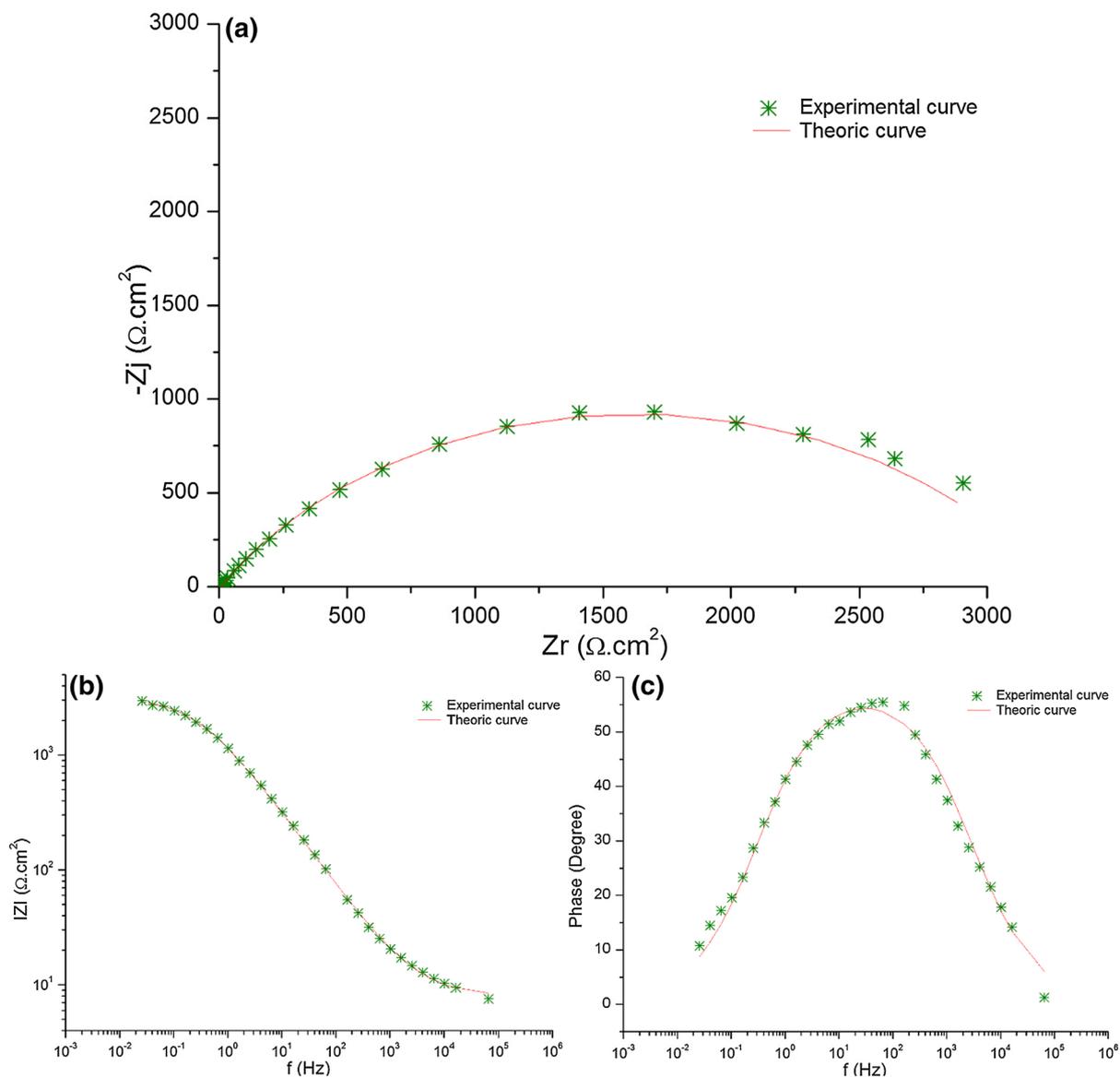


Fig. 9 Impedance diagrams obtained for copper coated with TiO(OH)₂/MnO₂ composite after one hour of immersion in 3% NaCl **a** Nyquist representation, **b** Bode representation of impedance magni-

tude as a function of frequency, **c** Bode representation of phase angle as a function of frequency

composite film after one hour of immersion in 3% NaCl are presented in Fig. 9.

Impedance diagrams show a capacitive behavior. Two equivalent electrical circuits were used for impedance modeling; the first one of two-time constants but since the capacities found did not belong to the usual margin and the error obtained was so high that this circuit hadn't been taken into consideration. For this reason, we have been satisfied with a single-time-constant circuit assigned to a charge transfer process with a modeling error, which does not exceed 10^{-3} (Fig. 10).

The equivalent electrical circuit used (Fig. 10) includes the electrolyte resistance R_e connected in series with a



Fig. 10 Equivalent electrical circuit used for modeling the electrochemical impedance spectra of copper coated by TiO(OH)₂/MnO₂ composite

constant phase element CPE (Q, α) which reflects the heterogeneity and roughness of copper surface coated with TiO(OH)₂/MnO₂ composite. This non-ideal capacitance Q

is that of the double layer which is connected parallel to the charge transfer resistance R_{ct} .

It should be noted that the order and the manner of connection (in series or in parallel) of different electronic component depend on the order in which the various physical phenomena take place (electrolyte resistance, electrical double layer, and charge transfer).

For successful modeling, a way to verify the validity of the equivalent electrical circuit is to determine graphically the values of different electrochemical parameters.

3.3.3 Graphical Methods

3.3.3.1 Determination of Resistance Values The values of electrolyte resistance R_e and R_{ct} resistance corresponding to $Z_{0.01\text{Hz}}$ can be determined by graphical method. The horizontal high-frequency asymptote of $Z_r = f(\text{Log}(\text{freq}))$ curve (Fig. 11) is used to determine graphically the electrolyte resistance value $8.8 \Omega \text{ cm}^2$ which is comparable to that obtained by impedance modeling $7.9 \Omega \text{ cm}^2$.

Due to the absence of a horizontal asymptote at low frequency, we can't confirm graphically $Z_{0.01\text{Hz}}$ value obtained by modeling.

3.3.3.2 Determination of Q_{eff} and α Values According to impedance modeling, we note the presence of a CPE behavior attributed to the heterogeneity of the coated copper surface. The α coefficient which translates the deviation from the ideal system ($\alpha = 1$) represents the slope of $\text{Log} |Z_j| = f(\text{Log}(\text{freq}))$ curve (Fig. 12).

We plot $Q_{eff} = f(\text{Log}(\text{freq}))$ curve (Fig. 13) using the following equation [36]:

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \times \left(\frac{-1}{Z_j \times (2\pi f)^\alpha}\right) \quad (19)$$

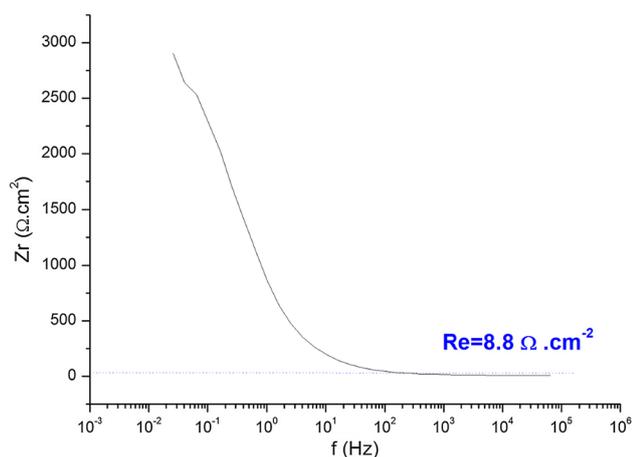


Fig. 11 Curve $Z_r = f(\text{Log}(\text{freq}))$ curve of copper coated with $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite after 1 h of immersion in 3% NaCl solution

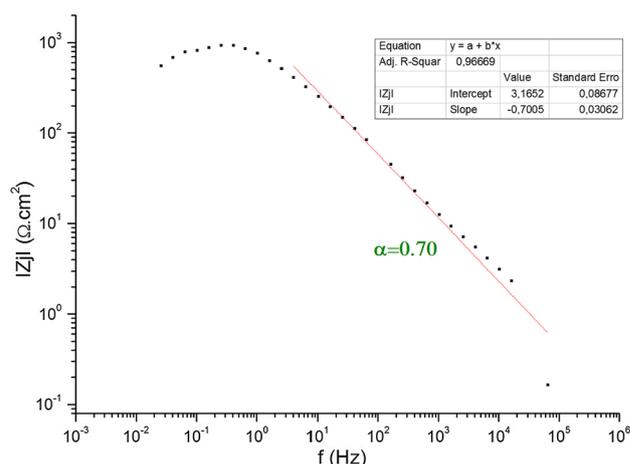


Fig. 12 Imaginary part as a function of frequency (Logarithmic scale) of copper coated with $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite after one hour of immersion in 3% NaCl solution

The horizontal asymptote gives Q_{eff} value for $\alpha = 0.70$.

To better interpret the double layer capacitance value, it's necessary to pass from $Q_{eff} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\alpha)$ to $C_{eff} (\text{F cm}^{-2})$ using the equation [37]:

$$C_{eff} = \frac{(Q_{eff} \times R_{ct})^{\frac{1}{\alpha}}}{R_{ct}} \quad (20)$$

We compare in Table 5 the electrochemical parameters R_e and Q estimated from the adjustment of impedance diagrams and deduced by graphical methods.

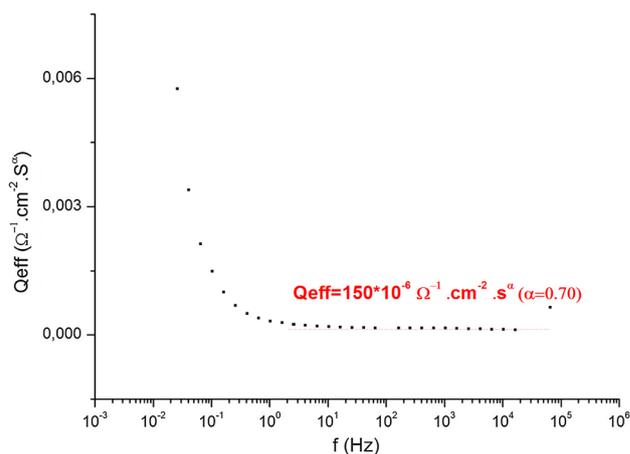


Fig. 13 Determination of effective CPE coefficient of copper coated with the composite after 1 h of immersion in 3% NaCl solution

Table 5 Electrochemical parameters of copper coated with TiO(OH)₂/MnO₂ composite after one hour of immersion in 3% NaCl solution

Electrochemical parameters	Re±0.1 (Ω.cm ²)	Qeff±1 (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ)	Ceff±1 (μF.cm ⁻²)	α±0.01	Rct±1 (Ω.cm ²)
Values obtained by impedance modeling	7.9	201 x 10 ⁻⁶	-	0.73	3247
Values deduced by graphical methods	8.8	150 x 10 ⁻⁶	110	0.70	-

3.3.4 Evaluation of the Stability of TiO(OH)₂/MnO₂ Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy

The stability over time of TiO(OH)₂/MnO₂ composite in 3% NaCl medium is ensured by following the evolution of characteristic parameters of the electrochemical interface. Nyquist and Bode's diagrams recorded at different immersion times are illustrated in Fig. 14.

The diameter of the flattened capacitive loop, observed in 1 h of immersion in the Nyquist diagram, increases over time. Also, Bode diagrams show that the modulus of the impedance raises during immersion, reflecting the improvement of efficiency of TiO(OH)₂/MnO₂ composite. The phase angles also increase slightly indicating that the coating doesn't undergo degradation and remains effective during immersion time.

Impedance diagrams (Nyquist and Bode) follow the same pattern during immersion time, which justifies the use of the same equivalent electrical circuit adapted for modeling impedance diagrams of 1 h of immersion (Fig. 10). The same methodology was used to calculate the electrochemical parameters by graphical methods. The results are grouped in Table 6.

According to impedance diagrams, we distinguish between two zones:

- An area where the charge transfer resistance progressively increases from 3000 to 9000 to 16,000 Ω cm² for an immersion time of 1 h to 3 days to 7 days respectively due to the presence of a composite film on the copper surface.
- An area where the charge transfer resistance reaches a constant and high value, there is a change in copper surface, the film becomes more resistant. This optimum value achieved indicates an effective protection marked by a stability of the composite electrodeposited on pure copper; the film imperfections have been colmatated by copper oxides, which makes the surface more resistant within 3 days.

The increase in the size of impedance diagrams is not related to the composite formed on copper but undoubtedly to the passive behavior of the substrate during immersion

in NaCl medium. In fact, bare copper undergoes a continuity of transformations in the presence of chloride ions to form copper oxides I and II which blocks the pores present in TiO(OH)₂/MnO₂ composite. This result explains the increase of the double layer capacitance during immersion time.

The morphology of the composite deposit is closely related to the composition of the medium in which it's located and the electrochemical tests to be applied. For electrochemical impedance spectroscopy, the composite, immersed over time in NaCl solution, preserves its nodular morphology, characteristic of titanium oxyhydroxide and manganese oxide films, but some copper products such as nantokite CuCl, cuprite Cu₂O, and atacamite CuCl(OH)₃ can be formed over time to colmatate the pores present in TiO(OH)₂/MnO₂ composite without changing its structure.

The film composition formed during immersion will be well detected by the XPS surface analysis technique, which is a perspective in our work. Also, the morphology of copper surface modified by TiO(OH)₂/MnO₂ composite after 216 h of immersion will be as well studied.

4 Conclusion

1. Titanium oxyhydroxide/manganese oxide composite was elaborated on pure copper in two separate baths where not only the method is changed but also the electroplating mechanism. Indeed, titanium oxyhydroxide is first formed on pure copper by chronoamperometry from an acidic sulfate bath; it is an electrodeposition mechanism by a local increase of pH near copper electrode resulting from the release of hydroxides due to the reduction of nitrate ions at imposed potential. Secondly, manganese oxide formation on copper, already coated with titanium oxyhydroxide, is carried out from an aqueous permanganate bath by direct reduction of permanganate ions. In uncoated copper areas, manganese oxide MnO₂ is formed while in the pores of TiO(OH)₂, an electrostatic interaction between the two deposits leads to the formation of Mn-O-Ti system [5].

The morphological analysis showed that TiO(OH)₂/MnO₂ composite electrodeposited on pure copper has a

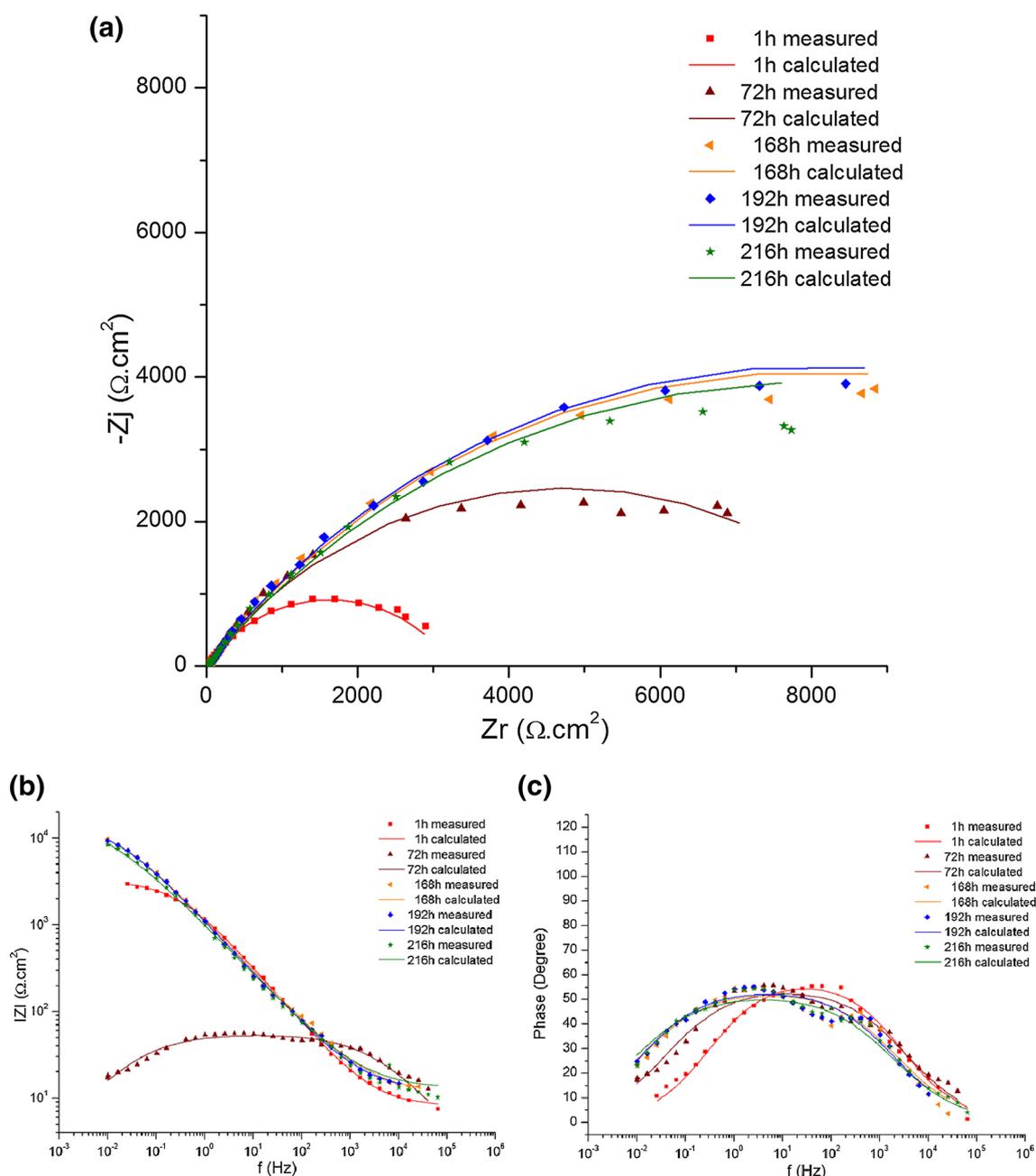


Fig. 14 Impedance diagrams obtained for copper coated with $\text{TiO(OH)}_2/\text{MnO}_2$ composite at different immersion time in 3% NaCl **a** Nyquist representation, **b** Bode representation of impedance magni-

tude as a function of frequency, **c** Bode representation of phase angle as a function of frequency

nodular structure whose nodules accumulate in the form of islands separated by deep cracks. The EDS spectrum of this composite detects the presence of titanium and manganese with nearly similar atomic percentages 11.2 and 13.7% respectively, this confirms the co-distribution of these two elements and essentially of the doping precursor, namely manganese oxide. This result was well confirmed by the XRD spectrum of the composite,

which reveals the absence of the crystalline phases; the amorphous structure of the composite is the proof of a good dispersion of manganese oxide in the pores of titanium oxyhydroxide elaborated first on copper.

1. The electrochemical activity of copper coated with $\text{TiO(OH)}_2/\text{MnO}_2$ composite was studied in 3% NaCl medium.

Table 6 Electrochemical parameters of copper coated with TiO(OH)₂/MnO₂ composite after different immersion time in 3% NaCl solution

Time (h)	1	72	168	192	216
Equivalent circuit	R(QR)	R(QR)	R(QR)	R(QR)	R(QR)
Re ± 0.1 (Ω cm ²)	7.9 8.8 ^a	8.9 10.5 ^a	11.6 13.7 ^a	11.8 14.7 ^a	12.8 11.5 ^a
CPE ± 0.1 (S s ^α cm ⁻²)	201.0 × 10 ⁻⁶	245.5 × 10 ⁻⁶	283.2 × 10 ⁻⁶	292.6 × 10 ⁻⁶	338.8 × 10 ⁻⁶
Qeff ^a ± 1 (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ^α)	150 × 10 ⁻⁶	236 × 10 ⁻⁶	303 × 10 ⁻⁶	342 × 10 ⁻⁶	367 × 10 ⁻⁶
α ± 0.01	0.73 0.70 ^a	0.80 0.62 ^a	0.80 0.61 ^a	0.80 0.59 ^a	0.80 0.58 ^a
Ceff ^a ± 1 (μF cm ⁻²)	110	386	832	1121	1323
Rct ± 1 (Ω cm ²)	3247	9457	16010	16150	16010

^a Values obtained by graphical methods

The linear polarization curve showed, on the one hand, a very great attenuation of cuprite formation peak and on the other hand, an increase in the intensity of cuprous oxide formation translated by a coulombic ratio less than 1 suggesting the presence of other oxidation reactions. Cyclic voltammetry shows that titanium oxyhydroxide and manganese oxide deposits react initially in reduction; titanyl ions reduce to Ti(III) while manganese oxide reduces with Na⁺ and H⁺ cations present in the electrolyte into MnOONa and MnOOH according to an adsorption-reduction mechanism.

The electropassive behavior in oxidation of titanium oxyhydroxide and manganese oxide showed well the antioxidant power of copper for the composite. In fact, copper reacts with oxidizing agents essentially chloride and oxygen ions to form a series of oxidation reactions forming Cu₂O, CuO, CuCl, Cu(OH)₂ and Cu₂(OH)₃Cl.

The electrochemical impedance diagrams of the composite showed an increase in the charge transfer resistance and in the double layer capacitance during its immersion in chloride medium. This is due to copper passive compounds formed spontaneously in aggressive NaCl medium to colmatate the pores present in TiO(OH)₂/MnO₂ composite film.

In this study, we have demonstrated the importance of copper (the substrate) as antioxidant and passivator on the improvement of the efficiency and stability of TiO(OH)₂/MnO₂ composite (the coating) in chloride medium.

Conflict of interest On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

References

- Keller KA, Jefferson G, Kerans RJ (2014) Oxide-Oxide Composites. In: Bansal NP, Lamon J (eds) Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology. Wiley, Hoboken
- Xiong Q, Zheng C, Chi H, Zhang J, Ji Z (2017) Reconstruction of TiO₂/MnO₂-C nanotube/nanoflake core/shell arrays as high performance supercapacitor electrodes. *Nanotechnology* 28:1–9
- Momeni MM, Hakimian M, Kazempour A (2015) In-situ manganese doping of TiO₂ nanostructures via single-step electrochemical anodizing of titanium in an electrolyte containing potassium permanganate: a good visible-light photocatalyst. *Ceram Int* 41:13692–13701
- Zhou H, Zhang Y (2014) Enhanced electrochemical performance of manganese dioxide spheres deposited on a titanium dioxide nanotube arrays substrate. *J Power Sources* 272:866–879
- Xue M, Huang L, Qiang Wang J, Wang Y, Gao L, Zhu JH, Zou ZG (2008) The direct synthesis of mesoporous structured MnO₂/TiO₂ nanocomposite: a novel visible light active photocatalyst with large pore size. *Nanotechnology* 19:185604–185612
- Pendelyuk OI, Lisnycha TV, Strelko VV, Kirillov SA (2005) Amorphous MnO₂-TiO₂ composites as sorbents for Sr²⁺ and UO₂²⁺. *Adsorption* 11:799–804
- Wu K, Wang Y, Zhitomirsky I (2010) Electrophoretic deposition of TiO₂ and composite TiO₂-MnO₂ films using benzoic acid and phenolic molecules as charging additives. *J Colloid Interface Sci* 352:371–378
- Karuppuchamy S, Nonomura K, Yoshida T, Sugiura T, Minoura H (2002) Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* 151:19–27
- Wei J, Nagarajan N, Zhitomirsky I (2007) Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors. *J Mater Process Technol* 186:356–361
- Qafsaoui W (1992) Sensibilité du cuivre pur ou faiblement allié à la germination des piqures dans des solutions tampons contenant des ions chlorures, sulfates ou nitrates (Doctoral dissertation, National Polytechnic Institute of Toulouse). <http://www.theses.fr>

11. Augustin C (2008) Prévion des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024 (Doctoral dissertation, National School of Engineers in chemical and technological arts Toulouse). <http://thesis.inp-toulouse.fr>
12. Valova E, Georgieva J, Armanyanov S, Sotiropoulos S, Hubin A, Baert K, Raes M (2010) Morphology, structure and photoelectrocatalytic activity of TiO_2/WO_3 coatings obtained by pulsed electrodeposition onto stainless steel. *J Electrochem Soc* 157:D309–D315
13. Wei X, Zhang Y, Jiang Z, Liang A (2009) A simple and sensitive SPR method for trace H_2O_2 based on the TiO_2^{2+} complex and gold nanoparticles aggregation reactions. *Plasmonics* 4:181–185
14. Rotzinger FP, Gratzel M (1987) Characterization of the Perhydroxytitanyl (2+) ion in acidic aqueous solution. products and kinetics of its decomposition. *Chem Inorg* 26:3704–3708
15. Katsounaros I, Ipsakis D, Polatides C, Kyriacou G (2006) Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials. *Electrochim Acta* 52:1329–1338
16. Paidar M, Rousar I, Bouzek K (1999) Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. *J Appl Electrochem* 29:611–617
17. Housecroft CE, Sharpe AG (2010) *Chimie inorganique*. Boeck, Bruxelles
18. Haynes WM, Lide DR, Bruno TJ (2013) *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, Florida
19. Liao JY, Higgins D, Lui G, Chabot V, Xiao X, Chen Z (2013) Multifunctional $\text{TiO}_2\text{-C/MnO}_2$ core-double-shell nanowire arrays as high-performance 3D electrodes for lithium ion batteries. *Nano Lett* 13:5467–5473
20. Sorge AR, Turco M, Pilone G, Bagnasco G (2004) Decomposition of hydrogen peroxide on $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts. *J Propul Power* 20:1069–1075
21. Massey AG, Thompson NR, Johnson BFG (1973) *The chemistry of copper, silver and gold*. Pergamon Press, Oxford
22. Yuan B, Wang C, Li L, Chen S (2009) Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography. *Electrochem Commun* 11:1373–1376
23. Burgot JL (2011) *Chimie analytique et équilibres ioniques*. Ed. Tec & Doc, Paris
24. Tromans D, Sun RH (1992) Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions. *J Electrochem Soc* 139:1945–1951
25. Otmacic H, Telegdi J, Papp K, Stupnisek-Lisac E (2004) Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution. *J Appl Electrochem* 34:545–550
26. Benedetti AV, Sumodjo PTA, Nobe K, Cabot PL, Proud WG (1995) Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl. *Electrochim Acta* 40:2657–2668
27. Kear G, Barker BD, Stokes KR, Walsh FC (2007) Electrochemistry of non-aged 90–10 copper–nickel alloy (UNS C70610) as a function of fluid flow Part 2: cyclic voltammetry and characterisation of the corrosion mechanism. *Electrochim Acta* 52:2343–2351
28. Rogulski Z, Siwek H, Paleska I, Czerwinski A (2003) Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode. *J Electroanal Chem* 543:175–185
29. Hung A, Ohno I (1990) Electrochemical study of hypophosphite-reduced electroless copper deposition. *J Electrochem Soc* 137:918–921
30. Burgot JL (2012) *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Springer Science & Business Media
31. Benhaddad L, Makhoulfi L, Messaoudi B, Rahmouni K, Takenouti H (2011) Reactivity of nanostructured MnO_2 in alkaline medium studied with a microcavity electrode: effect of oxidizing agent. *J Mater Sci Technol* 27:585–593
32. Xiong Xiaoli, Ji Yuyao, Xie Maowen, You Chao, Yang Lin, Liu Zhiang, Asiri Abdullah M, Sun Xuping (2018) $\text{MnO}_2\text{-CoP}_3$ nanowires array: an efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction with enhanced activity. *Electrochem Commun* 86:161–165
33. Xiong Xiaoli, You Chao, Liu Zhiang, Asiri Abdullah M, Sun Xuping (2018) Co-doped CuO nanoarray: an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity. *ACS Sustain Chem Eng* 6:2883–2887
34. You Chao, Ji Yuyao, Liu Zhiang, Xiong Xiaoli, Sun Xuping (2018) Ultrathin CoFe-borate layer coated CoFe-LDH nanosheets array: a non-noble-metal 3D catalyst electrode for efficient and durable water oxidation in potassium borate. *Chem Commun* 54:5462–5465
35. Zhao Jinxu, Li Xianghong, Cui Guanwei, Sun Xuping (2018) Highly-active oxygen evolution electrocatalyzed by a Fe-doped NiCr_2O_4 nanoparticles film. *ACS Sustain Chem Eng* 6:1527–1531
36. Orazem ME, Pébère N, Tribollet B (2006) Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *J Electrochem Soc* 153:B129–B136
37. Orazem ME (2012) Application of impedance spectroscopy to characterize polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *ECS Trans* 50:247–260



Effect of Polyethylene Glycol 12000 on Morphology and Corrosion Behavior of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ Composite Electrodeposited on Pure Copper

Asma Boulares^{1,3} · Leila Dhouibi^{1,2} · Patrice Berçot³ · El Mustafa Rezzazi³

Received: 12 April 2019 / Accepted: 15 July 2019
© The Tunisian Chemical Society and Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract

In this study, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite was elaborated on pure copper in a two-step deposition process in the presence of 1% w/v of polyethylene glycol 12000 (PEG_{12000}). The influence of PEG_{12000} on the composite morphology, composition and surface roughness was studied by SEM–EDS and AFM techniques. The results show that a porous composite of a multilayer structure with PEG_{12000} dispersed spherical particles was synthesized. Though the roughness homogeneity of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ was slightly improved, carbon content ranges from 5 to 12 At% reflecting an adsorption process of PEG_{12000} during the composite deposition. Results were confirmed by XPS technique, which provides further evidence about the existence of PEG_{12000} . High-resolution C1s and O1s signals affirm the presence of the characteristic C–O bond, resulting from the coupling of PEG_{12000} on the composite surface. The electrochemical corrosion was evaluated in chloride medium by OCP measurements and linear polarisation curves. It was found that the corrosion resistance of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite was improved markedly in the presence of PEG_{12000} . The stability of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite was also studied by following the evolution of impedance parameters during immersion time in 0.05 M NaCl medium completed by a characterization of the composite morphology and composition at the end of immersion by SEM–EDS and XPS analysis. The composite indicates good stability due to the formation of PEG–CuCl complexes, capable of limiting the infiltration of Cl^- ions in both the composite and the substrate surfaces.

Keywords $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite · Morphology · Corrosion · XPS · EIS

1 Introduction

Over the last two decades, the development of composite coatings has achieved rapid and steady growth over traditional ones (metals, alloys, and polymers), due to their attractive properties at the origin of innovative technological solutions.

Copper and its alloys are used commonly in many industrial applications due to their excellent thermal and electrical conductivities. However, when subjected to severe conditions (harsh thermal conditions, friction, and aggressive medium), their durability notably reduced, and their corrosion then induced [1, 2]. By applying composite coatings, it is possible to prevent or limit copper corrosion [3–5].

Titanium oxide composites have been the subject of various research in recent years. Used as a surface coating, they provide the metal substrate with non-similar corrosion protection. Tatsuma et al. verified the effectiveness of $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ composite coatings against the corrosion of 304 stainless steel in 3% NaCl solution [6]. In light of this work, Subasri et al. developed photoelectrodes based on $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ composites on ITO to test its anticorrosive performance [7]. However, so far, there is no work in the literature on the applicability of $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ -based composite coatings.

✉ Asma Boulares
asma.boulares@yahoo.fr

¹ ENIT, Laboratoire de Recherche “Mécanique Appliquée et Ingénierie”, Equipe de recherche Corrosion et Protection des Métaux, Université de Tunis El Manar, BP 37, 1002 Belvédère, Tunisia

² IPEIT, Université de Tunis, Rue Jawaharlal Nehru, Montfleury, 1089 Tunis, Tunisia

³ Institut UTINAM, CNRS, UMR 6213, Université Bourgogne Franche-Comté, Besançon Cedex, France

In our previous work [8], a composite coating based on titanium oxyhydroxide and manganese oxide $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ was deposited on a copper substrate but showed limited corrosion resistance in aggressive chloride medium. However, due to its biocompatibility and non-toxicity, an approach has been adopted in this work to improve its anti-corrosive performance. The addition of polyethylene glycol (PEG) as an additive appears to be the most suitable solution. This choice is based on its interesting properties of corrosion inhibitor [9–11], size reducer [12, 13] and especially its ability to affect the physical properties of the medium without changing the reaction path of the composite formation.

PEG determines the final properties of deposits such as morphology and corrosion rate. Ballesteros et al. verified the presence of interactions between the PEG_{20000} and the electrode surface during the zinc nucleation process [14]. Wang et al. showed a deceleration of the initial corrosion rate of coated magnesium alloy in the presence of PEG [15]. A modification of the surface morphology and corrosion resistance of NiP/TiC composite deposited on carbon steel in the presence of PEG was also verified [16].

In this work, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite elaborated on pure copper without PEG addition [8] will be used as a reference coating to highlight the effect of PEG_{12000} on its surface characteristics, corrosion resistance, and electrochemical stability.

2 Experimental

2.1 Electroplating Conditions

The substrate is pure copper (1 cm^2) coated in a chemically inert resin to obtain active and reproducible surfaces. Before use, the copper substrate underwent a mechanical mirror polishing with an automatic polisher using SiC abrasive paper of increasing porosity from 1000 to 2400, then cleaned with demineralized water and finally dried with an absorptive paper.

All electrochemical experiments were carried out using a classical three-electrode cell, a copper substrate as a working electrode and a platinum-titanium plate as an auxiliary electrode. A mercury sulfate reference electrode MSE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, saturated K_2SO_4) ($E = +0.656\text{ V/NHE}$) was used during electrodeposition to prevent the diffusion of chloride ions. However, during corrosion tests in NaCl solution, it was replaced by a saturated calomel electrode SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, saturated KCl) ($E = +0.244\text{ V/NHE}$).

A $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite was electrodeposited on copper in two sequential steps from two separate aqueous solutions: titanium oxysulfate for the deposition of $\text{TiO}(\text{OH})_2$ and potassium permanganate for the electroplating of MnO_2 . The optimized amount of PEG_{12000} (1% w/v) was added in each electrolytic bath. It acts as an additive and also contributes as a co-solvent by lowering the polarity of water molecules [17]. The solutions were prepared immediately before each experiment. They were stirred continuously for one hour in an aerated aqueous medium to get maximum solubility. The experimental conditions and the plating bath compositions are shown in Table 1.

2.2 Analytical and Electrochemical Techniques

Surface morphology and chemical composition were evaluated using a scanning electron microscope (MEEL JOEL 5410 LV) coupled with dispersive energy spectroscopy (EDS CDUTM LEAPTM).

Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) was used to determine the dispersion profiles of various elements present in the elaborated composite. The monitoring of the evolution of elements in the coating was carried out from the extreme surface to the deposit/substrate interface. The instrument is Jobin–Yvon GD. The copper area used is 4 cm^2 in an argon atmosphere as an ionizing gas. In addition, the pressure and power were set at 650 Pa and 30 W, respectively.

CSI Nano-Observer atomic force microscope (AFM) was used to study the topography and surface roughness of composites on the copper substrate. The measurements

Table 1 Electroplating conditions of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite on a pure copper substrate

For $\text{TiO}(\text{OH})_2$ deposition	For MnO_2 deposition
TiOSO_4 0.02 M	KMnO_4 20 mM
H_2O_2 0.03 M	PEG [$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ with $M_w = 12,000\text{ g/mol}$] 1% w/v
H_2SO_4 0.05 M	pH 9.2
KNO_3 0.1 M	$\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$, stirred solution
PEG [$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ with $M_w = 12,000\text{ g/mol}$] 1% w/v	Imposed current density -2 mA cm^{-2}
pH 1.2	Time of deposition 60 min
$\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$, stirred solution	
Imposed potential—1852 mV vs. MSE	
Time of deposition 60 min	

were performed in contact mode at ambient temperature using nanofabricated probes with a highly doped single crystal silicon. All images were obtained at a scanning speed set at 1 line/s and are represented in the so-called height mode, in which the highest part appears brighter. Image processing and rugosimetric parameter determination were obtained from Digital Surf's Mountains software. For each sample, six roughness measurements were realized for each selected area ($50 \times 50 \mu\text{m}$).

Surface analysis was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The PHI 5000 Versa Probe used for analysis is equipped with Al-K α monochromatic radiation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), operated at a power of 50 W (15 kV).

The aperture had a 0.2 mm diameter. Photoelectrons were collected from a take-off angle of 45° (with respect to the sample surface). The pressure in the analysis chamber was conducted at an argon pressure of 10^{-8} Pa .

The C1s binding energy of carbon contamination was set at 284.8 eV. The charging effects were corrected accordingly. Band component analysis was achieved using the PHI Multipak software. The XPS spectra were fitted using a Gauss–Lorentz cross-product function and Shirley-type background subtraction (CasaXPS software). All peak intensities were normalized to a maximal value of 1 for comparison.

Corrosion studies were carried out in an aerated aqueous 0.5 M NaCl solution, maintained at room temperature and without stirring, using the same apparatus PGZ-401 employed during the composite deposition. The open circuit potential (OCP) measurement was monitored for one hour of stabilization in chloride medium. The linear polarization curves were recorded from the cathodic potential $E_{\text{cath}} = -300 \text{ mV}$ towards the anodic one $E_{\text{anod}} = +500 \text{ mV}$ vs. SCE with a scanning rate of 1 mV s^{-1} . OCP measurements were used not only to study the modifications that can occur on the copper surface during immersion (degradation, passivation or immunity), but mainly to fix the immersion time required to reach a stable potential (stationary regime), considered as an imperative condition to plot both the polarization curves and the impedance diagrams. Indeed, as its name applies, plotting the open circuit potential versus time required that no net current flow exists at the copper/electrolyte interface ($i = 0$), it can even be plotted using only the working and the reference electrodes, no counter electrode is needed at zero current.

In our case, the equilibrium time required to reach a steady state is determined implicitly through $\text{OCP} = f(t)$ curve and corresponds to the time that flows until reaching a stable potential ($\Delta E = 0$). Therefore, it's worthless to fix the equilibrium time before OCP measurements because it will hide the initial drop of OCP potential for bare and coated copper in chloride medium.

Regarding the linear polarization curves, they were plotted directly after OCP measurements, which already reached a steady state.

The stability of the composite developed on copper during aging in a weakly chlorinated medium (0.05 M NaCl), was evaluated basically by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For measurements, the frequency ranges from 100 kHz to 2 MHz with 10 points per decade using an amplitude of 10 mV peak to peak at the open circuit potential (OCP). The impedance spectra were fitted using the Equivalent Electric Circuit (EEC) model using a ZSimpWin software. Each experiment was performed at least three times to ensure reproducibility. Identical results were obtained for each analysis. The last experiment was then saved and reported.

Further information about the composite stability was obtained by XPS and MEB-EDS techniques by studying the surface characteristics and composition at the end of immersion.

3 Results and Discussion

3.1 Morphology and Chemical Composition of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ Composite

Figure 1 shows the SEM micrographs of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composites elaborated on a pure copper substrate, respectively from solutions without and with PEG_{12000} .

By comparing the SEM images, the effect of PEG_{12000} in the composite morphology is studied. In the absence of PEG_{12000} [8], the composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ is characterized by a coarse nodular morphology whose nodules accumulate in the form of islands separated by definite cracks. While the composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ shows a different microstructure based on a multilayer morphology with separate fissures.

The cracks in the composites are always existent even in the presence of PEG_{12000} , due to the cathodic values of the potential and current density applied for the formation of titanium oxyhydroxide and manganese oxide respectively. They generally occur for quite long electrolysis times due to the internal tensions created between the coating and the substrate and which are mainly expressed during the drying period.

We should note that despite its porous structure, an increase in the thickness of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite has been verified by GDOES profiling (Fig. 2). Indeed, the erosion time required to expose entirely the copper substrate, coated initially by $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite is about 120 s. This value is six times greater than that recorded on the GDOES profile of $\text{TiO}(\text{OH})_2/$

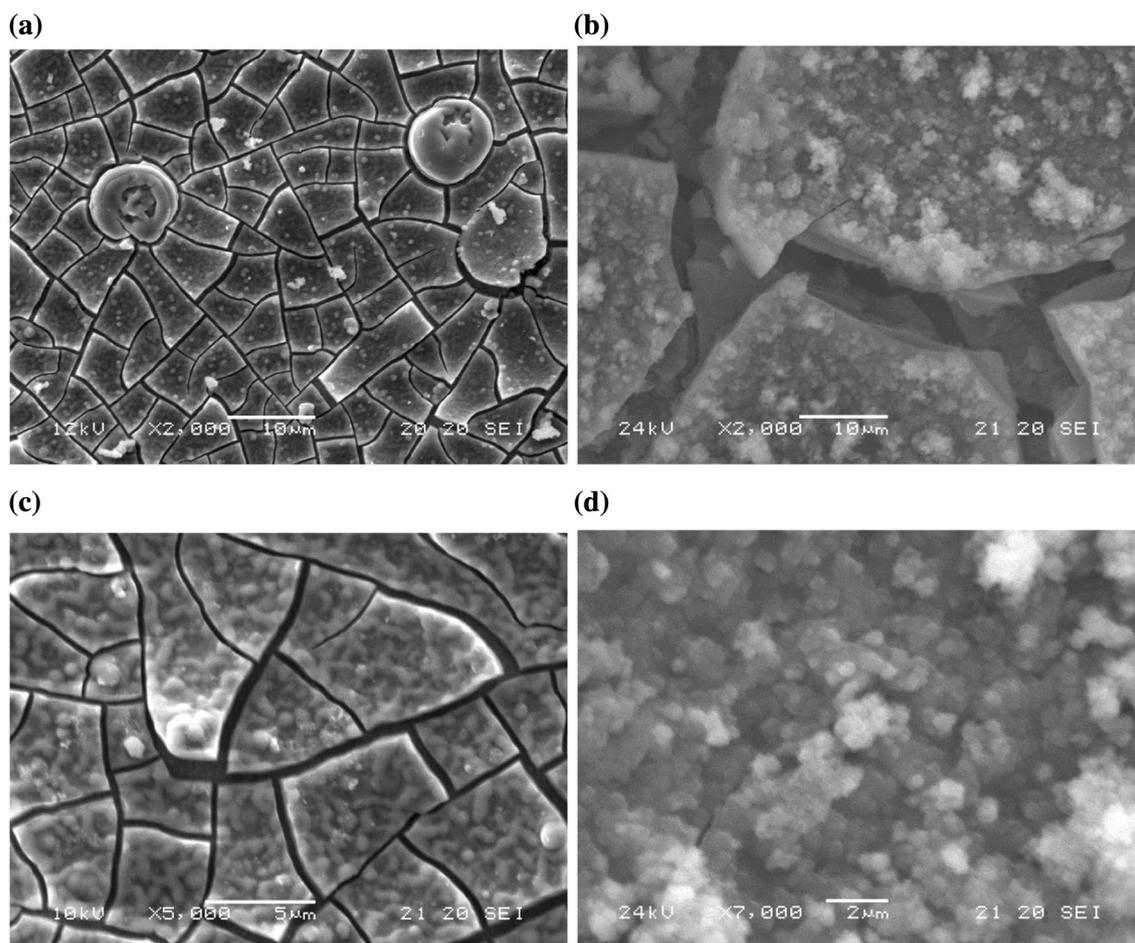


Fig. 1 SEM images of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c) [8] and $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d) composites developed on a pure copper substrate

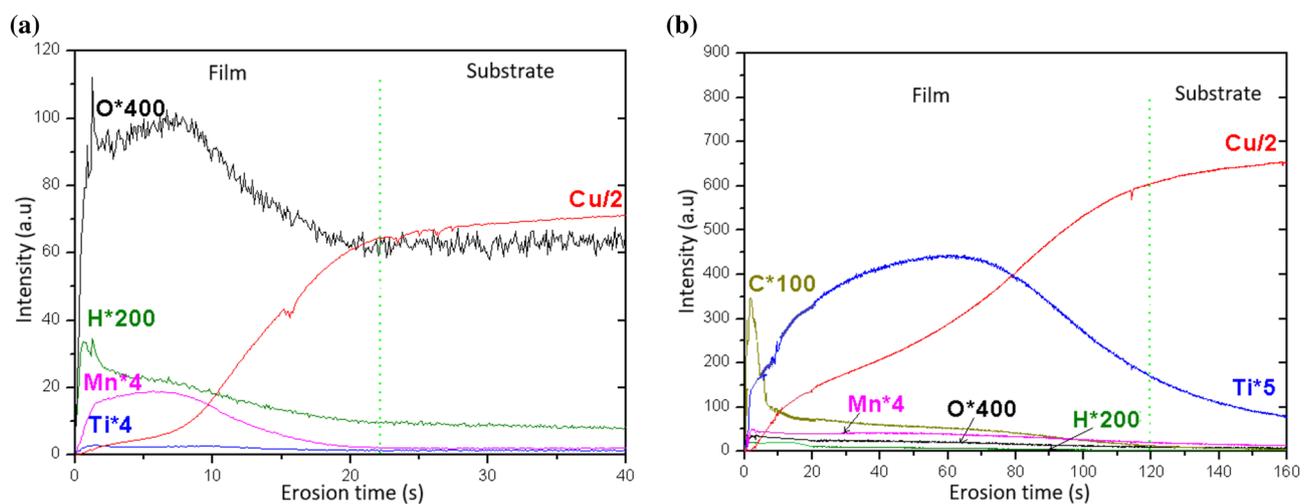


Fig. 2 Qualitative depth profile analysis of **a** $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and **b** $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composites deposited on pure copper

MnO₂ reference composite. This assumes that PEG₁₂₀₀₀ contributes to the composite thickening, by retarding the erosion of its constitutive elements, and therefore of the copper substrate. Moreover, carbon, manganese, titanium, and oxygen have almost the same dispersion profiles, suggesting that PEG₁₂₀₀₀ molecules follow TiO(OH)₂/MnO₂ composite during electroplating.

The EDS spectra (Fig. 4) show the chemical composition of the different selected zones (Fig. 3) of the composites elaborated on copper with and without PEG₁₂₀₀₀ addition.

For EDS analysis, the composition of TiO(OH)₂/MnO₂ reference composite is predictable, and since this technique has limited sensitivity for elements with low atomic number Z, the carbon hasn't taken into account in the EDS spectrum of PEG free composite [18], but rather in the later XPS analysis [19]. Indeed, the C1 s peak was employed as a charge correction reference during calibration. Therefore, its constant presence, in the XPS spectra, is linked to the contamination layer formed following the contact of TiO(OH)₂/MnO₂ composite with ambient air.

TiO(OH)₂/MnO₂ composite is characterized by an equitable distribution of titanium and manganese on the copper surface (11.2 and 13.7% respectively) (Fig. 4e), with the presence of two types of particles, spherical particles on the order of μm consisting essentially of manganese (Fig. 4a) and white gains in size close to nm containing mainly titanium (Fig. 4c).

Unlike the composite developed in the absence of PEG₁₂₀₀₀, the distribution of titanium and manganese on the surface of TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composite is rather uneven. Besides the asymmetric structure of the porous sublayers; titanium oxyhydroxide aggregated particles (Fig. 4b) and manganese oxide filaments (Fig. 4f), the carbon detected in the different selected areas of TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀

composite, is derived from PEG₁₂₀₀₀ adsorbed molecules. The bright white regions in the top layers (Fig. 3b) are attributed to PEG₁₂₀₀₀ molecules adsorbed on the composite surface, during electroplating, in the form of collapsed spherical grains. The adsorption process on the copper surface begins within the first seconds of the deposition, which affects directly the nucleation process and therefore the composite morphology [14].

The change of copper content is related to the multi-layer morphology of TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composite deposited on its surface. Indeed, Cu contents decrease with the increase of the composite thickness in the presence of PEG₁₂₀₀₀, as verified by GDOES, leading to a maximum coverage of the substrate surface.

3.2 AFM Analysis of TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ Composite

Besides the modification of the composite morphology and composition in the presence of PEG₁₂₀₀₀, the roughness was also affected. The surface topographies of TiO(OH)₂/MnO₂ and TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites were examined by AFM measurements (Fig. 5). The mean-square roughness R_q, the average surface roughness R_a and the maximum height R_z parameters were calculated from six measurements (Table 2).

It should be noted that the topography and thickness of the composites will affect the surface roughness values. Indeed, a multilayer structure in the case of TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ reinforces the margins of error in measurements (shading effect of peaks amplified by thickness increase). As a consequence, the measured roughness difference between the two composites has the same value as its correlated error. Despite the uncertainty, surface roughness

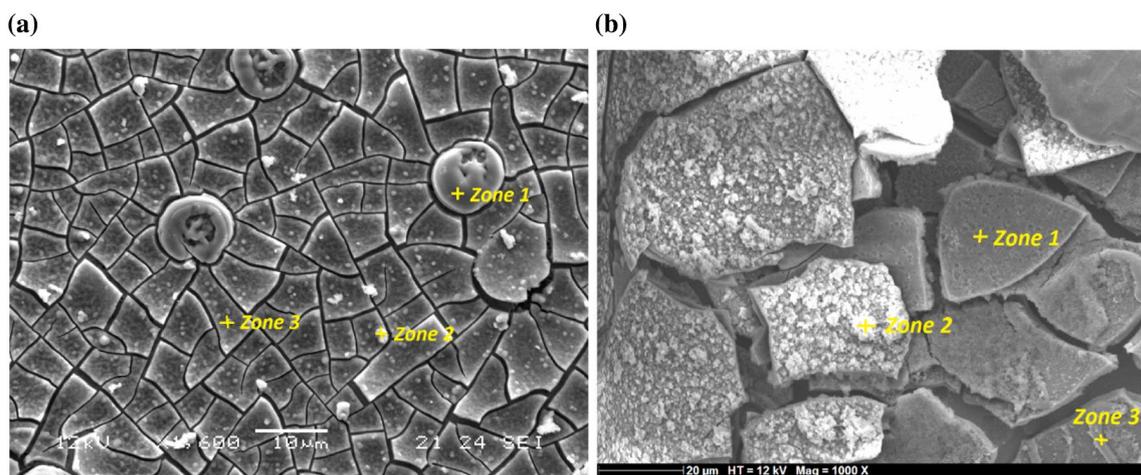


Fig. 3 SEM images of **a** TiO(OH)₂/MnO₂ [8] and **b** TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites developed on a pure copper substrate **a** magnification: ×1600, voltage: 12 kV, **b** magnification: ×1000, voltage: 12 kV

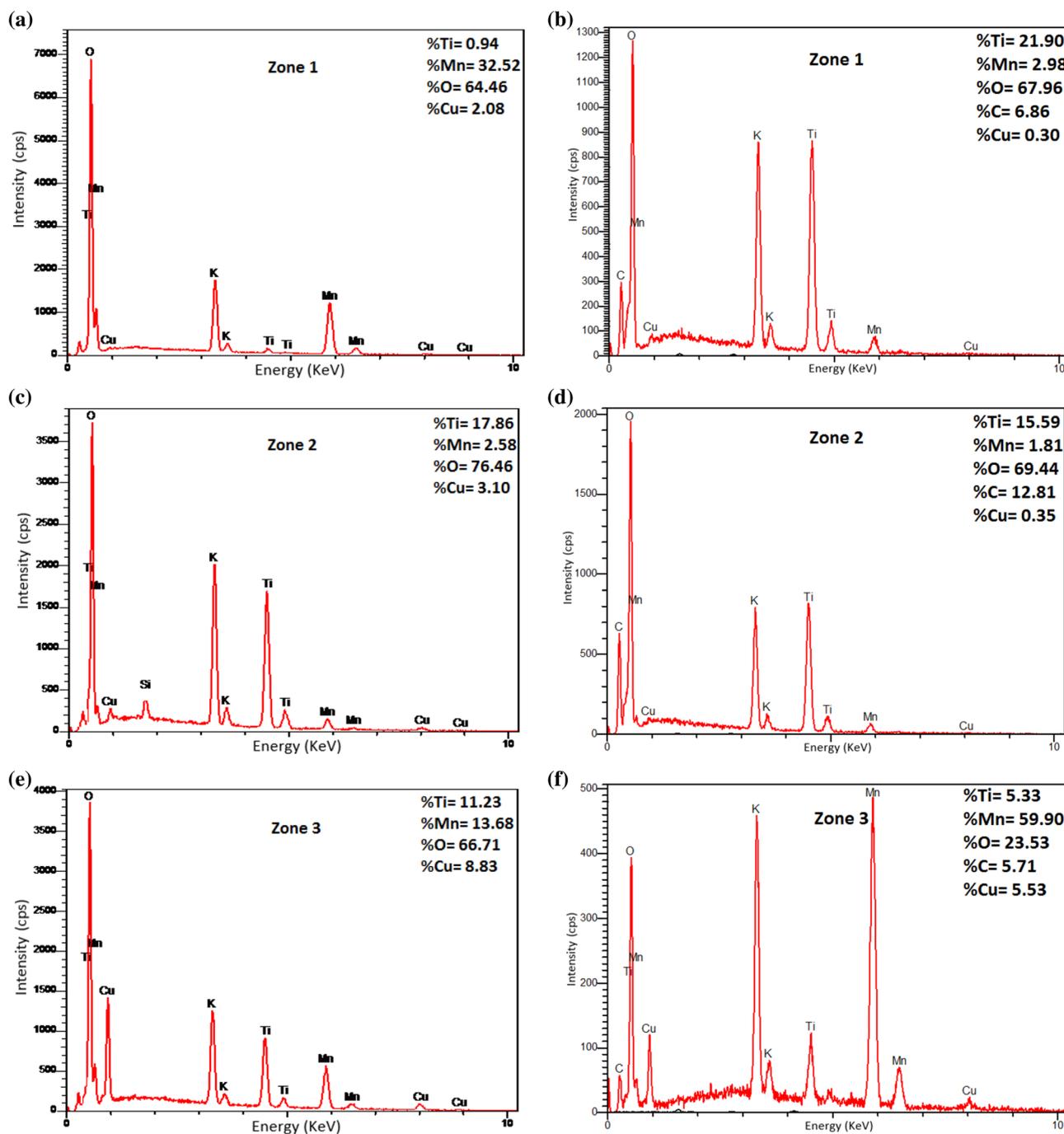


Fig. 4 EDS spectra of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (a, c, e) [8] and $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (b, d, f) composites selected zones

analysis is useful to examine the construction and coherence of the formed composite on the copper surface.

The deposition of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite on the copper substrate is partial and non-uniform due to the presence of residual stresses in the deposited composite as well as at the interface with the substrate. The surface is generally rough with occasional less defined peaks (Fig. 5a) relative to MnO_2 white particles in the size of μm , dispersed randomly

on the composite surface as confirmed in SEM-EDS analysis (Fig. 4a). However, these particles are less apparent in the presence of PEG_{12000} (Fig. 5b), which provide better coverage of the substrate. Moreover, spherical PEG_{12000} adsorbed particles of nanometric size are dispersively precipitated on the copper substrate [20, 21] (see the selected red square in Fig. 5b). Therefore, the thickness of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ is non-uniformly dispersed at the copper

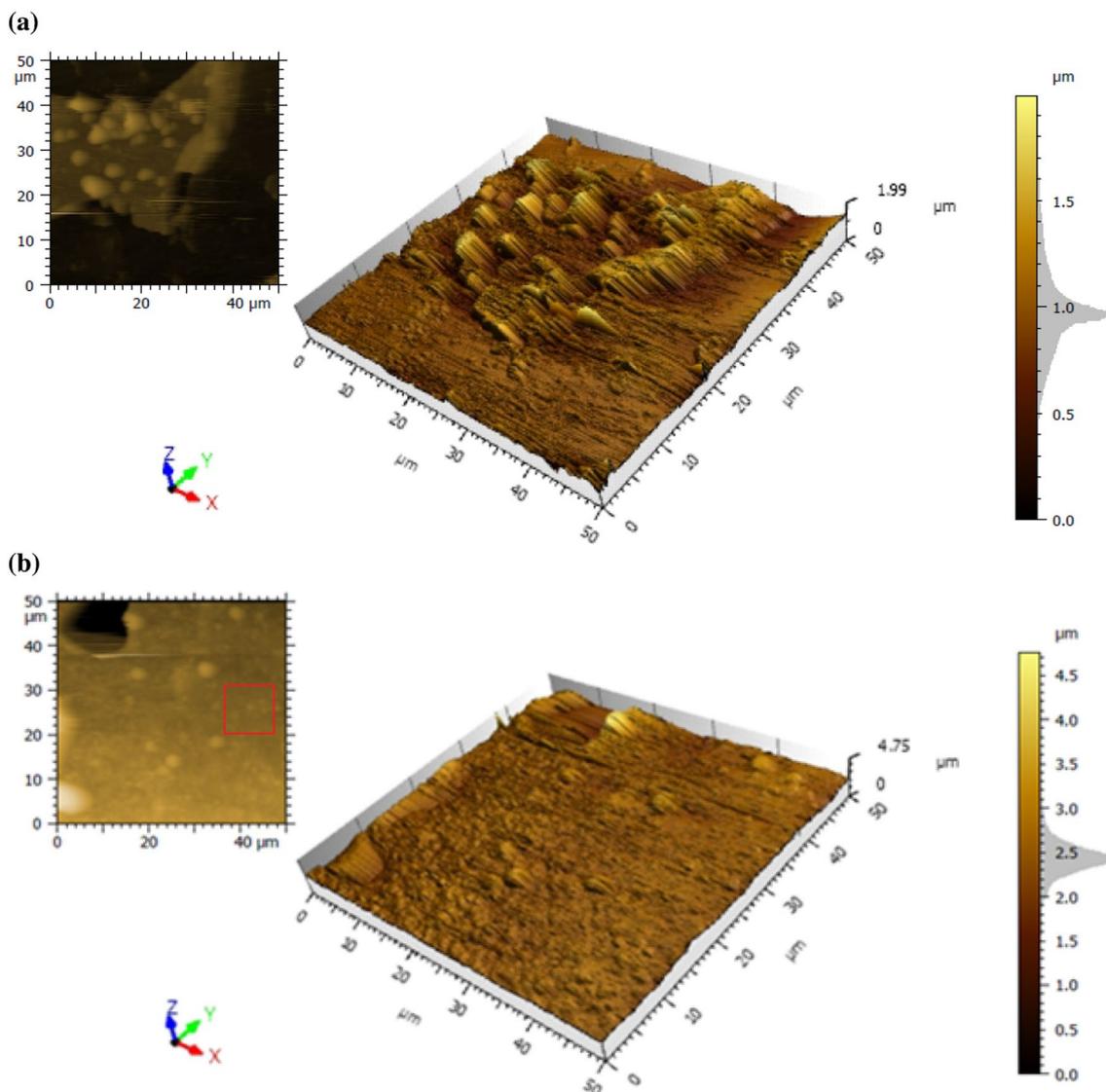


Fig. 5 AFM images with top view representations of **a** $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and **b** $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ deposited on pure copper

Table 2 Results of roughness measurements

Composite	$R_a \pm \Delta R_a$ (μm)	$R_q \pm \Delta R_q$ (μm)	$R_z \pm \Delta R_z$ (μm)
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	0.08 ± 0.02	0.12 ± 0.03	2.09 ± 0.74
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	0.10 ± 0.03	0.15 ± 0.04	2.29 ± 0.60

surface due to the presence of the adsorbed PEG_{12000} structure, which induces more irregularities. The image analysis showed that its average maximum height was about $2.3 \mu\text{m}$. Thus, we can conclude the importance of PEG_{12000} to produce improved roughness homogeneity even if a slight increase in the rugosimetric parameters was detected.

It's worth noting that the non-uniformity of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite is due to the pulverulent nature and poor adherence of manganese oxide and titanium

oxyhydroxide on a metallic copper surface. The use of PEG_{12000} seems unable to change this powdery state but rather to have a multilayer morphology that ensures maximum coverage of the substrate as revealed by GDOES.

3.3 XPS Study

The modification of the composite morphology, composition, and roughness in the presence of PEG_{12000}

molecules is attributed to their adsorption on copper during electrodeposition.

For more precise information about the adsorbed PEG₁₂₀₀₀, a comparison of the deconvoluted C1s and O1s peaks of TiO(OH)₂/MnO₂ and TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites was conducted by XPS analysis.

The peak fitted C1s signal of TiO(OH)₂/MnO₂ composite (Fig. 6a) presents a single peak at a binding energy of 284.9 eV. In the database related to the XPS spectra [22], this peak is mainly representing the adventitious carbon contamination. In general, in the presence of a metal matrix composites, obtaining asymmetric XPS spectra is predictable. This asymmetry, manifested by clear deviations between the recorded XPS spectrum and the symmetric form, appears mainly with the C1s contamination carbon and is characteristic of the metallic state and low energy electronic transitions occurring during the photoemission

[23, 24]. In opposition, because of its chemical composition, TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composite is insensitive to the adventitious carbon leading to symmetrical C1s signal [19] (Fig. 6b). Its fitting revealed two main peaks; the first at 284.7 eV is referenced to the C–H/C–C peak and the second at 286.5 eV is attributed to the characteristic structure C–O of PEG₁₂₀₀₀. The presence of carbonyl C=O peak of negligible intensity is related to the aging of PEG₁₂₀₀₀ [25]. Its chemical properties can be altered and transform into aldehydes, carboxylates or peroxides, with an improvement of the ionic strength and metal binding [26].

The deconvolution of O1s signal gives additional information about the presence of PEG₁₂₀₀₀. The curve fitting of both composites shows three contributions; the main peak is attributed to TiO₂ and MnO₂ species while the second one is related to oxygen associated with the oxide/hydroxide films. However, the attribution of

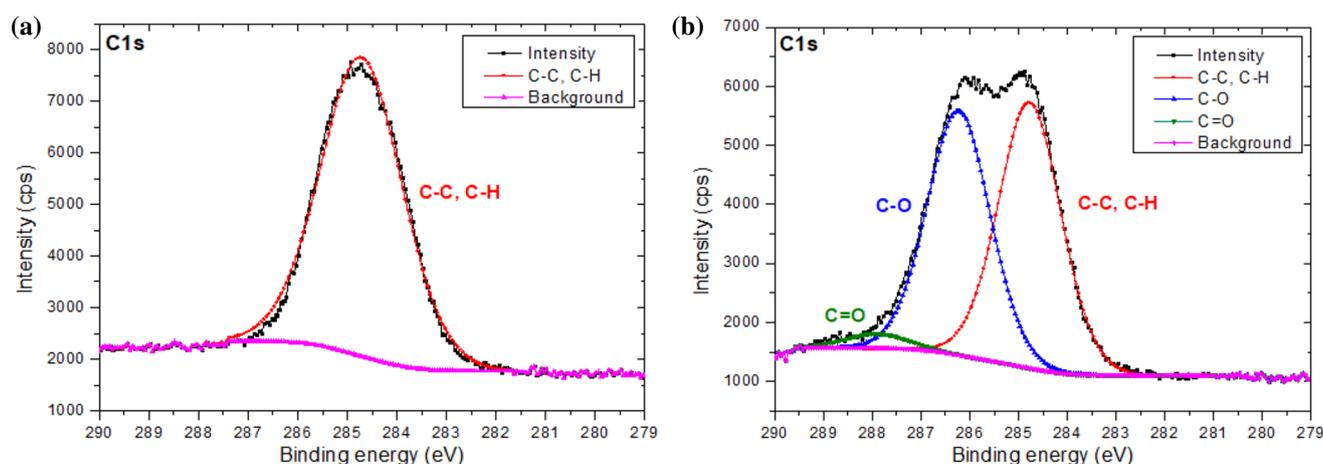


Fig. 6 High-resolution XPS spectra of the peak fitted C1s signal of **a** TiO(OH)₂/MnO₂ and **b** TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites elaborated on a copper substrate

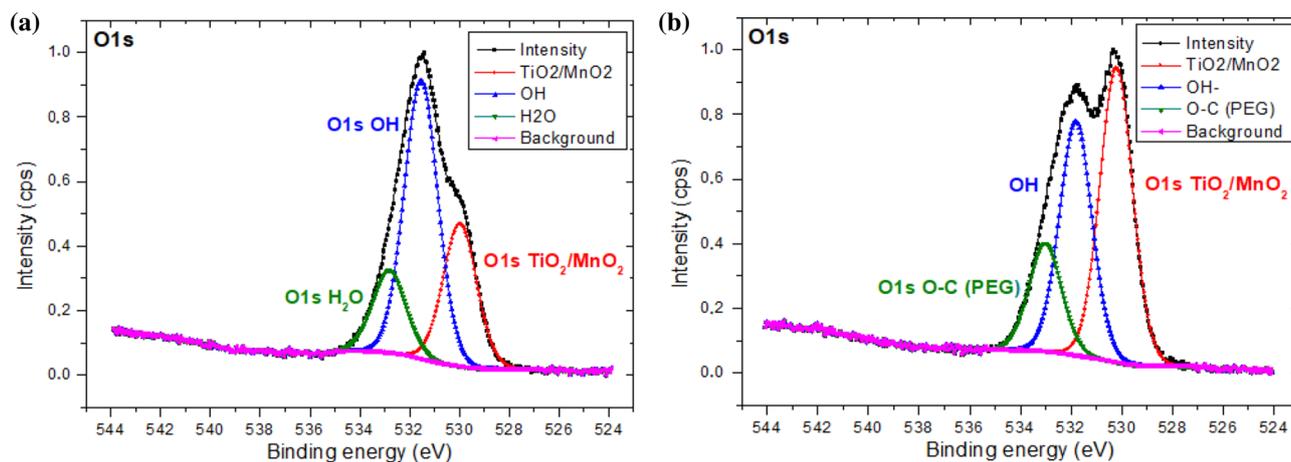


Fig. 7 High-resolution XPS spectra of the peak fitted O1s signal of **a** TiO(OH)₂/MnO₂ and **b** TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites elaborated on a copper substrate

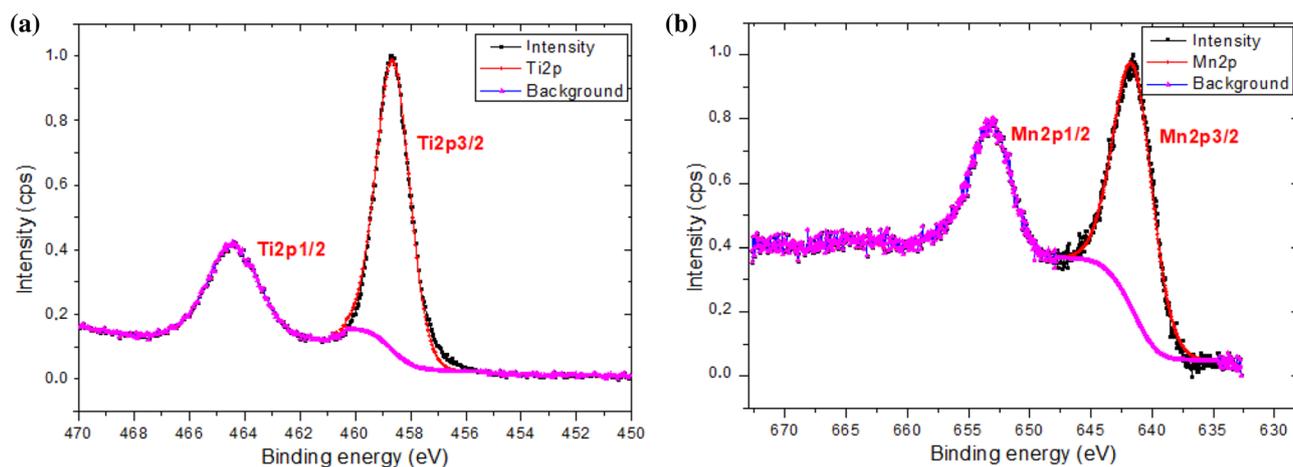


Fig. 8 High-resolution XPS spectra of **a** Ti2p and **b** Mn2p region of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite elaborated on a copper substrate

the third peak differs between the two composites; for $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Fig. 7a), it is related to water molecules H_2O trapped between the substrate and the gelatinous film of $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (532.8 eV), whereas for $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (Fig. 7b), it corresponds to the C–O bond of PEG_{12000} molecules (533.1 eV).

Ti2p and Mn2p high-resolution XPS spectra were also studied to confirm the composite composition (Fig. 8). The binding energies of Ti2p3/2 and Ti2p1/2 peaks are situated at 458.6 eV and 464.5 eV, respectively (Fig. 8a). The Ti2p3/2 energy is similar to that of TiO_2 (458.5–458.7 eV) [22], suggesting the presence of Ti (+IV) directly bonded to oxygen. Moreover, minor deviations in the binding energy of the Ti2p level confirm the presence of a C–O–Ti bond between Ti and PEG_{12000} , following the absence of the characteristic C–Ti peak.

Whereas the binding energies values of Mn2p3/2 and Mn2p1/2 were observed at 641.5 eV and 653.2 eV respectively (Fig. 8b). The energy difference between them is 11.7 eV, which proves the existence of Mn^{4+} in the composite lattice.

It's noted that the noise is amplified in both spectra due to the relative variation of Ti and Mn amounts in $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite.

3.4 Corrosion Behavior of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ Composite

The effect of PEG_{12000} on the corrosion characteristics of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite elaborated on pure copper was evaluated in 0.5 M NaCl solution, using open circuit potential and linear polarization curves.

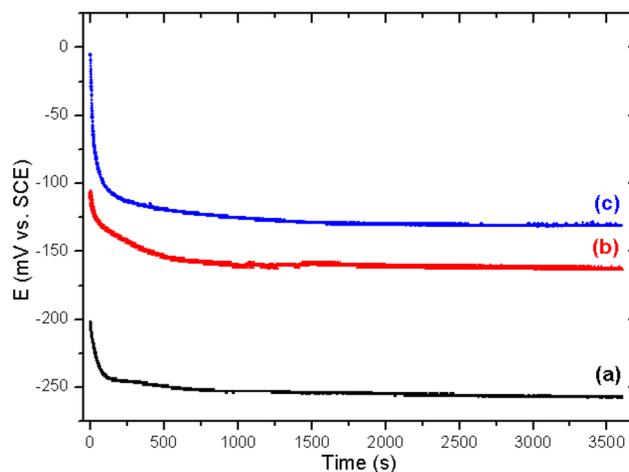


Fig. 9 OCP=f(t) curves recorded during one hour of immersion in 0.5 M NaCl solution of **a** pure Cu, **b** $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and **c** $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems

Table 3 OCP values (initial and final) extrapolated from the curves indicated at Fig. 9

System	OCP (initial) ± 1 mV vs. SCE	OCP (final) ± 1 mV vs. SCE
Pure Cu	-202	-257
$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$	-106	-163
$\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$	-5	-131

3.4.1 Open Circuit Potential (OCP)

The evolution of OCP over time of pure Cu, $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems,

separately immersed for one hour in 0.5 M NaCl solution, is represented in Fig. 9.

Table 3 summarizes the OCP values initially and at the end of measurements.

The evolution of OCP for all systems reveal two regions during immersion, namely (i) a sudden decrease of the potential during the first 5 min, due probably to the initial penetration of the solution into the composites pores or the anodic dissolution of the substrate to monovalent copper Cu^+ and (ii) a potential stability (stationary regime), suggesting surface film formation or passivation, the composites become more homogenous and pore reduced. $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite, presents the largest potential drop indicating surface higher layer sensitivity to Cl^- ions. This sudden decrease of OCP is connected to a modification of the electrode surface, induced by an adsorption process [27].

For $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Fig. 9b) and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ (Fig. 9c) systems, the recorded potentials shifted to more positive values, particularly in the presence of PEG_{12000} . Besides, a high potential margin of 130 mV vs. SCE is verified between pure Cu and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ while this margin is reduced to 90 mV vs. SCE in the absence of PEG_{12000} (Table 3). These results verify the protective power of PEG_{12000} for $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite in aggressive chloride solution. Although the fact that higher concentrations of Cl^- ions (0.5 M) favor the formation of CuCl species at the beginning of immersion, due to the composite pores (Fig. 1b, d), PEG_{12000} molecules bring the corrosion potential to more noble values. This ennoblement is related to a decrease in the anodic reaction (copper dissolution) due to a complexation process: PEG molecules, adsorbed during electroplating, have a specific number of surface binding sites. Their presence in chloride medium promotes the stability of their adsorbed layer. Indeed, a chemical interaction takes place between the adsorbed PEG_{12000} and Cl^- ions coordinated with Cu^+ , which in turn becomes bonded to oxygen atoms of PEG molecules [28]. Stable intermediate complexes based on $\text{PEG}-\text{Cl}^--\text{Cu}^+$ were then adsorbed in the composite pores, significantly reducing the corrosion phenomenon [21, 29–32].

3.4.2 Polarization Curves

Potentiodynamic curves of pure Cu, $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems are recorded after 1 h of exposure in 0.5 M NaCl solution (Fig. 10).

The linear polarization curve of pure Cu in 0.5 M NaCl solution present two anodic peaks (Fig. 10a). The first corresponds to cuprite Cu_2O formed on the copper surface at a relatively low potential ($2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (1)) whereas the second is related to tenorite CuO formation following the oxidation of cuprite layer at more anodic

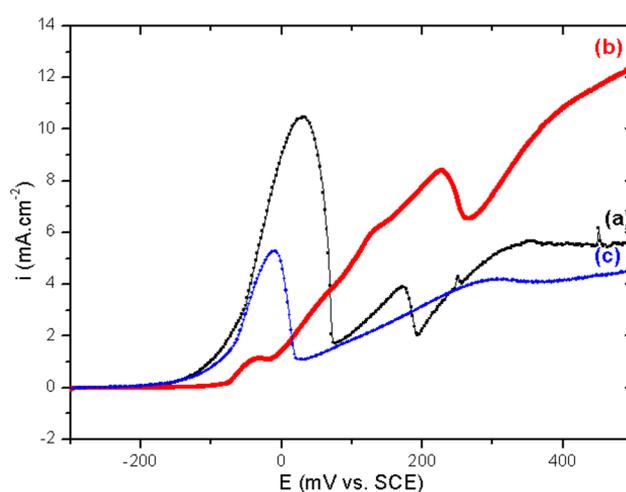


Fig. 10 $i=f(E)$ curves recorded in 0.5 M NaCl medium of **a** pure Cu, **b** $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and **c** $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems. Linear scanning: -300 to 500 mV vs. SCE and scanning rate 1 mV s^{-1}

potentials ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (2)). These two characteristic peaks are followed by a transpassivation domain which is a deep pit [8].

Potentiodynamic curves of both composites change from the typical one related to pure Cu.

For $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ (Fig. 10b), even if the two anodic peaks are persistent, their intensities differ from the typical curve (Fig. 10a). In the one hand, a significant attenuation of Cu_2O formation peak instead of its removal is justified by a decrease in the number of adsorption sites of Cl^- ions on the copper surface following the deposition of a porous composite. In the other hand, a notable increase in the intensity of CuO peak is connected to the oxidation of cuprous chloride CuCl at more positive potentials to release either Cu^{2+} ions or to promote the formation of copper hydroxides $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [33]. As demonstrated in our previous study [8], copper reacts in this state as an antioxidant by preventing the composite degradation even at very anodic potentials.

In opposition, $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ polarisation curve (Fig. 10c) shows only a single peak divided into two parts; a progressive and significant increase in current due to the rapid formation of a CuCl film ($\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}$ (3)) in the porous composite zones with a subsequent decrease proving the formation of intermediate complexes. Indeed, PEG molecules adsorbed during electroplating, combine with CuCl non-passivating films to form $\text{PEG}-\text{CuCl}$ complexes [14, 29].

The peak breadth of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite depends on the mass transfer rate: the diffusion rate of CuCl species at the electrode surface. So, the larger the oxidation peak, the more the diffusion occurs [34]. For pure

Cu and $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ systems, cuprous oxide CuO (origin of the 2nd peak) was formed by cuprite Cu_2O oxidation (1st peak). Therefore, the absence of the 2nd anodic peak for $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite, proves that the first product formed by oxidation is CuCl with low water solubility.

Therefore, Cl^- are no longer aggressive but rather stabilizing ions [29] by the formation of PEG-CuCl complexes, which react as barrier species against copper pitting corrosion [35, 36], hence the absence of the transpassivation domain (Fig. 10c). Therefore, the subsequent increase in current after the single anodic peak is due to the dissolution of the non-complexed CuCl films at more anodic potentials.

So contrary to $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ system (Fig. 10b), it's the presence of PEG_{12000} that enhances the corrosion resistance of the composite in chloride solution (Fig. 10c).

The XPS spectrum was used to confirm the presence of PEG-CuCl complexes (Fig. 11). All elements of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite are present on the copper surface even after corrosion tests. The presence of the spectral zones corresponding to the atomic orbitals and Auger transitions $\text{Ti}2p1$, $\text{Ti}2p3$, $\text{Mn}2p1$, $\text{Mn}2p3$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Cu}2p1$, $\text{Cu}2p3$, $\text{Cl}2s$, $\text{Cl}2p$, Ti LMM , Mn LMM , Cu LMM , C KLL , and Cl LMM , was then detected.

The difference in binding energies between the $\text{Cu}2p1$ and $\text{Cu}2p3$ positions is less than 20 eV. As well, $\text{Cu}2p3$ and $\text{Cl}2p3$ peaks are at the binding energies of 932.4 eV and 198.1 eV, respectively. These values confirm, in the XPS database, the presence of monovalent copper Cu^+ in the form of CuCl [22, 37]. Besides, the comparison of $\text{C}1s$, $\text{Cu}2p3$, and $\text{Cl}2p3$ peak intensities, suggests that these latter are derived from PEG-CuCl intermediate complexes which limit the diffusion of copper ions in solution.

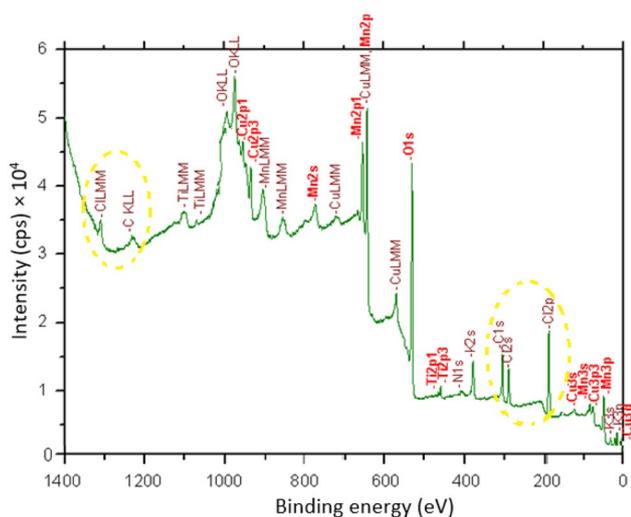


Fig. 11 Full range XPS spectrum of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite formed on copper after OCP and linear polarization studies

3.5 Evaluation of the Stability of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ Composite

The stability of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite was evaluated in a weakly chlorinated medium (0.05 M NaCl), by recording the impedance spectra over time followed by a study of its surface morphology and composition at the end of immersion by XPS and MEB-EDS analysis. Further explanation was provided by comparing Nyquist diagrams of pure Cu, $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems at different immersion time in chloride medium.

3.5.1 Evolution of the Characteristic Parameters of the Electrochemical Interface by Impedance Spectroscopy

Figure 12 represent Nyquist diagrams of the three systems recorded at different immersion time in 0.05 M NaCl solution.

The Nyquist plots of the three systems were fitted using the circuit model illustrated in Fig. 13.

A dispersion of frequencies often describes a variation of capacitance [38], expressed in terms of constant phase element CPE (Q, α) behavior. The coefficient α translates the deviation from an ideal system ($\alpha = 1$). In our case, the use of CPE is necessary for the equivalent circuit (Fig. 13) and is related to the heterogeneity, the roughness and the porosity of the electrode surface [39, 40].

Orazem et al. proposed a simple graphical method allowing to extract some parameters without resorting to the adjustment of the spectra by equivalent electrical circuits [41]. The transition from a non-ideal CPE behavior to an effective capacitance C_{eff} promotes the attribution of different physical phenomena (film, double layer, faradic process). The slope of $\text{Log}|Z_j| = f(\text{Log}(\text{freq}))$ gives the α coefficient and the horizontal asymptote of $Q_{\text{eff}} = f(\text{Log}(\text{freq}))$ curve, plotted using Eq. 1, gives Q_{eff} value [41].

$$Q_{\text{eff}} = \sin(\alpha\pi/2) \times (-1/(Z_j \times (2\pi f)^\alpha)) \quad (1)$$

The transition from Q_{eff} ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{s}^\alpha$) to C_{eff} (F cm^{-2}) was achieved using Eq. 2 [42].

$$C_{\text{eff}} = ((Q_{\text{eff}} \times R)^{1/\alpha})/R \quad (2)$$

The electrochemical parameters estimated from the adjustment of impedance diagrams (Fig. 13) and deduced by graphical methods for pure copper, $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ and $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ systems after 13 days of immersion, are given in Table 4.

In our previous study, the immersion medium was a 0.5 M NaCl solution, often employed as a reference electrolyte,

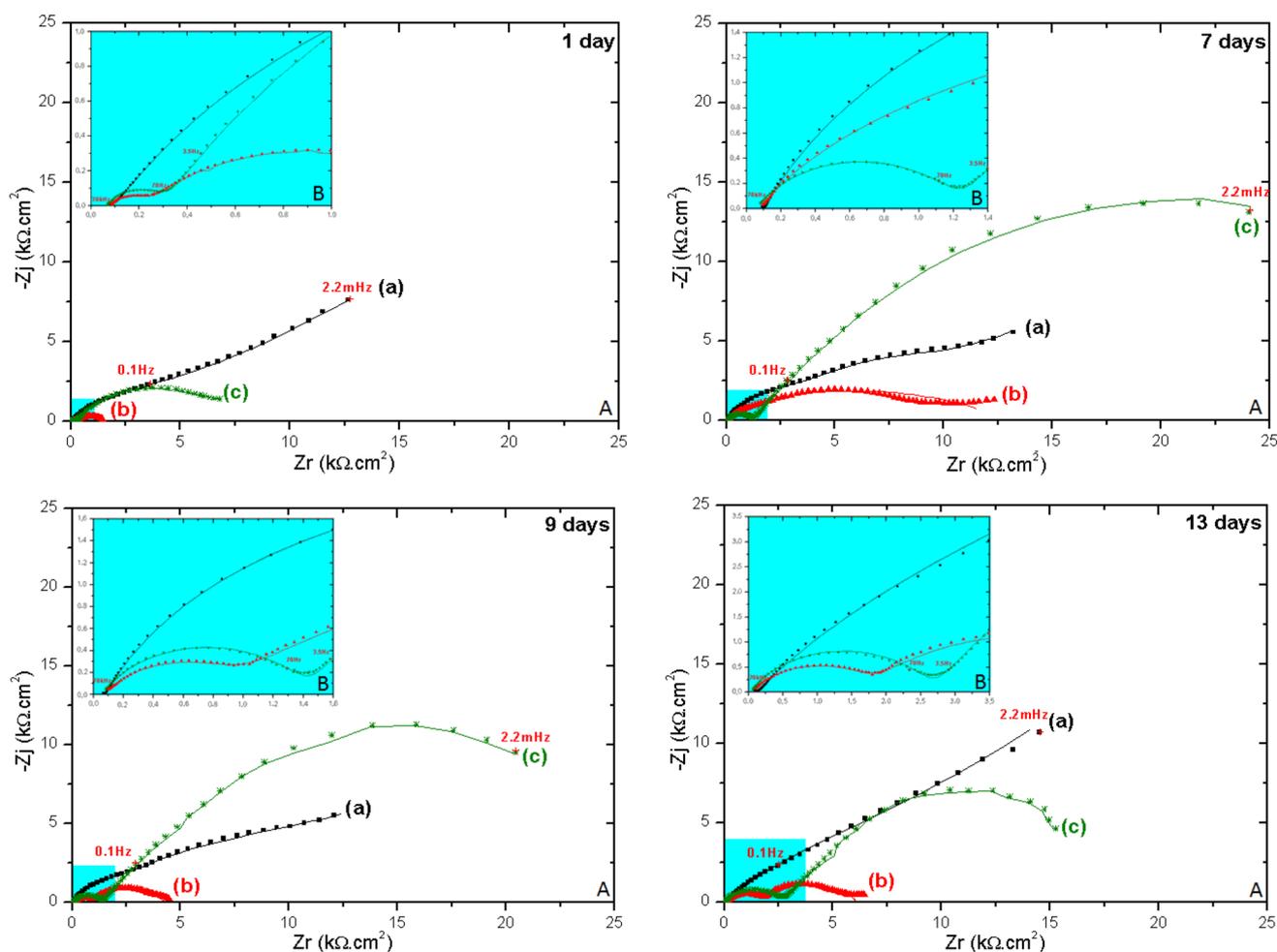


Fig. 12 Nyquist representation recorded at different immersion time in 0.05 M NaCl solution of **a** pure Cu, **b** Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and **c** Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems. Symbols represent the

experimental diagrams, and the solid line represents the measurement model fit. A: the entire Nyquist plots and B: zoom in the high-frequency region

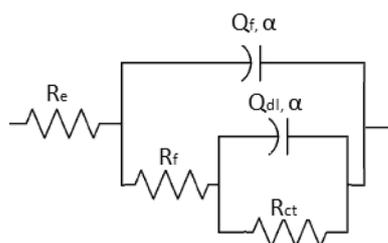


Fig. 13 Equivalent electrical circuit used for modeling the impedance spectra of pure copper, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems. R_e electrolyte resistance, R_f film resistance, Q_f constant phase element relative to the film, α dispersion coefficient, R_{ct} charge transfer resistance, Q_{dl} constant phase element modeling the double layer capacitance

equivalent to NaCl content in seawater. Although this medium allows approaching real conditions, it accelerates the corrosion kinetics, given the aggressiveness of chloride ions towards the copper substrate [43].

In this study, the choice of a less concentrated NaCl solution (0.05 M) seems necessary, to decelerate and thus better visualize the phenomena that can occur on the copper surface (film, charge transfer or corrosion). In other words, the influence of Cl⁻ ion concentration on the corrosion sensitivity was identified by EIS studies. A 0.5 M NaCl solution was used to understand the corrosion phenomena of Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ system, the fitting was possible, only with a single time constant. Whereas in a more diluted medium (0.05 M NaCl), the aging of pure Cu, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems is rather studied, each system involves then two-time constants.

In general, chloride concentration directly controls the corrosion kinetics. Indeed, Cl⁻ ion possesses a high power

Table 4 Electrochemical parameters of pure copper, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems after 13 days of immersion in 0.05 M NaCl solution obtained by ZsimpWin and graphical method

Electrochemical parameters	Pure Cu	Cu/TiO(OH) ₂ /MnO ₂	Cu/TiO(OH) ₂ /MnO ₂ /PEG ₁₂₀₀₀
$R_e \pm 5$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	57 86 ^a	54 95 ^a	39 70 ^a
$CPE_f \pm 0.1$ ($S \cdot s^\alpha \text{ cm}^{-2}$)	3.7×10^{-8}	1.96×10^{-6}	1.35×10^{-6}
$\alpha_f \pm 0.01$	0.76 0.64 ^a	0.65 0.51 ^a	0.70 0.61 ^a
$Q_f^a \pm 0.1$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\alpha$)	3.8×10^{-6}	1.1×10^{-5}	4.4×10^{-6}
$C_f^a \pm 0.1$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	36.5×10^{-9}	0.3×10^{-6}	0.2×10^{-6}
$R_f \pm 5$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	70	1799	2657
$CPE_{dl} \pm 0.1$ ($S \cdot s^\alpha \text{ cm}^{-2}$)	120.6×10^{-6}	124.2×10^{-6}	408.7×10^{-6}
$\alpha_{dl} \pm 0.01$	0.60 0.42 ^a	0.59 0.40 ^a	0.70 0.55 ^a
$Q_{dl}^a \pm 0.1$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$)	1.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}	3.8×10^{-4}
$C_{dl}^a \pm 0.1$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	438.5×10^{-6}	0.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}
$R_{ct} \pm 1$ ($k\Omega \text{ cm}^2$)	12.9	4.3	22.7

^aValues obtained by graphical methods

of penetration into oxide films, given its small size and its mobility as well as its action independent of the associated cation Na⁺.

In the case of TiO(OH)₂/MnO₂/Cu system, the high-frequency loop, related to the composite film, is only visualized with a more diluted NaCl solution (0.05 M) (Fig. 13). So, the corrosion is less expressed at low Cl⁻ concentrations. While in higher concentrated medium (0.5 M), Cl⁻ ions induce the partial dissolution of copper and hence the appearance of pits. A single capacitive loop is then visualized, related to the charge transfer process, occurring through these created pores.

Thus, the modeling of Nyquist plots of all systems, immersed in 0.05 M NaCl solution, was carried out using a single equivalent electrical circuit (Fig. 13). It includes in series with the electrolyte resistance R_e , two-time constants. The first one, at high frequencies, consists of a non-ideal capacitance (Q_f , α_f) in parallel with the film resistance R_f , assigned to the formation of Cu₂O and CuO oxide layers for pure Cu system (Fig. 12a) or to the presence of TiO(OH)₂/MnO₂ and TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composites on the substrate surface (Fig. 12b, c). The estimated value of the effective capacitance C_f^* was a few tens of nF.cm⁻² for pure copper whereas, for both composites, it's much higher, expressed in $\mu\text{F cm}^{-2}$ (Table 4).

The electrical double layer corresponds to the region at the metal/solution interface containing a charge separation, and whose electrical neutrality is ensured. The charging effect at the interface causes then the appearance of a capacitive current, represented by the double layer capacitance at the origin of the second low-frequency time constant (C_{dl}^* , R_{ct}). C_{dl} represents the effective double layer capacitance, and R_{ct} is the charge transfer resistance across the film pores.

The value of the interfacial capacitance C_{dl}^* is on the order of $\mu\text{F cm}^{-2}$ for pure copper (Table 4), which reveals that only a tiny portion of the copper surface is involved in the electrochemical reactions. In fact, the passivation film formed covers almost the substrate surface with the presence of some pores. This justifies the simple discernment of the two capacitive loops linked to film and charge transfer processes.

While for the composite-electrolyte interface, the double layer is different from that of the metal-solution interface. The transfer of aggressive anions through the TiO(OH)₂/MnO₂ and TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ films is up to the metal-composite interface. A double-layer capacitance, of the order of $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Table 4), indicates that a large part of the substrate surface is in contact with the electrolyte. This is in good agreement with SEM micrographs, which reveal some uncoated areas. C_{dl}^* gives information on the roughness and heterogeneity of composites on the surface and especially the appearance of an adsorption process involving some species of the electrolyte (Cl⁻ ions for Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and CuCl species for Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀).

It's worth to note that the superposition of the experimental diagrams to the measurement model fit, with an error of modeling less than 3% (Chi-square value in the order of 10^{-3}) shows that the proposed circuit is quite suitable.

Generally, α_f and α_{dl} coefficient values vary between 0.7 and 0.9 for many electrode systems in the studied frequency-domain. However, they may deviate slightly and tend to decrease at higher frequencies, as in our case. Indeed, for each system, an increase in the resistance of the porous films R_f during immersion is accompanied by a decrease in the film effective capacitance C_f^* (values not shown). This evolution reflects the thickening of the

surface layer during 13 days of immersion (Fig. 17a). However, it should be noted that the parameter α is also dependent on this exposure time.

By correlating the variation of C_f^* with that of the parameter α , a modification of the dielectric properties of this layer is provided. Therefore, a low C_f^* and a coefficient α close to 0.7–0.8 is characteristic of passive behavior.

A good agreement of the experimental and fitted spectra (Fig. 12) proves that the impedance can be correctly represented with a model involving two CPE elements. However, the comparison of the experimental and theoretical values of the different electrochemical parameters reveals some differences (Table 4):

- The electrolyte resistance R_e^* , which presents the high-frequency limit of the impedance module, seems to increase for all systems. Indeed, the immersion medium is relatively diluted (0.05 M NaCl). So, a measurement artifact can occur at high frequencies. Generally, the more diluted medium, the more is marked this measurement artifact, due to the use of the reference electrode. The modeling offers corrections to this ohmic drop. Hence, R_e values are relatively low compared to those obtained by graphical method.
- For all systems, the values of the effective film capacitance C_f^* are smaller than those recorded after fitting. But, considering the low conductivity medium and the presence of composite films, the copper surface in direct contact with the electrolyte is then restricted. This capacitance can then be allocated to the presence of surface films.
- Since the impedance measurement limit was set at 2 mHz, the low-frequency loop R_{ct}/C_{dl}^* was determined with a large extrapolation, whereas the values obtained by modeling are relatively reliable. This means that the measurement of low-frequency impedance is not done with sufficient accuracy or that the resistive and capacitive elements of the impedance depend on the frequency. Hence the reported increase of the effective capacitance C_{dl}^* calculated by graphical method compared to that of the fitting.
- The value of α parameter is extracted graphically by measuring the Nyquist curve slope in the frequency domain associated with the CPE behavior. Its decrease observed especially at low frequencies is related to the deformation of the semicircles following the frequency dependence of the resistive or capacitive parts of the impedance.

To evaluate the protection efficiency, the polarisation resistance R_p was calculated according to the relation $R_p = R_e + R_f + R_{ct}$. It can also be estimated from Bode

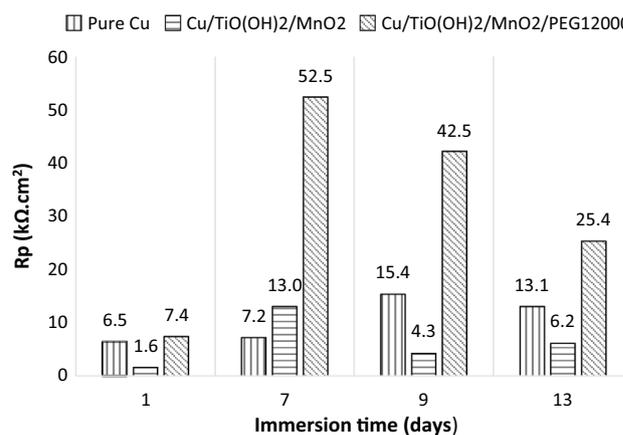


Fig. 14 Comparison of polarization resistance R_p of pure copper, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems

diagrams as the module of the total impedance at the low-frequency limit $|Z_{2mHz}|$.

Figure 14 gathers histograms relative to R_p evolution of pure Cu, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems., during immersion in 0.05 M NaCl solution.

The values of polarization resistance R_p , recorded during immersion, are significantly higher with Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ system, reflecting a better corrosion protection efficiency. R_p reached a maximum value of 52 $k\Omega \cdot cm^2$ after 7 days of immersion. Nevertheless, this efficiency seems limited in time since it begins to decrease slightly from 9 days of exposure. In parallel, the ionic strength and the dissolution resistance R_{ct} of Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ system, increase over time with a decrease of the double layer capacitance (values not shown). Therefore, the corrosion current decreases and TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ composite becomes more resistant. Indeed, its good stability in 0.05 M NaCl solution can be resumed in two steps; copper oxidation in the composite pores to monovalent ions Cu^+ , followed by $CuCl$ diffusion at the composite/solution interface, which combines with PEG₁₂₀₀₀ already adsorbed during electroplating, to form PEG-CuCl adsorbed complexes. Their presence on the substrate surface reinforce the composite stability so the diffusion rate of Cl^- ions in the composite pores is minimized and both ionic and charge transfers are also reduced.

3.5.2 Morphology and Composition Studies of the Aged TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ Composite by XPS and SEM/EDS Techniques

Visual observations of surface conditions of pure Cu, Cu/TiO(OH)₂/MnO₂ and Cu/TiO(OH)₂/MnO₂/PEG₁₂₀₀₀ systems were done for qualitative assessment, after 13 days of

immersion. A thick greenish layer of corrosion products was developed on the pure copper surface. For $\text{Cu}/\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ system, the surface was partially covered whereas, in the presence of PEG_{12000} , the composite film was rather persistent and covered the entire metal surface. These observations are in good agreement with EIS studies which proves that $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite exhibits the best stability with the highest R_p values in a weakly chlorinated medium (0.05 M NaCl).

Therefore, an analysis of the surface condition of the aged $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite at the end of immersion by XPS and SEM-EDS techniques seems necessary, to identify the presence of PEG-CuCl complexes, which are responsible for the persistence of the composite layer after prolonged immersion. The effect of PEG-CuCl on the

change of the composite morphology and composition was also verified at the end of immersion.

The deconvolution of the C1s peak relative to $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite, after 13 days of immersion in 0.05 M NaCl solution (Fig. 15), shows 3 contributions: the C–C or C–H bonds at 284.8 eV, the PEG characteristic C–O peak at 286.5 eV and the ketone C=O and ester O–C=O peaks at 288.4 and 290.5 eV respectively.

The C–O content, characteristic of PEG_{12000} /composite coupling, decreases as the aging time increases (Fig. 15). After composite surface saturation with adsorbed PEG-CuCl complexes, the aged PEG decomposes into esters and ketones (rupture of weak bonds, emission of small molecules) at the expense of the C–O bond [44]. The correct adjustment of the experimental signal requires the addition of an ester contribution with substantially low intensity.

The XPS spectra of Cu 2p3/2 and Cu2p1/2 for $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite before and after aging, were deconvoluted to confirm the presence of PEG-CuCl complexes after 13 days of immersion (Fig. 16).

The absence of satellite peaks in both spectra excludes the presence of Cu^{2+} . After composite deposition, copper remains in the metallic state. Indeed, the values of Cu 2p3/2 and Cu2p1/2 binding energies are at 932.6 eV and 952 eV respectively, which are in good agreement with the literature. Whereas after 13 days of immersion in chloride medium, copper is in the monovalent state. Indeed, Cu 2p3/2 and Cu2p1/2 are situated at 932.4 eV and 952.3 eV, suggesting the presence of CuCl species derived from PEG-CuCl complexes. However, it is difficult to distinguish between Cu_2O and CuCl binding energies. But based on the deconvolution results of the C1 s spectrum of the composite after aging, CuCl is present and remains attached to the PEG_{12000} molecules through its binding sites.

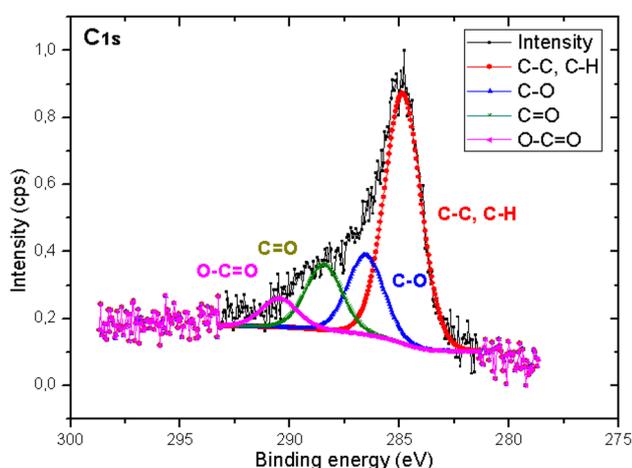


Fig. 15 XPS fitting from a high-resolution C1s peak of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ after 13 days of immersion in 0.05 M NaCl solution

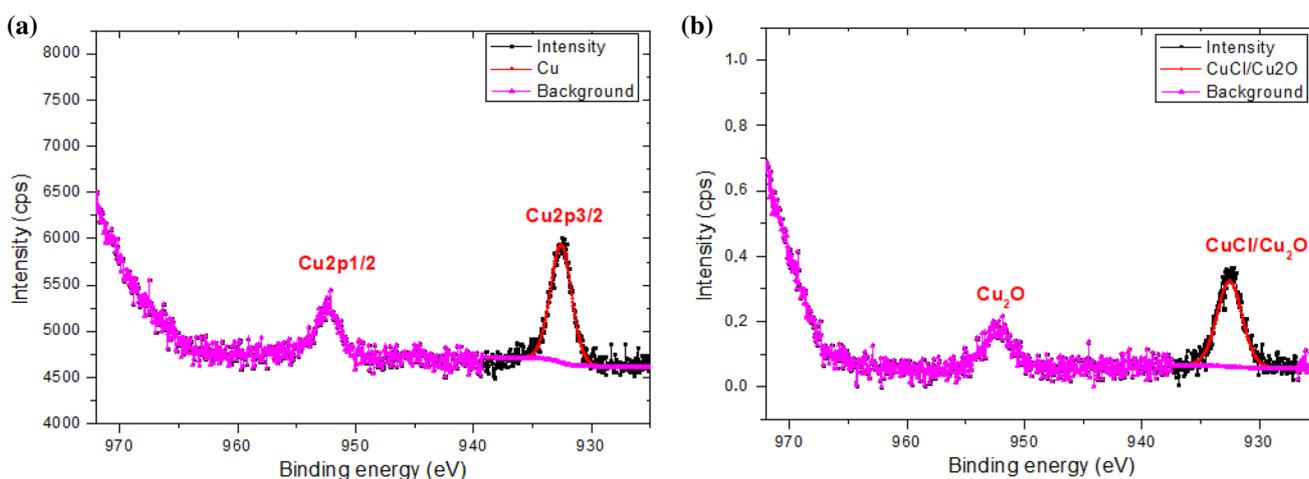


Fig. 16 High-resolution XPS spectra of Cu2p region of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite: **a** after deposition and **b** after aging

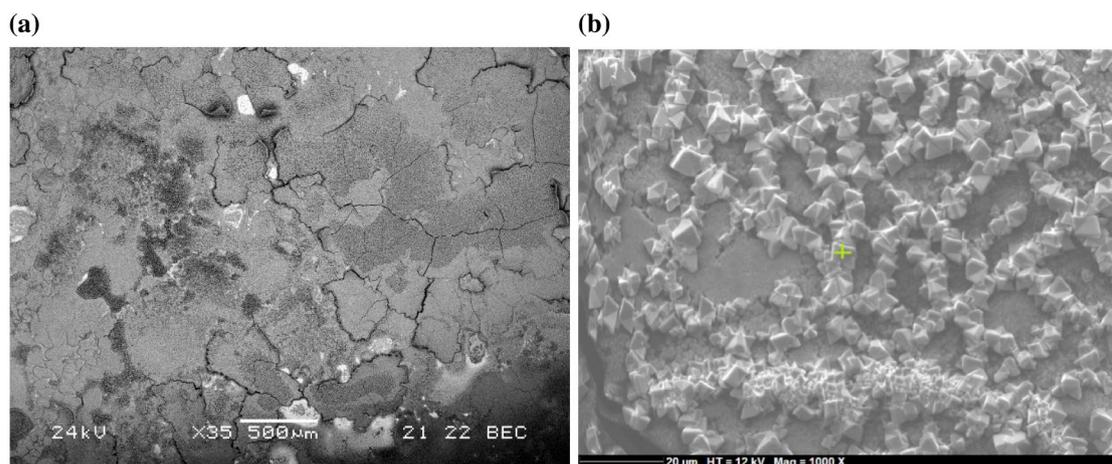


Fig. 17 SEM images of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite developed on a pure copper substrate after 13 days of immersion in 0.05 M NaCl solution. **a** Magnification: $\times 35$, voltage: 24 kV, **b** magnification: $\times 1000$, voltage: 12 kV

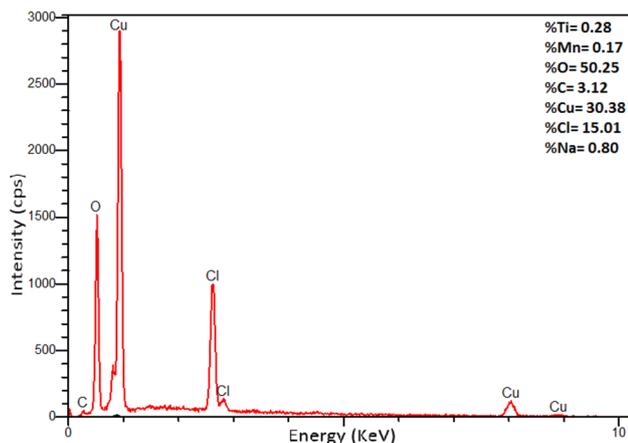


Fig. 18 EDS spectrum of the agglomerated crystals developed after 13 days of aging in 0.05 M NaCl solution

The SEM–EDS and XPS analysis are in good agreement about the presence of PEG–CuCl complexes. $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ micrographs show clearly the protective power of PEG_{12000} against the composite degradation after a prolonged immersion in chloride medium. Indeed, PEG–CuCl complexes clogged the composite pores (Fig. 17). The agglomerated crystals with a triangular side and smooth faces, developed upon the composite, are related to nantokite CuCl of PEG–CuCl complexes and cuprite Cu_2O species [45–47]. The surface analysis by EDS at different locations of the coated surface confirms the composition of these crystals formed with Cu 30%, Cl 15%, and O 50% (Fig. 18). Regardless of shapes, the particle size is approximately 2 μm .

4 Conclusion

The present study shows that $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite can be electrodeposited on a copper substrate to improve its surface characteristics and corrosion behavior. Despite its porous and rough structure, the adsorption of PEG_{12000} molecules during electroplating increase the composite thickness and therefore reduce its dissolution rate. Indeed, as demonstrated by OCP measurement and linear polarization curves, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ exhibited the best corrosion protection in 3% NaCl solution, by the formation of barrier type PEG–CuCl complexes, preventing copper pitting corrosion.

The long-term stability of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ composite in 0.05 M NaCl, confirmed by EIS, reflects an improvement in the composite corrosion resistance in the presence of PEG–CuCl complexes which act as clogging species and thus pore reducers, as verified by XPS and MEB-EDS analysis.

The originality of this work is that, contrary to the conventional method, PEG wasn't added in corrosive medium as an inhibitor but rather in deposition baths as additive. Nevertheless, its contribution appears in both media; during electroplating by modifying $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ surface properties and during corrosion tests by improving the stability and anticorrosion behavior of coated copper in aggressive chloride medium.

Acknowledgements The authors would like to thank the financial support provided by “Action Intégrée Franco-Tunisienne du Ministère des Affaires Etrangères et Européennes français et du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique tunisien”. The authors acknowledge Dr. Olivier HEINTZ for XPS measurements.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

References

- Besghaier R, Dhouibi L, Jeannin M, Safi MJ (2019) *Chem Afr* 2:1–13
- Channouf RB, Souissi N, Zanna S, Ardelean H, Bellakhal N, Marcus P (2018) *Chem Afr* 1:167–174
- Hefnawy A, Elkhoshkhany N, Essam A (2018) *J Alloy Compd* 735:600–606
- Karimi MA, Aghaei VH, Nezhadali A, Ajami N (2019) *J Mater Sci Mater Electron* 30:6300–6310
- Kumari S, Panigrahi A, Singh SK, Pradhan SK (2018) *J Coat Technol Res* 15:583–592
- Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y (2001) *Fujishima. Chem Mater* 13:2838–2842
- Subasri R, Shinohara T (2003) *Electrochem Commun* 5:897–902
- Boulares A, Dhouibi L, Berçot P, Rezrazi EM (2018) *Chem Afr* 1:127–144
- Boudelloua H, Hamlaoui Y, Tifouti L, Pedraza F (2019) *Appl Surf Sci* 473:449–460
- Fouda AS, El-Dossoki FI, Shady IA (2018) *Green Chem Lett Rev* 11:67–77
- El-Lateef HMA (2016) *Res Chem Intermed* 42:3219–3240
- Kabir H, Nandyala SH, Rahman MM, Kabir MA, Pikramenou Z, Laver M, Stamboulis A (2019) *Ceram Int* 45:424–431
- Chakrabarty B, Ghoshal AK, Purkait MK (2008) *J Membr Sci* 309:209–221
- Ballesteros J, Díaz-Arista P, Meas Y, Ortega R, Trejo G (2007) *Electrochim Acta* 52:3686–3696
- Wang X, Cai S, Liu T, Ren M, Huang K, Zhang R, Zhao H (2014) *Ceram Int* 40:3389–3398
- Afroukhteh S, Dehghanian C, Emamy M (2012) *Progr Nat Sci Mater Int* 22:480–487
- Nina Balès (2014) *LES PEGS (Monograph, University of Quebec in Chicoutimi)*. <http://www.uqac.ca>. Accessed 1 Jan 2015
- Yougui L (2018) *Practical electron microscopy and database*. www.Globalsino.Com/EM/. Accessed 13 Dec 2018
- Shard AG, Spencer SJ (2019) *Surf Interface Anal* 51:618–626
- Jin Y, Sun M, Mu D, Ren X, Wang Q, Wen L (2012) *Electrochim Acta* 78:459–465
- Jin Y, Kondo K, Suzuki Y, Matsumoto T, Barkey DP (2005) *Electrochim Solid State Lett* 8:C6–C8
- XPS, AES, UPS and ESCA. *laSurface.com*. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>. Accessed 18 June 2019
- Landoulsi J, Genet MJ, Fleith S, Touré Y, Liascukiene I, Méthivier C, Rouxhet PG (2016) *Appl Surf Sci* 383:71–83
- Blacha-Grzechnik A, Piwowar K, Zdyb T, Krzywiecki M (2018) *Appl Surf Sci* 457:221–228
- Dai L, Xu D (2019) *Tetrahedron Lett* 60:1005–1010
- Sun Q, Luo Y, Xiang P, Yang X, Shen M (2017) *Forensic Sci Int* 277:1–9
- Simpson DE, Johnson CA, Roy DJ (2019) *Electrochem Soc* 166:D3142–D3154
- Hebert KR (2005) *J Electrochem Soc* 152:C283–C287
- Gründer Y, Stettner J, Magnussen OM (2019) *J Electrochem Soc* 166:D3049–D3057
- Lee H, Tsai ST, Wu PH, Dow WP, Chen CM (2019) *Mater Charact* 147:57–63
- Zhu QS, Zhang X, Liu CZ, Liu HY (2019) *J Electrochem Soc* 166:D3006–D3012
- Mroccka R, Łopucki R, Żukociński G (2019) *Appl Surf Sci* 463:412–426
- Kear G, Barker BD, Stokes KR, Walsh FC (2007) *Electrochim Acta* 52:1889–1898
- Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd edn. Wiley, New York
- Chang T, Leygraf C, Wallinder IO, Jin Y (2019) *J Electrochem Soc* 166:D10–D20
- Song SJ, Choi SR, Kim JG (2019) *J Electroanal Chem* 832:75–86
- Biesinger MC (2017) *Interface Anal* 49:1325–1334
- Orazem ME, Frateur I, Tribollet B, Vivier V, Marcelin S, Pébère N, Bunge AL, White EA, Riemer DP, Musiani M (2013) *J Electrochem Soc* 160:C215–C225
- Song HK, Hwang HY, Lee KH, Dao LH (2000) *Electrochim Acta* 45:2241–2257
- Rezaei Niya SM, Hoorfar M (2016) *Electrochim Acta* 188:98–102
- Orazem ME, Pébère N, Tribollet B (2006) *J Electrochem Soc* 153:B129
- Orazem ME (2013) *ECS Trans* 50:247–260
- Augustin C (2008) *Prévision Des Cinétiques de Propagation de Défauts de Corrosion Affectant Les Structures En Alliage d'aluminium 2024 (PhD Thesis, Toulouse University)*. <http://ethesis.inp-toulouse.fr>. Accessed 21 Nov 2012
- Ciccola A, Guiso M, Domenici F, Sciubba F, Bianco A (2017) *Polym Degrad Stab* 140:74–83
- Wang L, Liu G, Xue D (2011) *Electrochim Acta* 56:6277–6283
- Nicholson AP, Hemenway DR, Sampath WS, Barth KL (2017) *J Vac Sci Technol A Vac Surf Films* 35:041511
- Zhong Y, Li Y, Li S, Feng S, Zhang Y (2014) *Rsc Advances* 4:40638–40642

Résumé

Le cuivre et ses alliages sont fréquemment employés dans les installations de chauffage et de refroidissement ainsi que dans les domaines électronique et mécanique. Bien qu'il soit considéré comme un métal semi-noble, le cuivre subit une corrosion sévère dans des environnements urbains, industriels ou marins. L'emploi des revêtements métalliques et polymériques ont révélé une efficacité considérable contre la corrosion du cuivre. Cependant, les revêtements à base d'oxydes et d'oxyhydroxydes métalliques n'ont pas encore été employés en raison de leur aspect pulvérulent et leur mode d'élaboration assez délicat.

L'objectif de ce travail est d'élaborer par voie électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse sur un substrat oxydable en cuivre et d'évaluer leur efficacité vis-à-vis de la corrosion en milieu chloruré.

Le film composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ présente une protection minimale contre la corrosion du cuivre en milieu chloruré. D'où la nécessité de chercher d'autres alternatives afin d'améliorer ses performances.

L'utilisation du polyéthylène glycol PEG_{12000} et le changement de la nature de solvant permet l'élaboration des composites $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ à propriétés physico-chimiques et anticorrosives intéressantes. Cette amélioration par rapport au composite témoin $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$, est attribuée à la formation des couches barrières PEG-CuCl et $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnOOH}$ respectivement, lesquelles empêchent la pénétration des ions chlorures à la surface du cuivre, minimisant ainsi sa corrosion par piqûres.

Mots clés : *oxyhydroxyde de titane ; oxyde de manganèse, composite, électrodéposition, corrosion, cuivre, polyéthylène glycol, nature de solvant.*

Abstract

Copper and its alloys are frequently used in heating and cooling plants as well as in electrical and mechanical systems. Despite its semi-noble character, copper undergoes severe corrosion in urban, industrial or marine environments. The use of metallic and polymeric coatings has revealed considerable efficacy against copper corrosion. However, metal oxides and oxyhydroxides coatings haven't yet been used due to their powdery appearance and delicate synthesis.

The objective of this work is to electrochemically elaborate composite films based on titanium oxyhydroxide and manganese oxide on an oxidizable copper substrate and to evaluate their effectiveness against corrosion in chloride medium.

$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ composite film presents minimum protection against copper corrosion in chloride medium. Hence the necessity to adopt other alternatives to improve its performances.

The use of polyethylene glycol PEG_{12000} and the change of the solvent nature allows the elaboration of $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2/\text{PEG}_{12000}$ and $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnO}_{2(\text{SA})}$ composites with attractive physicochemical and anticorrosive properties. This improvement over the reference composite $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ is attributed to the formation of PEG-CuCl and $\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{SM})}/\text{MnOOH}$ barrier layers, respectively, which prevent the penetration of chloride ions on the copper surface, thus minimizing pitting corrosion.

Keywords : *titanium oxyhydroxide; manganese oxide, composite, electrodeposition, corrosion, copper, polyethylene glycol, solvent nature.*