

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université du 20 Août 1955- Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Réf :



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم الكيمياء
المرجع :

Thèse de Doctorat en sciences
Spécialité : Chimie
Option : Electrochimie – Corrosion

Réalisée par

BOUCETTA Farida

Épouse BOUMEHRAZ

Intitulée

**Elaboration et caractérisation des revêtements
anti-corrosion à base des terres rares appliqués sur le Zinc**

Soutenue le 10 / 04 /2025

Devant le Jury composé de :

Nom et prénom	Grade	Qualité	Université
Pr Faïçal DJAZI	Professeur	Président	Université de SKIKDA
Pr Kamel BELMOKRE	Professeur	Rapporteur	Université de SKIKDA
Pr Faïçal DJANI	Professeur	Co-Rapporteur	Université de BISKRA
Pr Mosbah FERKHI	Professeur	Examineur	Université de JIJEL
Pr Hakim BENSABRA	Professeur	Examineur	Université de JIJEL
Dr Zahia HOUIENE	MCA	Examineur	Université de SKIKDA

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Ce travail de thèse représente l'aboutissement de plusieurs années d'efforts et d'apprentissages, qui n'auraient pas été possibles sans le soutien et l'accompagnement de nombreuses personnes, auxquelles j'adresse ici mes plus sincères remerciements.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur le **Professeur Belmokre Kamel**, directeur de cette thèse, pour sa supervision, ses encouragements constants et son expertise précieuse. Je lui adresse mes sincères remerciements pour avoir partagé avec moi son savoir et pour m'avoir guidé tout au long de ce parcours. Son exigence scientifique et sa rigueur ont été des sources d'inspiration et de progrès pour ce travail. Je remercie également monsieur **Djani Fayçal**, co-encadreur de cette thèse à l'Université de Biskra, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de mon travail de recherche. Ses remarques et suggestions ont été précieuses pour affiner et enrichir ce travail.*

*Je remercie également monsieur le **Professeur Djani Fayçal**, de l'université de Biskra, co-encadreur de ce travail, pour ses orientations pertinentes et son soutien indéfectible.*

*Je suis également très reconnaissante à monsieur le **Professeur Djazi Fayçal**, président du jury, ainsi qu'à Monsieur le **Professeur Ferkhi Mosbah** et monsieur le **Professeur Bensabra Hakim**, de l'université de Jijel, pour leur disponibilité, leurs remarques constructives et leur expertise enrichissante. Je remercie également madame **Houiene Zahia**, de l'université de Skikda, pour sa participation au jury et ses commentaires judicieux.*

*Mes remerciements s'étendent à monsieur le **Professeur Chala Abdelouahad**, ancien directeur du laboratoire LPCMA, ainsi qu'à monsieur le **Professeur Benamira Messaoud**, directeur du laboratoire LIME de l'Université de Jijel, pour leurs accueil chaleureux et pour m'avoir permis de réaliser des essais au sein de leurs laboratoires.*

*Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien moral et inconditionnel de ma famille. Je remercie mes parents, qui m'ont toujours soutenue et inspirée, ainsi que mon époux **Mohammed Amin** pour sa patience, son encouragement et son aide précieuse*

dans les moments difficiles. À mes enfants, qui ont accepté mes absences et mes heures de travail prolongées, et à toute ma famille et mes amis, je vous exprime ma profonde reconnaissance pour votre présence et votre amour inébranlable.

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire de recherche de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA) de l'université de Biskra et mes collègues doctorants pour leur soutien et leur amitié. Chacun d'entre eux a contribué à faire de ces années de recherche un parcours riche en apprentissage et en échanges humains. Je souhaite également exprimer ma chaleureuse reconnaissance envers tous les membres du Laboratoire de Chimie d'université de Jijel. Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

À toutes et à tous, merci infiniment.

المخلص: يركّز هذا العمل على تطوير ووصف طلاءات أكسيد السيريوم (CeO_2) عن طريق الترسيب الكهربائي على معدن من الزنك بهدف تحسين مقاومتها للتآكل; تتناول هذه الدراسة تأثير عدد من العوامل التجريبية، مثل كثافة التيار الكهربائي، درجة حرارة الحمام الكهربائي، الرقم الهيدروجيني (pH) للإلكتروليت، وكذلك تأثير إضافة بعض المواد المضافة، على جودة الترسيب وخصائصه الوقائية. كشفت التحليلات الكهروكيميائية والهيكلية والبنية السطحية للطلاءات أن ظروفًا مثالية من كثافة التيار ودرجة الحرارة تشجع على تشكيل طبقات مدمجة، متجانسة وملتصقة بشكل جيد. أظهرت الاختبارات في محلول كلوريد الصوديوم (3.5% NaCl) أن هذه الطلاءات تقلل بشكل كبير من معدل التآكل، خاصة عندما تكون درجة حرارة الوسط عادية، ودرجة حموضة الوسط 4، وكثافة التيار المطبقة (-2A.dm^{-2}) وعند استخدام مواد مضافة مثل سترات الصوديوم. أكدت تحليلات XRD و EDX و SEM تكوين الفيلم CeO_2 ذات بنية بلورية مع توجه تفضيلي في المستوى (111). ساهمت المواد المضافة في تحسين مورفولوجيا الترسيبات عن طريق التأثير على التبلور وسمك الفيلم، مما أدى إلى تحسين مقاومة التآكل.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، CeO_2 ، البنية السطحية، التآكل، المواد المضافة

Résumé : Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium (CeO_2) par électrodéposition sur des substrats de zinc, dans le but d'améliorer leur résistance à la corrosion. L'étude explore les effets de divers paramètres expérimentaux, tels que la densité de courant, la température du bain, le pH de l'électrolyte, ainsi que l'ajout d'additifs, sur la qualité des dépôts et leur propriétés protectrices. Les analyses électrochimiques, structurales et morphologiques des revêtements ont révélé que des conditions optimales de densité de courant et de température favorisent la formation de couches compactes, homogènes et bien adhérentes. Les essais en solution agressive de NaCl 3,5% ont montré que ces revêtements réduisent significativement le taux de corrosion, en particulier lorsque la température de bain est normale, le pH de bain est de 4, la densité de courant appliquée est de (-2A.dm^{-2}) et que des additifs comme le citrate de sodium sont utilisés. Les DRX, EDX et de MEB ont confirmé la formation de films de CeO_2 à structure cristalline, avec une orientation préférentielle dans le plan (111). Les additifs ont permis d'ajouter la morphologie des dépôts, en influençant la cristallisation et l'épaisseur des films, améliorant ainsi la résistance à la corrosion.

Mots clés : Electrodeposition, CeO_2 , Morphologie ; Corrosion ; Additifs.

Summary : This work focuses on the development and characterization of cerium oxide (CeO_2) coatings by electrodeposition on zinc substrates, with the aim of improving their corrosion resistance. The study explores the effects of various experimental parameters, such as current density, bath temperature, electrolyte pH, and the addition of additives, on the quality of the deposits and their protective properties. Electrochemical, structural, and morphological analyses of the coatings revealed that optimal conditions of current density and temperature promote the formation of compact, homogeneous, and well-adherent layers. Tests in a 3.5% NaCl aggressive solution showed that these coatings significantly reduce the corrosion rate, particularly when the bath temperature is normal, the bath pH is 4, the applied current density is (-2A.dm^{-2}), and additives like sodium citrate are used. XRD, EDX, and SEM analyses confirmed the formation of CeO_2 films with a crystalline structure, showing preferential orientation in the (111) plane. Additives improved the morphology of the deposits by influencing crystallization and film thickness, thus enhancing corrosion resistance.

Keywords: Electrodeposition, CeO_2 , Morphology, Corrosion, Additives.

Résumé	
Sommaire	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	IX
Liste des abréviations	XI
Introduction générale	01
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	
I.1. Introduction	06
I.2. Terres rares définition et application.....	06
I.3. Oxydes de terres rares.....	07
I.3.1. Propriétés et applications d'oxyde de cérium.....	08
I.3.2. Structure cristalline de CeO ₂	09
I.3.3. Diagramme E-pH du système Ce-H ₂ O.....	10
I.3.4. Comportement anticorrosion de l'oxyde de cérium.....	10
I.4. Choix de la méthode de déposition.....	11
I.5. Principe de l'électrodéposition.....	11
I.6. Aspects cinétiques de l'électrodéposition.....	13
I.7. Mécanismes de nucléation et croissance électrochimique.....	15
I.7.1. Modes de croissance.....	16
I.7.1.1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve).....	16
I.7.1.2. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber).....	16
I.7.1.3. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de StranskiKrastanov).....	17
I.8. Paramètres de l'électrodéposition affectant un dépôt métallique.....	17
I.8.1. Densité de courant.....	17

I.8.2. Composition du bain.....	18
I.8.3. Température.....	18
I.8.4. pH du bain.....	18
I.8.5. Additifs.....	19
I.9. Facteurs influençant le processus d'électrodéposition des couches d'oxyde de cérium...	19
I.10. Conclusion.....	21
Références	22

Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales

II.1. Introduction.....	25
II.2. Matériels et protocole expérimentale.....	25
II.2.1. Produits chimiques.....	25
II.2.2. Bains électrolytiques.....	26
II.2.3. Matériau.....	26
II.2.3.1. Polissage mécanique.....	26
II.2.3.2. Dégraissage électrolytique.....	26
II.2.3.3. Décapage chimique.....	27
II.2.3.4. Rinçage.....	27
II.3. Procédés d'élaboration des revêtements.....	27
II.3.1. Dispositif expérimental.....	27
II.4. Caractérisations électrochimiques.....	29
II.4.1. Voltammétrie cyclique (VC).....	30
II.4.2. Chronopotentiométrie.....	31
II.4.3. Courbes de polarisation.....	32
II.4.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	33
II.5. Techniques de caractérisation de morphologie, structure et composition.....	

II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
II.5.3. Analyse par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS).....	40
II.6. Conclusion.....	40
Références	41

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction.....	43
III. 2. Comportement électrochimique de Zinc dans $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	43
III.3. Elaboration des revêtements.....	45
III.4. Influence des paramètres d'électrodéposition.....	45
III.4.1. Influence de la densité de courant.....	45
III.4.1.1. Etude de la charge de la double couche.....	46
III.4.1.2. Caractérisation de surface.....	48
III.4.1.3. Études électrochimiques.....	51
III.4.1.3.1. Courbes de polarisation.....	51
III.4.1.3.2. Mesures SIE.....	52
III.4.1.4. Conclusion.....	55
III.4.2. Influence de Température de Bain.....	55
III.4.2.1. Caractérisation de surface.....	56
III.4.2.2. Études électrochimiques.....	60
III.4.2.2.1. Courbes de polarisation.....	60
III.4.2.2.2. Mesures des SIE.....	62
III.4.2.3. Conclusion.....	63
III.4.3. Influence de pH de solution de bain.....	64
III.4.3.1. Électrodéposition.....	64
III.4.3.2. Caractérisations de surface.....	65

III.4.3.3. Caractérisations électrochimiques.....	69
III.4.3.4. Conclusion.....	73
III.5. Influence des additifs.....	73
III.5.1. Elaboration des dépôts.....	74
III.5.2. Caractérisations de surface.....	77
III.5.3. Caractérisations électrochimiques.....	84
III.5.3.1. Mesures de polarisation potentiodynamique.....	84
III.5.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	86
Conclusion générale et perspectives.....	93

Chapitre I		
I.1	<i>Représentation d'une structure fluorite de CeO₂.</i>	9
I.2	<i>Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium.</i>	10
I.3	<i>Schéma représentatif du montage d'électrodéposition à trois électrodes.</i>	12
I.4	<i>Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition.</i>	14
I.5	<i>Différentes étapes mises en jeux lors de la formation d'un dépôt électrochimique.</i>	15
I.6	<i>Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber), et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov).</i>	17
Chapitre II		
II.1	<i>Schéma de montage de la cellule électrochimique à deux électrodes.</i>	28
II.2	<i>Photographies du dispositif utilisé lors des expériences électrochimiques.</i>	29
II.3	<i>Voltammogramme cyclique typique du courant en fonction du potentiel appliqué.</i>	30
II.4	<i>Chronopotentiogramme à courant constant.</i>	31
II.5	<i>Courbe intensité potentiel classique d'un couple électrochimique Ox1/Red1.</i>	32
II.6	<i>Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.</i>	33
II.7	<i>Représentation de l'impédance électrochimique en mode (a) de Nyquist ; (b) et (c) de Bode.</i>	34
II.8	<i>Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.</i>	35
II.9	<i>(a) Schéma d'un diffractomètre, (b) diffraction des rayons X par la loi de Bragg.</i>	36
II.10	<i>Diffractomètre à rayons X Rigaku-Type MiniFlex600 utilisé dans ce travail.</i>	37
II.11	<i>Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).</i>	39
II.12	<i>Photo du Microscope électronique TESCAN-VEGA3.</i>	39

Chapitre III

III.1	<i>Courbes de voltammétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat de zinc immergé dans une solution de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,01 M).</i>	43
III.2	<i>Variations du potentiel lors de l'électrodéposition de revêtements d'oxyde de cérium, à différentes densités de courant.</i>	46
III.3	<i>Représentation de temps (t charge) dans une courbe chronopotentiométrique obtenue à $-2mA/cm^2$ lors de l'électrodéposition de cérium sur le zinc.</i>	47
III.4	<i>Evolution du temps de la double couche sur le zinc lors de l'électrodéposition de cérium réalisés à différentes densité du courant.</i>	47
III.5	<i>Images MEB de revêtements de cérium électrodéposés à différentes densités de courant : (a) $-0,5 A/dm^2$, (b) $-1A/dm^2$, (c) $-1,5 A/dm^2$, (d) $-2 A/dm^2$ et (e) $-2,5 A/dm^2$.</i>	49
III.6	<i>Diagramme de DRX du substrat et du revêtement déposé à partir du bain de placage contenant 0,01 M Ce(III) à la température de 20 °C et sous une densité de courant de $-2 A.dm^{-2}$.</i>	50
III.7	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes densités de courant.</i>	51
III.8	<i>Courbes de Nyquist des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes densités de courant.</i>	53
III.9	<i>Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement numérique des données EIS obtenues lors d'une immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %.</i>	55
III.10	<i>Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour le substrat et le revêtement déposés à partir du bain de placage contenant 0,01 M Ce(III) à la température de 20 °C et sous une densité de courant de $-2 A.dm^{-2}$.</i>	54
III.11	<i>Micrographies MEB d'échantillons de zinc revêtus à différentes températures dans une solution de cérium (III) à 0,01 M : (a) 20° C, (b) 30° C, (c) 40° C et (d) 50° C.</i>	56
III.12	<i>Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures d'immersion : (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40 °C, and (d) 50°C.</i>	59

III.13	<i>Courbes de polarisation potentiodynamiques des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5%. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures.</i>	61
III.14	<i>Courbes de Nyquist des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5%. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes températures.</i>	62
III.15	<i>Courbes chronopotentiométriques enregistrées lors de la formation d'un dépôt sur zinc à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,01 M à différents pH de solution.</i>	65
III.16	<i>Images de surface MEB et images agrandies (à l'intérieur) de dépôts de cérium obtenus à différents pH du bain : (a) pH 2, (b) pH 4 et (c) pH 6.</i>	66
III.17	<i>Analyse EDX d'échantillons de zinc revêtus à différentes températures d'immersion dans une solution de Ce(III) 0,01 M : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6.</i>	68
III.18	<i>Courbes de polarisation des dépôts obtenus après 20 min d'électrodéposition à -2 A/dm² à partir de 0,01 M Ce(NO₃)₃·6H₂O en fonction du pH dans 3,5 % de NaCl.</i>	70
III.19	<i>Nyquist trace les courbes des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5%. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce (III) 0,01 M à différentes densités de courant.</i>	72
III.20	<i>Voltampérogrammes du substrat plongé dans une solution contenant 0,01 M Ce(NO₃)₃·6H₂O en absences et en présences des différents additifs</i>	76
III.21	<i>Micrographie MEB de revêtement de CeO₂ présence de (a) : Citates, (b) :H₃BO₃ et (c) : H₂O₂.</i>	77
III.22	<i>Analyse EDX d'échantillons élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M en présence des additifs : (a) Citrates de sodium, (b) peroxyde d'hydrogène et (c) acide borique.</i>	80
III.23	<i>Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de CeO₂ électrodéposé sur des substrats de Zn à partir de bains en absence et en présence des additifs.</i>	82

III.24	<i>Courbes de polarisation, obtenus à température ambiante dans une solution NaCl 3,5 %, pour des dépôts préparés en présence des additifs.</i>	84
III.25	<i>Diagrammes de Nyquist, obtenus à température ambiante dans une solution de NaCl 3,5%, pour des dépôts préparés en absence et en présence de différents additifs.</i>	87

Chapitre I		
I.1	<i>Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium</i>	8
Chapitre II		
II.1	<i>Produits chimiques utilisés pour la réalisation des expérimentations.</i>	25
II.2	<i>Composition chimique et paramètres de dépôt des revêtements en cérium.</i>	26
Chapitre III		
III.1	<i>Paramètres électrochimiques des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %.</i>	52
III.2	<i>Paramètres d'impédance des densités de courant appliquées pour les revêtements en cérium dans une solution de NaCl à 3,5 %.</i>	54
III.3	<i>Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures d'immersion.</i>	58
III.4	<i>Paramètres de polarisation des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %.</i>	61
III.5	<i>Résultats d'ajustement des données EIS pour un substrat revêtu dans une solution de NaCl à 0,5 M.</i>	63
III.6	<i>Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes pH de bain.</i>	68
III.7	<i>Paramètres électrochimiques calculés à partir de mesures de polarisation en solution de NaCl sur une électrode de zinc avec un revêtement en cérium obtenu à différents pH de solution.</i>	70
III.8	<i>Paramètres électrochimiques obtenus à l'aide du modèle de circuit équivalent.</i>	73
III.9	<i>Les différents additifs ajoutés au bain d'électrodéposition et son rôle.</i>	74
III.10	<i>Analyse EDX d'échantillons élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M en présence des différents additifs.</i>	79

III.11	<i>Paramètres cinétiques électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur des dépôts CeO₂ préparés en présence et en absence d'additifs.</i>	85
III.12	<i>Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur des dépôts CeO₂ préparés en présence et en absence d'additifs.</i>	87

Liste des symboles et des abréviations

ECS	Electrode au calomel saturée
CPE	Élément à Phase Constante
DRX	Diffraction des rayons X
BF	Basse fréquence
HF	Haute fréquence
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	spectroscopie dispersive d'énergie
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
ASTM	American Society for Testing and Materials
OCP	Potentiel à circuit ouvert
TR	Terre rares
2D	Bidimensionnelle
3D	Tridimensionnelle
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
XPS	Spectrométrie photoélectronique de rayon X
pH	Potentiel d'Hydrogène
T	Température (°C)
F	Constante de Faraday (F= 96485,3365 C/mol)
C_f	Capacité des revêtements (film)
C_{dc}	Capacité de la double couche
I	Intensité du courant
S	Surface
λ	Longueur d'onde
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire
e	Épaisseur
E	Potentiel
F	Fréquence
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
E_{corr}	Potentiel de corrosion

R_p	Résistance de polarisation
R_s	Résistance de la solution
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
Z_{re}, Z_{im}	Partie réelle et imaginaire de l'impédance
D	Coefficient de diffusion
η	Surtension
τ	Temps de transition

Introduction générale

Introduction générale

Les terres rares (TR) jouent un rôle essentiel dans divers secteurs aussi variés que l'électronique, l'énergie renouvelable, les technologies de l'information ou encore l'automobile, ces éléments sont devenus des composants clés dans le développement de matériaux à haute performance [1]. Parmi les terres rares, le cérium (Ce), et plus particulièrement ses oxydes, jouent un rôle essentiel dans l'optimisation de divers processus technologiques [2].

Le dioxyde de cérium (CeO_2) possède des propriétés chimiques et électroniques uniques, ce qui leur permet d'être utilisées dans divers domaines, notamment la catalyse [3], l'absorption des rayons UV [4], le polissage chimico-mécanique [5], les biomatériaux [6], les batteries [7, 8], les dispositifs électroniques [9] et les revêtements [10, 11], ...etc. Récemment, l'utilisation de CeO_2 dans les revêtements anticorrosion a attiré beaucoup d'attention. Les propriétés anticorrosives et les mécanismes d'action de la cérine, ainsi que d'autres oxydes et hydroxydes de cérium, ont été étudiés dans différentes matrices de revêtement et sur divers matériaux [12-14].

Il existe différentes méthodes de synthèse de films de CeO_2 , telles que le dépôt chimique en phase vapeur, le traitement sol-gel, l'immersion et l'électrodéposition [6, 15-17]. L'électrodéposition est une méthode intéressante pour la préparation de films minces car elle offre l'avantage d'une faible température de traitement, d'une épaisseur contrôlée du film et d'un processus à faible coût [16]. Cette approche utilise généralement deux modes principaux : potentiostatique et galvanostatique. La morphologie des films de CeO_2 peut être personnalisée en modifiant divers paramètres expérimentaux, notamment la concentration en électrolyte, le potentiel de dépôt, la densité de courant, le temps de dépôt et la température du bain [16, 18].

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés spécifiquement sur l'application du CeO_2 dans le processus d'électrodéposition sur le zinc, un matériau largement utilisé dans les revêtements protecteurs grâce à sa résistance à la corrosion. L'électrodéposition est une technique particulièrement intéressante pour la formation de couches protectrices, car elle permet de contrôler avec précision l'épaisseur et les propriétés des films déposés. La combinaison du zinc et du CeO_2 permet d'améliorer la durabilité et les propriétés

anticorrosion des matériaux, avec des applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique. Il explore tout d'abord les propriétés spécifiques des terres rares, et en particulier du cérium, en mettant en lumière leur polyvalence et leur importance dans divers secteurs technologiques. Ensuite, les principes fondamentaux et les mécanismes impliqués dans l'électrodéposition métallique sont abordés, avec un accent sur l'influence des paramètres clés tels que la température, la densité de courant, le pH du bain et la composition électrolytique sur la qualité des dépôts. Ce chapitre présente également une revue des travaux antérieurs consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces d'oxyde de cérium.

Le deuxième chapitre décrit en détail les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des dépôts d'oxyde de cérium et leur caractérisation. Ce chapitre couvre la préparation des échantillons, les montages expérimentaux, ainsi que l'utilisation des techniques physicochimiques, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage, pour évaluer les propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques des dépôts. De plus, une méthode de plan d'expériences est introduite, permettant d'optimiser les conditions opératoires et de mieux comprendre l'influence des différents paramètres expérimentaux.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leur interprétation. Les performances des revêtements, notamment leur comportement en milieu corrosif, sont discutées en fonction des conditions d'élaboration. Une analyse comparative des dépôts avec et sans additifs permet de mieux comprendre leur rôle dans les mécanismes de protection.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives que suggère cette étude.

Références :

- [1]. Qiao J, Li L, Liu J, Wu N, Liu W, Wu F, et al. *The vital application of rare earth for future high-performance electromagnetic wave absorption materials: A review*. Journal of Materials Science & Technology **2024** ; 176:188-203
- [2]. Binnemans K, Jones P, Müller T, Yurramendi L. Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets? J Sustain Metall **4**, **2018**: 126–146.
- [3]. Zhai G, Wang J, Chen Z, Yang S, Men Y. *Highly enhanced soot oxidation activity over 3DOM Co_3O_4 - CeO_2 catalysts by synergistic promoting effect*. Journal of hazardous materials **2019** ;363:214-26..
- [4]. Wu M, Leung DY, Zhang Y, Huang H, Xie R, Szeto W, et al. *Toluene degradation over Mn-TiO₂/CeO₂ composite catalyst under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation*. Chemical Engineering Science **2019**, 195:985-94 .
- [5]. Xu W, Wang J, Wang L, Sheng G, Liu J, Yu H, et al. *Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: role of surface-and structure-dependent properties*. Journal of hazardous materials **2013**; 260:498-507.
- [6]. Kabir MS, Munroe P, Gonçalves V, Zhou Z, Xie Z. *Structure and properties of hydrophobic CeO₂-x coatings synthesized by reactive magnetron sputtering for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology **2018**; 349:667-76..
- [7]. Diaz-Aburto I, Gracia F, Colet-Lagrille M. *Mo-doped CeO₂ Synthesized by the Combustion Method for Carbon-Air Solid Oxide Fuel Cell (CA-SOFC) Applications*. Fuel Cells **2019**;19:147-59.
- [8]. Zhao M, Geng S, Chen G, Wang F. *Efficient FeCoNi/CeO₂ coatings for solid oxide fuel cell steel interconnect applications*. International Journal of Hydrogen Energy **2024** ;50:1087-94.
- [9]. Zhang X, Li Y, Lv H, Gao Z, Zhang C, Zhang S, et al. *Electrochemical immunosensor with enhanced stability for sensitive detection of α -fetoprotein based on Pd@ Ag@ CeO₂ as signal amplification label*. Journal of the Electrochemical Society **2018**;165:B931.
- [10]. Ghosh D, Roy H, Das S, Mitra S. *Nanostructured CeO₂ coating for high temperature oxidation protection*. Surface Engineering **2016**; 32:397-403.
- [11]. Rajendran P, Muthuraj A, Rajagounder NE. *Review on CeO₂-based corrosion coatings*. Transactions of the Indian Ceramic Society **2022** ;81:158-74.

- [12]. Xu P, Jia Q. *Evaluation the mechanical and electrochemical anti-corrosion properties of polydimethylsiloxane/SiO₂ gel coated carbon steel rebar in concrete pore solution*. International Journal of Electrochemical Science **2023**;18:100043.
- [13]. González E, Stuhr R, Vega JM, García-Lecina E, Grande H-J, Leiza JR, et al. *Assessing the effect of CeO₂ nanoparticles as corrosion inhibitor in hybrid biobased waterborne acrylic direct to metal coating binders*. Polymers **2021**;13:848.
- [14]. Sreelekshmy BR, Vijayan A, Basheer R, Arunima SR, Ameen Sha M, Riyas AH, et al. *Zn wetted CeO₂ based composite galvanization: an effective route to combat biofouling*. ACS Applied Bio Materials **2019**;2:3774-89.
- [15]. Schlafer J, Graf D, Fornalczyk G, Mettenborger A, Mathur S. *Fluorinated cerium (IV) enaminoates: Alternative precursors for chemical vapor deposition of CeO₂ thin films*. Inorganic Chemistry **2016**; 55:5422-9.
- [16]. Assaker IB, Landolsi Z, Chérif I, Marzouki R, Keshk SM, Chtourou R. *Effect of Different Annealing Temperatures on the Performance of Electrodeposited Cobalt Oxide Thin Films Used to Fabricate Supercapacitor Electrodes*. Chemistry Africa **2024**:1-13.
- [17]. Yang Y, Du X, Yi C, Liu J, Zhu B, Zhang Z. *Structural, optical and electrical properties of CeO₂ thin films simultaneously prepared by anodic and cathodic electrodeposition*. Applied Surface Science **2018**;440:1073-82.
- [18]. Verlato E, Comisso N, Mattarozzi L, Musiani M, Vázquez-Gómez L. *New evidence on the electroprecipitation of ceria*. Electrochimica Acta **2024** ;492:144344.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Rappels Synthèse bibliographiques

Cette partie du manuscrit aborde une synthèse bibliographique qui se concentre dans un premier temps sur les terres rares, en particulier leurs propriétés uniques et leurs nombreuses applications dans divers domaines. Elle couvre dans un second temps les principes fondamentaux ainsi que les mécanismes impliqués dans la formation des dépôts métalliques par électrodéposition. Ce chapitre apporte également les effets de divers paramètres de l'électrodéposition (tels que la température, la densité de courant, le pH, la composition du bain, etc.) sur les propriétés des dépôts électrolytiques. De plus, une revue bibliographique des travaux précédents sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de cérium sera présentée.

I.1. Introduction

Les terres rares (TR) jouent un rôle crucial dans diverses technologies, notamment les matériaux de haute performance et les technologies anticorrosion pour améliorer la résistance mécanique, la stabilité thermique et les propriétés magnétiques, ce qui les rend indispensables dans des secteurs tels que l'électronique, l'aéronautique, et les énergies renouvelables. Parmi les différentes méthodes explorées pour intégrer ces éléments dans les revêtements de protection, l'électrodéposition s'est imposée comme une technique particulièrement efficace.

I.2. Terres rares définition et application

Les TR sont un groupe unique d'éléments chimiques qui présentent une gamme de propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières. Ces éléments sont des catalyseurs : leur utilisation dans des composants fabriqués à partir d'une large gamme d'alliages et de composés peut avoir un effet profond sur les performances de systèmes complexes [1]. Les TR se divisent en trois sous-groupes sur la base de la segmentation initiale au cours du processus de séparation. Le lanthane (La), le cérium (Ce) et le néodyme (Nd) sont les TR légères ; le samarium (Sm), l'euporium (Eu) et le gadolinium (Gd) sont les TR moyennes et le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), le lutétium (Lu) et l'yttrium (Y) sont les terres rares lourdes [2].

Contrairement à ce que suggère leur nom, les TR ne sont pas «rares» au sens propre du terme. En fait, certaines d'entre elles, en particulier les terres rares légères, sont relativement abondantes dans la croûte terrestre. Par exemple, le cérium (Ce) est aussi abondant que le cuivre. Le terme «terres rares» provient en réalité de la difficulté à isoler ces éléments les uns des autres [3].

Les TR sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications et sont devenues essentielles au développement des sociétés modernes. Elles sont, en effet, indispensables dans les deux secteurs connaissant la plus forte croissance mondiale : l'énergie et les hautes technologies. L'utilisation et l'intérêt des TR sont résumés ci-dessous pour certaines de ces applications [1, 2] :

- **La catalyse :** l'industrie du raffinage du pétrole dope les catalyseurs, utilisés dans la transformation du pétrole brut en gasoil, avec plus de 8 % massique de La et Ce afin de stabiliser la zéolite pendant les procédés de craquage.
- **Les pots catalytiques des voitures** actuelles contiennent 30% massique de CeO₂, ce qui permet la conversion des NO_x ou CO en des composés moins nocifs.
- **Le polissage :** Le CeO₂ est également utilisé dans le polissage des verres, miroirs, écrans de téléphone et télévision ainsi que des plaques de silicium (wafers) utilisées dans la fabrication des puces électroniques.
- **Le stockage d'énergie :** les batteries NiMH utilisent, entre autres, du La, Ce, Nd et Pr dans leur procédé de fabrication afin d'absorber l'hydrogène des cellules et rendre plus facile la réversibilité des procédés électrochimiques.
- **Les aimants permanents :** Nd, Pr, Dy et Sm sont utilisés dans la fabrication d'aimants permanents possédant un très fort champ magnétique et une haute température de démagnétisation. Ces aimants ont révolutionné les moteurs électriques à forte puissance (voitures électriques, voitures hybrides et éoliennes) mais ont aussi permis la miniaturisation des moteurs, des hauts parleurs, des disques-durs, etc.
- **Les poudres luminophores :** elles contiennent fréquemment l'Eu, Tb et Y qui permettent une conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse bien plus importante et efficace que dans les technologies antérieures.
- Les TR peuvent être incorporées dans **des alliages et** des composés destinés à être utilisés dans **des composants techniques** qui, à leur tour, peuvent être utilisés pour produire un produit ou un dispositif technique complexe. Des quantités relativement faibles de terres rares peuvent être essentielles pour la fonctionnalité ultime du produit final.

I.3. Oxydes de terres rares

Les oxydes de TR, également appelés oxydes de lanthanides, sont des composés chimiques résultant de la combinaison d'éléments du groupe des TR (lanthanides) avec l'oxygène. Ces composés inorganiques sont généralement des solides cristallins et présentent une large gamme de propriétés électroniques et optiques uniques. Les propriétés distinctives des éléments de TR découlent de leur configuration électronique spécifique, notamment la présence d'électrons dans la couche 4f. Grâce à cette configuration, ils peuvent occuper plusieurs couches électroniques externes et présenter divers états d'oxydation, ce qui

renforce leur adaptabilité pour des applications technologiques et industrielles. Chaque oxyde de TR possède ses propres caractéristiques, les rendant particulièrement adaptés à des usages tels que les aimants permanents, secteurs comme l'industrie automobile, l'électronique, les batteries rechargeables, les verres optiques et les catalyseurs [4]. Cependant, parmi ces oxydes, l'oxyde de cérium est d'une importance commerciale significative, jouant un rôle clé dans de nombreuses technologies modernes.

I.3.1. Propriétés et applications d'oxyde de cérium

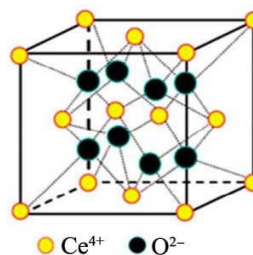
Le dioxyde de cérium (CeO_2), également connu sous le nom de cérine, est le composé de cérium le plus reconnu en raison de ses propriétés redox exceptionnelles et de sa capacité à assurer une mobilité de l'oxygène remarquable. En tant qu'oxydant puissant, il trouve des applications diverses, notamment en catalyse et en médecine, comme inhibiteurs et revêtements anticorrosion pour plusieurs métaux et alliages métalliques et joue un rôle central dans les dispositifs énergétiques comme les piles à combustible et dans l'industrie automobile, où il est un composant clé des catalyseurs à trois voies pour les gaz d'échappement. Avec l'expansion continue des applications des matériaux à base de cérine, de nombreux protocoles de synthèse ont été développés pour créer des matériaux aux propriétés spécifiques pour des applications particulières. Bien que les poudres de cérine traditionnelles, produites par des méthodes telles que la précipitation, la combustion en solution, le sol-gel et les techniques hydrothermales, soient encore largement utilisées, elles sont progressivement remplacées par des matériaux à l'échelle nanométrique, qui offrent des performances accrues et des caractéristiques adaptées à des usages spécialisés [5]. Ses principales propriétés physiques se trouvent résumées dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1: Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium [6].

Oxyde de cérium	CeO ₂
Masse volumique (g/dm ³)	8240 (25°C)
Volume molaire (cm ³ /mol)	17 (25°C)
Résistivité électrique (μΩcm)	75 (20°C)
Conductibilité thermique (W/m K)	11,4
Point de fusion (°C)	798
Point d'ébullition (°C)	3443
Enthalpie d'évaporation (KJ/mol)	398

I.3.2. Structure cristalline de CeO₂

Généralement, CeO₂ cristallise dans la structure cristalline de symétrie cubique à face centrée (CFC) avec le groupe spatial Fm3m. Dans la cellule idéale de CeO₂, la structure consiste en une cellule unitaire cubique à faces centrées de cations avec des anions occupant les sites interstitiels octaédriques. Dans cette structure (**Figure I.1**) ; chaque cation cérium est coordonné par huit anions oxygène les plus proches voisins, tandis que chaque anion oxygène est coordonné par quatre cations cérium les plus proches voisins [4,5]. Lorsque les cations cérium sont remplacés par des éléments de valence inférieure (M²⁺/M³⁺) pour former les solutions solides, les atomes d'oxygène du réseau dans CeO₂ sont éliminés et des lacunes d'oxygène sont ensuite produites pour maintenir la neutralité électrique. En fait, le cristal de nano-cérium présente généralement quelques défauts dus à la coexistence des ions Ce⁴⁺ et Ce³⁺ [7].

**Figure I.1 :** Représentation d'une structure fluorite de CeO₂ [7].

I.3.3. Diagramme E-pH du système Ce-H₂O

En pratique, pour créer un revêtement à base de Ce, il est essentiel de prendre en compte certains paramètres, notamment la modification du pH local (interfacial). Le diagramme E-pH du système Ce-H₂O élaboré par Pourbaix permet d'évaluer et de comprendre de manière précise les zones de stabilité des différentes espèces impliquées. Les lignes continues simples séparent les espèces liées par des équilibres acide-base et les lignes doubles continues séparent les espèces liées par des équilibres redox. Les lignes pointillées encadrent les limites d'oxydation et de réduction pour l'eau. Selon le diagramme de Pourbaix pour le cérium, à pH supérieur à 7, un précipité de Ce(OH)₃ (gris-vert) se forme vers des potentiels réductrices et un précipité de CeO₂ (jaune) se forme vers des potentiels oxydantes. Dans les solutions aqueuses à pH inférieur à 7, les ions Ce³⁺ sont stables entre les limites de réduction et d'oxydation de l'électrolyte [8].

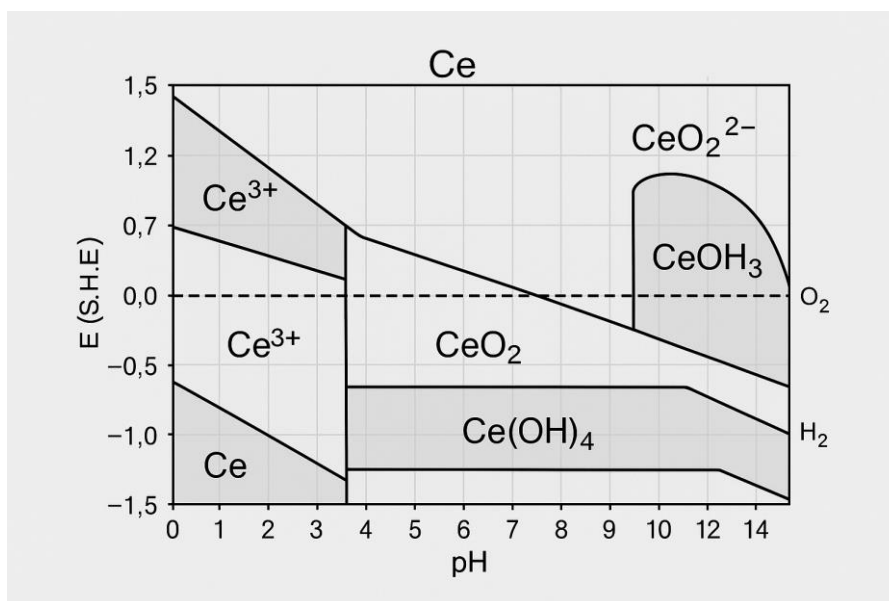


Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium [8].

I.3.4. Comportement anticorrosion de l'oxyde de cérium

Les recherches sur le comportement anticorrosion des revêtements à base de cérium en milieu aqueux montrent une inhibition des réactions cathodiques lors du vieillissement des pièces métalliques traitées. Selon Breslin et al. [9] et Hamlaoui [10], les films contenant de l'oxyde de cérium jouent un rôle physique en empêchant la diffusion de l'oxygène dissous, ce qui entrave les réactions de réduction cathodique. L'oxydation du Ce(III) en Ce(IV), favorisée par le processus de corrosion, entraîne l'enrichissement des surfaces des films en

Ce(VI). De plus, selon les recherches de Motte et ses collègues [11], les films contenant de l'oxyhydroxyde de Ce(IV) sont moins résistants à la corrosion que ceux contenant de l'oxyhydroxyde de Ce(III). D'autres recherches suggèrent également une évolution possible de ces couches lors de leur immersion dans des milieux salins. En effet, les films constitués d'hydroxyde de Ce(III) peuvent évoluer pendant la corrosion, entraînant l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) et l'enrichissement des surfaces des films en Ce(VI).

I.4. Choix de la méthode de déposition

D'une façon générale, on distingue en électrochimie les méthodes galvanostatiques et potentiostatiques. Dans le premier cas, l'expérimentateur maintient constant dans le temps le courant global traversant la cellule, et enregistre l'évolution temporelle de la différence de potentiel entre la cathode et une électrode de référence placée au plus près. Dans une expérience en régime potentiostatique au contraire, c'est la différence de potentiel entre la référence et la cathode qui est maintenue constante, et la densité de courant transitoire mesurée. Cette dernière méthode a habituellement la préférence des électrochimistes, car la valeur du potentiel de l'électrode imposée est liée aux réactions qui seront susceptibles de se produire. Cette méthode potentiostatique est rarement utilisée en couche mince [12-14], car il est difficile, d'un point de vue expérimental, d'approcher une électrode de référence du dépôt (dont la position varie au cours de la croissance). Dans notre étude de synthèse des couches minces de CeO₂, on utilise l'électrodéposition en mode galvanostatique.

I.5. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un processus électrochimique qui sert à préparer des dépôts solides sur la surface des matériaux conducteurs. Les dépôts électrolytiques sont formés sous l'action du passage d'un courant électrique dans une cellule électrochimique constituée de deux ou trois électrodes immergées dans un électrolyte. Généralement, l'électrolyte est une solution aqueuse contenant un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ... [15].

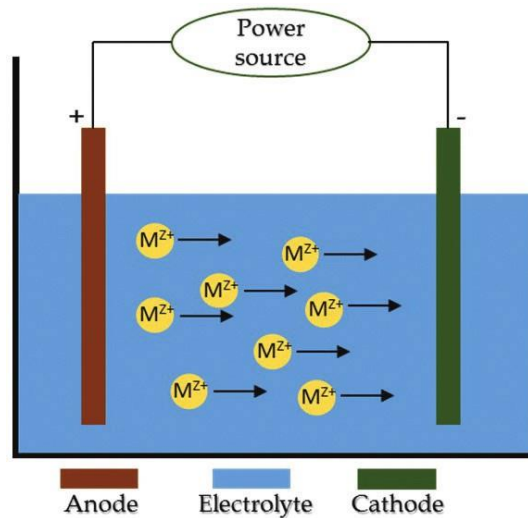


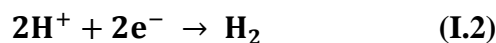
Figure I.3 : Schéma représentatif du montage d'électrodéposition à deux électrodes.

Le schéma de principe (Fig.I.3) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Ce montage est constitué de trois électrodes : une électrode de travail (ET), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (ER). Au cours de l'électrolyse, le courant circule entre l' ET et la CE ce qui conduit l'ET de prendre un potentiel qui diffère de son potentiel d'équilibre [16].

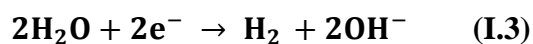
Au cours de l'électrolyse, la réaction de réduction de l'ion métallique à l'électrode de travail conduit à la formation d'un dépôt solide selon la demi-réaction suivante :



La réaction (I.1) est accompagnée simultanément par l'évolution d'hydrogène. Dans une solution acide, on a la réaction suivante :



Dans le cas des solutions neutres et basiques, le dégagement d'hydrogène est produit selon la réaction suivante :



Le temps, nécessaire à l'élaboration du revêtement est calculé à l'aide de la loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées. La relation utilisée est alors :

$$Q = n_e \cdot F = n \cdot z \cdot F \quad (\text{I.4})$$

$$Q = I \cdot t \quad (\text{I.5})$$

$$n_{\text{métal déposé}} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (\text{I.6})$$

Avec ;

- **Q** : Quantité d'électricité (C).
- **I** : Courant imposé(A).
- **t** : Temps de dépôt(s).
- **F** : Constante de Faraday.
- **z** : Nombre d'électrons échangés.

I.6. Aspects cinétiques de l'électrodéposition [17]

L'électrodéposition des métaux est une réaction de réduction des ions métallique à partir des électrolytes aqueux, organiques ou sels fondus. La réduction des ions métalliques M^{z+} est donnée par la réaction (I.1) :

Le potentiel d'équilibre électrochimique (E_{eq}) du couple M^{z+}/M est régi par la loi de Nernst

$$E_{eq(M^{z+}/M)} = E_{(M^{z+}/M)}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (\text{I.7})$$

Où :

- $E_{(M^{z+}/M)}^{\circ}$: Potentiel standard du couple M^{z+}/M par rapport à une électrode normale à l'hydrogène.
- **n** : Nombre d'électron mis en jeu.
- $[M^{z+}]$: Concentration des ions métalliques (mol/l).

Lorsqu'on applique à l'électrode un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre, la réaction de réduction des ions métalliques en solution et la formation de dépôts sont favorisées à la surface de l'électrode. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué E à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé.

La surtension (η) sert à surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, qui se compose habituellement d'un certain nombre d'étapes qui sont schématisées dans la **figure I.4**.

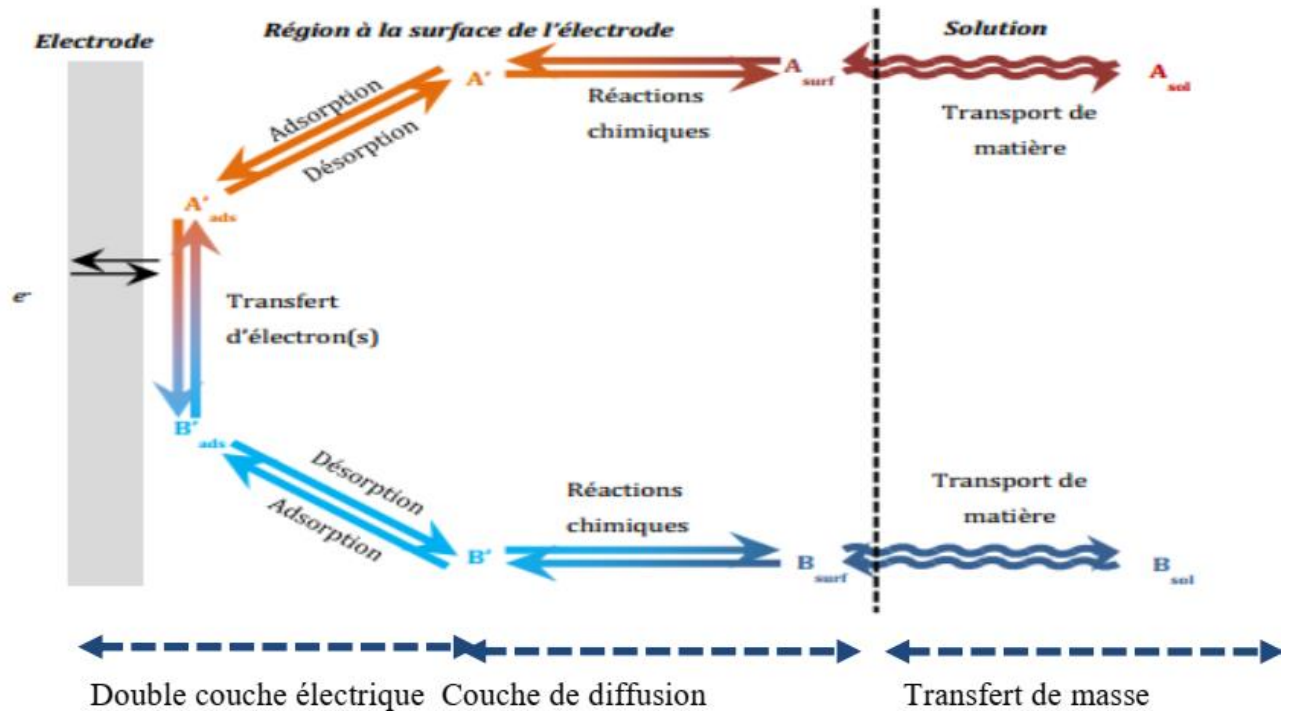


Figure I.4 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition [18].

La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, à savoir : la surtension de réaction (η_r) (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (η_{tc}) (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (η_c) (processus lié à l'incorporation de l'adotome au réseau cristallin) et la surtension de transfert de masse (η_{tm}).

La surtension (η) de la réaction globale est donc considérée comme la somme des quatre surtensions partielles :

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \quad (\text{I.8})$$

Mais ces différentes contributions, qui sont explicitées ci-dessous, ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

- **Les réactions chimiques (η_r)** : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode.
- **Le transfert de charge (η_{tc})** : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique. Ce transfert se fait entre l'électrode et les ions ou molécules présents dans l'électrolyte.

- **La cristallisation (η_c)** : c'est le processus au cours duquel se fait l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin.
- **Le transport de masse (η_{tm})** : au cours de ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution mère vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution mère. Le transport des ions en solution peut résulter de :
 - ✓ **La diffusion** : c'est le transport des espèces ioniques sous l'effet de variation de concentration (gradient de concentration) créés à la suite des réactions au voisinage de l'électrode
 - ✓ **La migration** : le transport des espèces ioniques sous l'effet d'un champ électrique engendré par le gradient de potentiel électrique crée entre les électrodes.
 - ✓ **La convection** : c'est le déplacement des espèces sous l'effet d'une agitation hydrodynamique. Cette agitation peut être mécanique ou thermique.

I.7. Mécanismes de nucléation et croissance électrochimique

La nucléation est définie comme étant la première étape de formation de dépôt (formation des premiers germes). Elle se fait selon plusieurs étapes successives (**Figure I.5**). Premièrement, les espèces électro-actives diffusent au sein de l'électrolyte vers le substrat où le transfert de charge aura lieu puis ils peuvent s'y adsorber et diffuser à la surface de l'électrode sur sous forme d'adatoms.

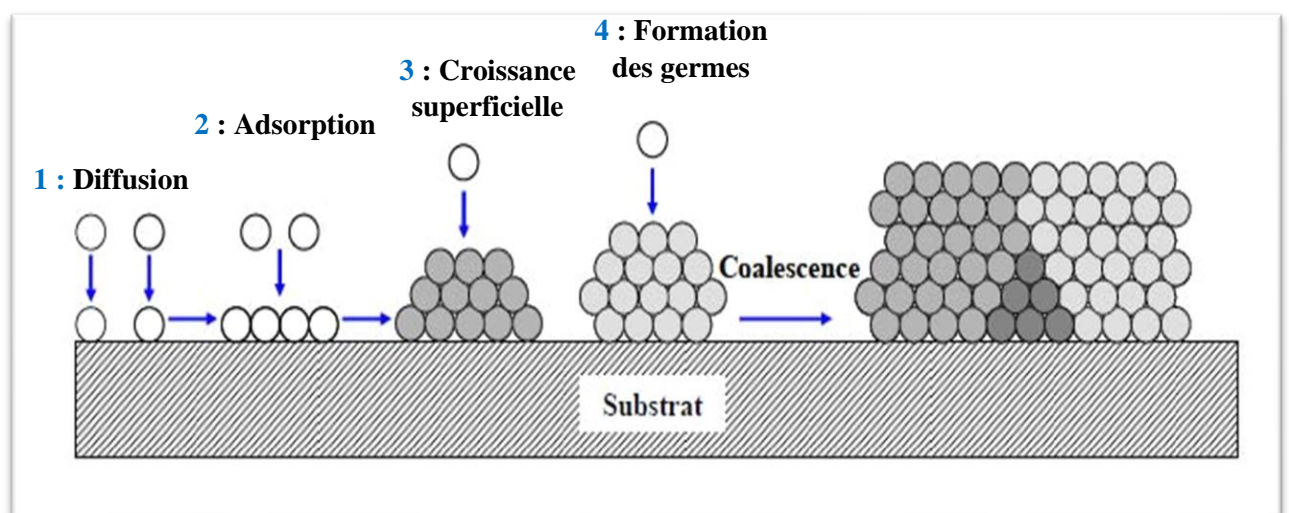


Figure I.5 : Différentes étapes mises en jeu lors de la formation d'un dépôt électrochimique [19].

Ensuite, les adatoms instables diffusent à la surface pour former des clusters [17] puis ils se regroupent en germes. Les germes du dépôt se développent par addition d'adatoms ou d'autres germes au niveau des défauts existant à la surface de substrat [20]. Enfin, la formation de nouveaux germes (nouvelle couche cristalline) peut se faire à partir des adatoms qui ne diffusent pas vers la couche de croissance. Les germes les plus stables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondante à une énergie minimale. La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes.

I.7.1. Modes de croissance [21]

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux.

Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories :

I.7.1.1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)

Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, (**figure I.6. (a)**).

I.7.1.2. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, (**figure. I.6. (b)**).

I.7.1.3. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski Krastanov)

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots **figure I.6.** (c).

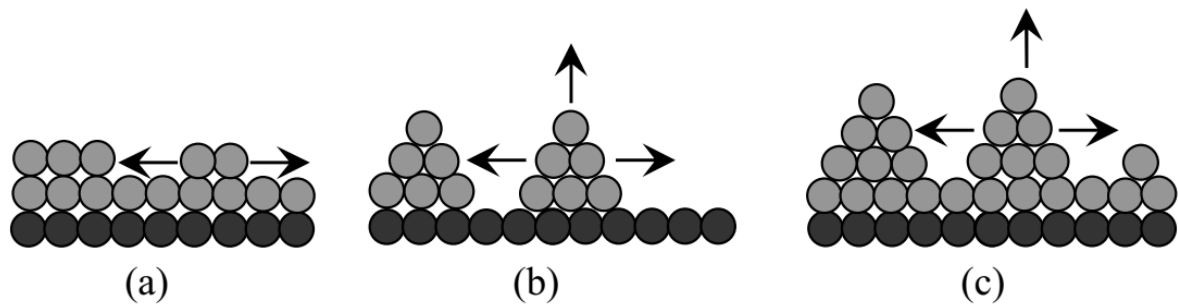


Figure I.6 : Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber), et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov).

I.8. Paramètres de l'électrodéposition affectant un dépôt métallique

I.8.1. Densité de courant

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille des grains est la densité de courant. Elle s'identifie comme étant le rapport de l'intensité du courant $I(A)$ sur une unité de surface $S (dm^2)$. En général, aux faibles densités de courant la vitesse de germination est faible, le dépôt présente de ce fait une structure ordonnée, la croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Avec l'augmentation de la densité de courant un effet favorable peut être constaté au début du processus de déposition où la vitesse de formation des germes augmente. A cet effet, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique le fait que, dans de nombreux cas l'augmentation de la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains. Cependant, si les valeurs des densités de courant sortent des limites pour lesquelles le dépôt est correct, la taille des grains ne diminue plus et le dépôt devient poreux et souvent peu adhérent [22].

I.8.2. Composition du bain

La structure des dépôts dépend de la composition du bain et plus précisément de la nature et de la concentration des éléments constitutifs telle que les espèces électro-réductibles et les espèces électro-oxydables qui représentent les principaux constituants des bains électrolytiques. L'utilisation des sels complexes donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. C'est un paramètre particulièrement important qui influe sur la structure des dépôts. L'expérience a montré que l'électrolyse des sels complexes donne lieu à des dépôts d'une qualité meilleure que ceux obtenus avec les sels simples. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu à utiliser des bains qui ont des concentrations élevées en ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues. Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition et un développement anarchique de l'édifice cristallin [23, 24].

I.8.3. Température

L'augmentation de la température du bain agit en particulier en abaissant la viscosité du milieu, en exerçant directement sur la vitesse de formation et de croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion, ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Ce facteur exerce en outre, une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Cependant, si les surtensions diminuent, la croissance des grains est favorisée. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise la croissance des petits cristaux. L'élévation de la température, permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de formation du dépôt tout en diminuant considérablement les contraintes internes. Cette variation des contraintes, pourrait être reliée à une modification de la morphologie et/ou de la texture des dépôts [25, 26].

I.8.4. pH du bain

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels plus électronégatifs que l'hydrogène. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important et le rendement du courant diminue. Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des

variations de pH, il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement [27]. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. Il a été établi que la polarisation augmente avec la diminution du pH et qu'aux faibles valeurs du pH, la structure est plus fine. Ceci a été expliqué par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface de l'électrode. Le dégagement d'hydrogène influe non seulement sur le rendement du courant mais aussi sur la structure et les propriétés physicochimiques des dépôts.

I.8.5. Additifs

L'élaboration des revêtements nécessite en courant continu, l'ajout en faible quantité de certains additifs de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs créant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille des grains. Cependant, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance). Chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve, il peut agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption ou complexation [19].

I.9. Facteurs influençant le processus d'électrodéposition des couches d'oxyde de cérium

La concentration et la température du bain, la durée de déposition, le courant appliqué, ainsi que l'ajout d'additifs ou d'agents complexants influencent fortement la cinétique de déposition, la composition et la morphologie des films d'oxyde de cérium obtenus par électrodéposition cathodique. Cependant, les études publiées sur ce sujet restent relativement limitées. La densité de courant joue un rôle important dans le mécanisme d'électrodéposition. Une étude menée par Hamlaoui et al. [26] sur l'influence de la densité de courant appliquée pour la déposition de l'oxyde de cérium sur de l'acier au carbone à partir de solutions concentrées de nitrate de cérium a révélé qu'aux faibles densités de courant, la nucléation et la croissance des cristallites sont en compétition. Cependant, à des

densités de courant plus élevées, le taux de croissance accélère, formant un film couvrant entièrement la surface du substrat, ce qui permet de stabiliser le potentiel. À un stade plus avancé, l'empilement de nouvelles couches peut survenir sans altérer significativement le potentiel. La morphologie et la composition des dépôts varient selon la densité de courant appliquée : à de faibles valeurs, le substrat n'est pas totalement recouvert et présente de nombreux produits de corrosion, indiquant une dégradation importante du matériau. En revanche, à des densités de courant plus élevées (supérieures à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$), la surface se recouvre progressivement et la taille des cristallites diminue, bien que les dépôts deviennent de plus en plus fissurés. La structure des dépôts est généralement en forme d'aiguilles, indépendamment de la densité de courant, mais quelques amas résultant du chevauchement des aiguilles apparaissent aux plus faibles densités de courant.

Bourenane et al [27] ont étudié les effets de la modification du pH dans des solutions de nitrate de cérium à 0,1 M sur l'élaboration et la résistance à la corrosion des revêtements à base de cérium sur acier au carbone. Ils ont conclu que l'augmentation du pH, par l'ajout de NaOH dans des solutions de nitrate de cérium contenant 0,008 M d'acide acétique, améliore significativement la résistance à la corrosion, aussi bien en exposition à l'air que lors d'une immersion dans une solution de NaCl à 0,5 M pendant 30 jours. Arurault et al [28] ont étudié l'évolution de la masse d'oxyde de cérium déposée sur de l'acier inoxydable en fonction du temps, dans une solution aqueuse de nitrate de cérium à une densité de courant de -5 mA.cm^{-2} . Les résultats montrent une relation quasi-linéaire entre la masse déposée et le temps d'électrodéposition, sur une plage de 2 à 20 minutes. Au-delà de cette période, le rendement faradique diminue de manière significative, passant de 55% à 20%, jusqu'à ce que la quantité d'oxyde déposée atteigne une valeur limite proche de 50 g.m^{-2} . Cette variation s'explique par un effet de blocage, dû à l'isolation progressive de la surface du substrat, et par un équilibre qui s'établit entre l'électrodéposition et la redissolution acide à l'interface dépôt/solution.

Zhou et Switzer [29] ont étudié l'influence de la température du bain et de la densité de courant sur la préparation de revêtements à base d'oxyde de cérium sur platine ou acier inoxydable. Ils ont conclu que la taille des grains varie de 6 à 16 nm lorsque la température du bain augmente de 26 à 80 °C, et diminue de 18 à 6 nm avec une augmentation de la densité de courant cathodique de 0,5 à 3 mA.cm^{-2} . Contrairement aux dépôts obtenus à température ambiante, l'élévation de la température favorise la formation de dépôts présentant une orientation préférentielle, avec un changement de forme des particules,

passant de sphériques à aiguilles à mesure que la température augmente. Cependant, la température a peu d'impact sur la masse déposée. Par ailleurs, pour améliorer l'adhérence, la compacité et la microstructure des films d'oxyde électrodéposés, de faibles quantités d'additifs, appelés agglomérants ou coagulants, sont généralement ajoutées au bain d'électrolyse. Poupard et al [30] ont étudié l'effet de l'ajout de polyéthylène glycol (PEG) dans un bain de nitrate de cérium pour la formation de revêtements d'oxyde de cérium sur zinc. Les résultats indiquent que la morphologie des dépôts reste inchangée, mais le réseau de fissures est réduit après l'ajout de PEG. En conséquence, la résistance à la corrosion du zinc recouvert d'oxyde de cérium est améliorée. Un comportement similaire a été observé sur de l'acier galvanisé dans une étude menée par Hamlaoui et al. [10], où l'ajout de PEG a réduit le nombre de fissures dans le dépôt, probablement en diminuant la réaction de réduction de l'eau et/ou en réduisant l'épaisseur du film formé. De plus, la dissolution de la couche de zinc semble être inhibée.

Creus et al [31] ont étudié la possibilité de déposer des films d'oxyde de cérium sur des substrats en acier doux à partir de solutions aqueuses de chlorure de Ce(III) mélangées avec de l'alcool éthylique, avec ou sans peroxyde d'hydrogène comme précurseur. L'ajout de H_2O_2 visait à augmenter la vitesse de déposition. Cette étude a révélé qu'aucun film d'oxyde de cérium n'a pu se former dans la solution aqueuse de chlorure de Ce(III), quels que soient les paramètres appliqués, probablement en raison de l'insuffisance d'augmentation du pH interfacial par la réduction de l'oxygène dissous. En revanche, l'ajout de H_2O_2 au bain aqueux a permis la formation de films de CeO_2 hydratés, adhérents, uniformes et homogènes, la vitesse de déposition augmente grâce à la réduction de H_2O_2 qui génère des ions hydroxyle à l'interface.

I.10. Conclusion

Ce chapitre a d'abord permis de présenter les propriétés et les applications des terres rares, en mettant en lumière leur importance croissante dans les technologies de pointe. Ensuite, les principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux ont été expliqués, avec un focus sur les différents phénomènes et lois de nucléation et de croissance électrochimique intervenant lors de la déposition des métaux et alliages. Enfin, une étude bibliographique sur l'électrodéposition du CeO_2 a été exposée, afin d'analyser les effets des divers paramètres sur le processus de déposition induite et sur les propriétés des dépôts obtenus.

Références :

- [1]. Hatch GP. *Dynamics in the global market for rare earths*. Elements **2012** ;8:341-6.
- [2]. Chakhmouradian A, Wall F. *Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more)*. Elements **2012** 8, 333–340..
- [3]. Bonnaud C. *Vers une méthode de recyclage et de valorisation des aimants permanents à base de terres rares par électrochimie en milieux liquides ioniques*, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes; **2017**.
- [4]. Bouhlala A. *Investigation des propriétés physiques de l'oxyde de cérium dopé par des métaux de transition via la méthode ab-initio FP-LAPW*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma; **2024**.
- [5]. Melchionna M, Trovarelli A, Fornasiero P. *Synthesis and properties of cerium oxide-based materials*. *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*: Elsevier; **2020**. p. 13-43.
- [6]. Hamlaoui Y. *Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué*. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle-France, Université Badji Mokhtar -Annaba, **2008**.
- [7]. Liying H, Yumin S, Lanhong J, Shikao S. *Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review*. Journal of Rare Earths **2015**;33:791-9.
- [8]. Golden TD, Wang AQ. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films: II. mechanism studies. Journal of the Electrochemical Society **2003**;150:C621.
- [9]. Breslin CB, Chen C, Mansfeld F. *The electrochemical behaviour of stainless steels following surface modification in ceriumcontaining solutions*. Corrosion science **1997**;39:1061-73.
- [10]. Hamlaoui Y, Tifouti L, Remazeilles C, Pedraza F. *Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG*. Materials chemistry and physics **2010**;120:172-80.
- [11]. Motte C, Maury N, Olivier M-G, Petitjean J-P, Willem J-F. *Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel*. Surface and Coatings Technology **2005** ;200:2366-75.

- [12]. Oberholtzer F, Barkey D, Wu Q. *Kinetic selection of morphology and growth velocity in electrochemical deposition*. Physical Review E **1998**;57:6955.
- [13]. Kahanda G, Tomkiewicz M. *Correlations between the kinetics of zinc electrodeposition and the fractal properties of the deposits*. Physical Review B **1988**;38:957.
- [14]. Barkey D, Oberholtzer F, Wu Q. *Kinetic anisotropy and dendritic growth in electrochemical deposition*. Physical review letters **1995**;75:2980.
- [15]. Egbuhuzor M, Akalezi C, Ulaeto S, Njoku D, Onyeachu B, Oguzie E. *Electro-deposited nanocomposite coatings and their behaviours against aqueous and high-temperature corrosion: A review*. Hybrid Advances **2024**:100180.
- [16]. Haseeb A. *Nano-/Microcomposites by Electrodeposition*. *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations* **2017**:169-98.
- [17]. Paunovic M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Joh Wiley & Sons 2006.
- [18]. Kesri F. *Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma **2020**.
- [19]. Boudjehem H. *Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, **2021**.
- [20]. Messaoudi Y. *Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, **2018**.
- [21]. Zakia F. *Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux*, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, **2013**.
- [22]. Bouzit FZ. *Synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni nanostructurées*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, **2018**.
- [23]. Djaghout I. *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, **2016**.
- [24]. Guettaf Temam EH. *Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion*: Université Mohamed Khider-Biskra; **2015**.
- [25]. Assaker IB, Landolsi Z, Chérif I, Marzouki R, Keshk SM, Chtourou R. *Effect of Different Annealing Temperatures on the Performance of Electrodeposited Cobalt*

- Oxide Thin Films Used to Fabricate Supercapacitor Electrodes*. Chemistry Africa **2024**:1-13.
- [26]. Ahmadizadeh N, Najafisayar P. *The effects of electrodeposition parameters on the wetting behavior of ceria coatings*. Ceramics International **2020**;46:19583-92.
- [27]. Bourenane N, Hamlaoui Y, Remazeilles C, Pedraza F. *Effect of the pH of the electrolyte on the formation and on the corrosion properties of ceria based coating on carbon steel*. Materials and Corrosion **2019**;70:110-9.
- [28]. Arurault L, Monsang P, Salley J, Bes R. *Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel*. Thin Solid Films **2004**;466:75-80.
- [29]. Zhou Y, Switzer JA. *Growth of cerium (IV) oxide films by the electrochemical generation of base method*. Journal of Alloys and Compounds **1996**;237:1-5.
- [30]. Poupard S, Pedraza-Diaz F, Creus J. *Diffusion of a corroding electrolyte through defective electroplated ceria based coatings*. Trans Tech Publ; **2009**. p. 235-42.
- [31]. Creus J, Brezault F, Rebere C, Gadouleau M. *Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate*. Surface and Coatings Technology **2006**;200:4636-45.

Chapitre II

**Matériels et techniques
expérimentales**

II.1. Introduction

Ce deuxième chapitre présente une description de différentes conditions et techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrolytiques d'oxyde de cérium. Nous décrivons les montages expérimentaux conçus et l'appareillage des mesures des propriétés des dépôts électrolytiques.

II.2. Matériels et protocole expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire le matériau ; la préparation des bains de travail ainsi la méthodologie utilisée pour l'élaboration des revêtements à base de cérium en mode galvanostatique.

II.2.1. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans les expériences effectuées au cours de ces travaux sont indiqués dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés pour la réalisation des expérimentations.

	Nom de produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Producteur
Précurseur de cérium	Nitrate de Cérium hexahydraté	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,23	99	Sigma-Aldrich
Dégraissage électrolytique	Carbonate de sodium	Na_2CO_3	100,09	98	FLUKA
	Hydroxyde de Sodium	NaOH	39,99	99	FLUKA
Décapage chimique	Acide Nitrique	HNO_3	63	100	CHEMINO VA
Tampon et complexant	Acide borique	H_3BO_3	61,83	100	MERCK
	Citrate Tri sodique	$Na_3C_6H_8O_7$	258,06	99	FLUKA
Solution corrosif	Chlorure de sodium	NaCl	/	/	SPECILAB
Oxydant	Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	/	/	/

II.2.2. Bains électrolytiques

La composition chimique du bain et les paramètres du processus d'électrodéposition sont présentées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Composition chimique et paramètres de dépôt des revêtements en cérium.

Solution de Ce(NO₃).6H₂O	0,01 M
Température	Ambiante (20 ±2) ; 30 ; 40 et 50°C
Densité de courant	-0,5 ; -1 ; -1,5 ; -2 et -2,5 A/dm ²
pH	2 ; 4 et 6
Temps	20 minutes

II.2.3. Matériaux

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail, dont la nature chimique et l'état de surface influencent directement ces réactions interfaciales. C'est pour cela, une procédure de nettoyage a été établie lors de la préparation des substrats dans le but d'éliminer ces impuretés et d'initier la nucléation de germes [1]. Pour toutes les manipulations réalisées, l'électrode de travail est constituée de plaque en Zinc (99%). Avant l'électrodéposition, cette plaque est tout d'abord coupée en différentes tailles ((6 × 15 mm²) dans le cas général). Les substrats sont ensuite nettoyés selon les étapes suivantes :

II.2.3.1. Polissage mécanique

Afin de garantir un état de surface reproductible et exempt de tout polluant, les substrats utilisés ont subi régulièrement un polissage mécanique, cette opération consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et maîtrisée. Il est recommandé de commencer par un papier à gros grains (granulométrie 400) puis successivement nous passons à un papier à grains plus fins jusqu'à la granulométrie 2000.

II.2.3.2. Dégraissage électrolytique

Une cellule d'électrolyse a été utilisée pour les opérations de dégraissage. L'électrode à nettoyer est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un

mélange d'hydroxyde de sodium NaOH (15 g/l) et du carbonate de sodium Na₂CO₃ (50 g/l) [2]. Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm² et à une température d'environ 35 °C.

II.2.3.3. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide Nitrique en 10 %. Les plaquettes de zinc ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 10 s.

II.2.3.4. Rinçage

Une fois, les échantillons sont décapés, ils ont été immédiatement rincés à l'eau distillée, puis à l'acétone. Enfin, ils ont été soigneusement stockés dans des dessiccateurs à une température de 20°C ± 2°C jusqu'à une analyse ultérieure.

II.3. Procédés d'élaboration des revêtements

Comme mentionné précédemment, plusieurs techniques ont été développées pour effectuer les dépôts. L'électrodéposition par rapport aux autres techniques, est une technique non couteuse, facile à mettre en œuvre avec une possibilité de déposer des larges surfaces et elle ne nécessite ni vide ni température élevée, ces dernières caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer des différentes couches minces.

II.3.1. Dispositif expérimental

De manière à pouvoir imposer un courant tout en suivant l'évolution du potentiel de déposition, le montage électrochimique est constitué de (**Figure II.1**).

a) *Potentiostat/galvanostat*

C'est un appareil (marque SOLATRON de type Electrochimical interface SI1287) de mesure qui nous offre le choix de travailler en deux modes différents, potentiostatique ou galvanostatique. Dans ce travail, le dernier mode est choisi en imposant une densité de courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail et en mesurant le potentiel E entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

b) Cellule électrochimique

La cellule utilisée est une cellule à trois électrodes en verre PYREX, d'un volume de 100 ml, suffisant pour que la concentration en espèces électroactives reste constante tout au long de l'expérience.

c) Les électrodes

La configuration expérimentale qui a été utilisée se compose de trois électrodes connectées et contrôlées par le potentiostat/galvanostat :

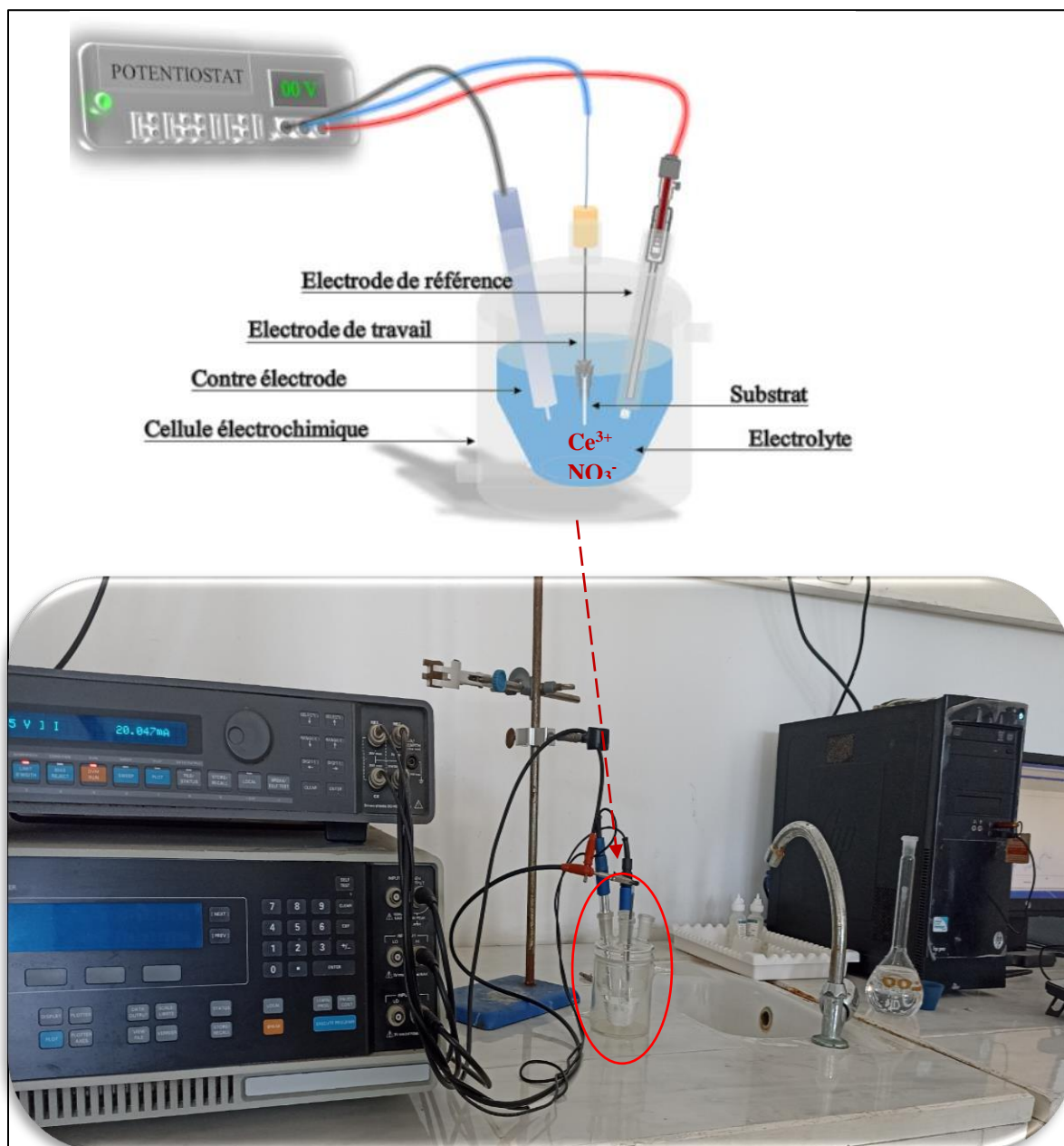


Figure II.1 : Schéma de montage de la cellule électrochimique à trois électrodes. et photographies du dispositif utilisé lors de l'électrodéposition des couches minces

- Une **première électrode** appelée "électrode de travail" est la plaque de zinc sur lequel l'oxyde de cérium sera électrodeposé.
- Une **deuxième électrode** appelée "**contre-électrode**" ou "**électrode auxiliaire**" permet d'imposer la densité de courant. Un fil de platine en raison de sa conductivité et sa stabilité dans l'électrolyte a été utilisé.
- Une **troisième électrode** est "**l'électrode de référence**". En effet, lorsqu'un métal est immergé dans l'électrolyte, une différence de potentiel mesurable apparaît entre le métal et une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas au cours de la mesure. L'électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS, + 0,245 V / ENH) a été utilisé dans ce travail.

II.4. Caractérisations électrochimiques

- **Dispositif électrochimique**

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat / galvanostat (OrigaFlex OGF 500) contrôlé par le logiciel OrigaMaser. Un dispositif de cellule à trois électrodes a été utilisé (**Figure II.2**). Les électrodes de référence et de contre-électrode étaient respectivement une électrode Calomel saturée en KCl et un fil de platine. Toutes les valeurs de potentiel seront données à cette référence tout au long du travail.

La partie où s'effectuait le contact électrique, avec une pince crocodile, a été protégée autant que possible avec du ruban Téflon.



Figure II.2 : Photographies du dispositif utilisé lors des expériences électrochimiques.

II.4.1. Voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique est souvent la première technique appliquée pour l'étude électrochimique de la réactivité d'une espèce dans une solution, ainsi que de l'électroactivité du film. C'est une méthode polyvalente qui fournit à la fois des informations sur le comportement redox d'une molécule, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons et les processus d'adsorption [3]. Le principe de base de la voltammétrie cyclique (VC) consiste à appliquer une variation linéaire du potentiel $E(t)$ entre une valeur initiale (E_1) et une valeur finale (E_2) à l'électrode de travail, et à la reproduire périodiquement, aussi longtemps que nécessaire, et à enregistrer la réponse électrochimique sous forme de courant électrique $I(t)$; la courbe dite potentiel-intensité (I-E) (**Figure II.3**).

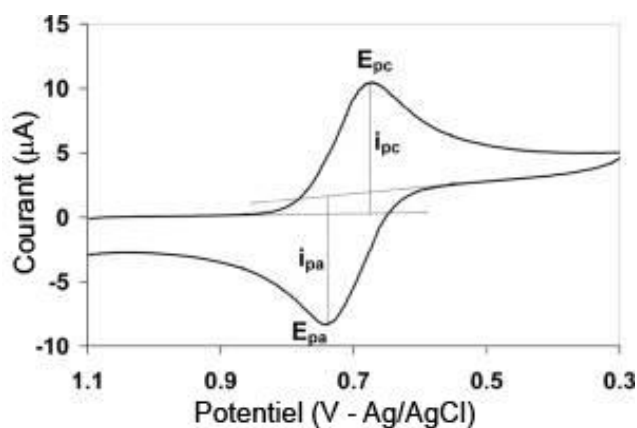


Figure II.3 : Voltammogramme cyclique typique du courant en fonction du potentiel appliqué [4].

Cette réponse en courant est appelée «voltammogramme» et constitue la signature spécifique d'un matériau dans un électrolyte support donné.

- **Le courant $i < 0$ (courant cathodique) :** Il y aura une réduction des espèces présentes dans la solution (formation d'une couche sur la surface de l'électrode de travail (ET)).
- **Le courant $i > 0$ (courant anodique) :** Il y aura une oxydation.

La flexibilité de l'analyse des processus électrochimiques d'une substance électroréactive donnée (oxydation ou réduction) à partir de voltammogrammes fournit des informations fondamentales, et qualitatives sur la réversibilité des réactions, ainsi que sur la rapidité des systèmes impliqués. Cette caractéristique intrinsèque fait de cette technique la méthode la plus appropriée pour l'étude des processus électrochimiques [5].

II.4.2. Chronopotentiométrie [5, 6]

La chronopotentiométrie (CP) est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à réaliser une électrolyse à courant constant à l'électrode et à suivre la variation du potentiel en fonction du temps. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactive au niveau de l'électrode. Un temps de transition (τ) est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode (**Figure II.4**).

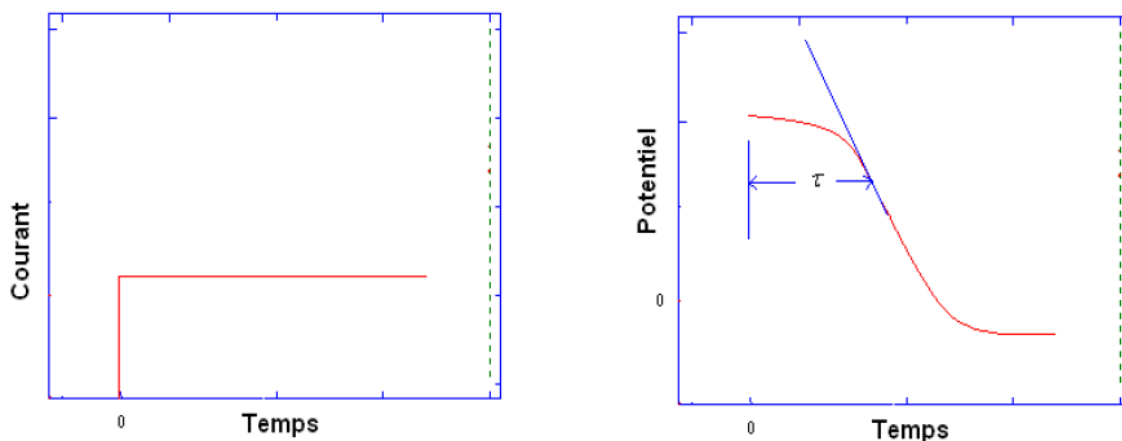


Figure II.4 : Chronopotentiogramme à courant constant [6].

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution électrolytique vers la couche de diffusion, le temps de transition (τ) est relié à la densité du courant par la loi de Sand :

$$i = 0.5nFC \left(\frac{\pi D}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

Avec ;

- **i** : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- **n** : Nombre d'électrons d'échange.
- **F** : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).
- **D** : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- **C** : Concentration (mol/cm^3).
- **τ** : Temps de transition (s).

Lorsque la relation de Sand est vérifiée, la réaction est limitée par la diffusion et le coefficient de diffusion peut être calculé.

II.4.3. Courbes de polarisation

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux par corrosion. Le principe de la technique consiste à imposer au système étudié une rampe linéaire de potentiel (E) et à mesurer sa réponse en courant (I). Il est utile de mentionner que la vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi- stationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement sous forme de courbes $\log(i) = f(E)$ qui sont appelées courbes de polarisation (**Figure II.5**). La voltampérométrie consiste donc à immerger les pièces revêtues dans un milieu corrosif dans le but de déterminer les taux de corrosion, et par conséquent les résistances à la corrosion de ces pièces.

Pour réaliser ces tests, on a utilisé comme milieu corrosif une solution de chlorure de sodium de concentration 35 g/l. Les courbes de polarisation ont été mesurées à une vitesse de balayage de 1 mV/s sur une plage de potentiel en circuit ouvert de ± 250 mV. La densité de courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}) ont été obtenus à partir des courbes de polarisation par extrapolation de Tafel. Toutes les expériences ont été menées dans des solutions sans agitation et la température du bain a été maintenue à température ambiante.

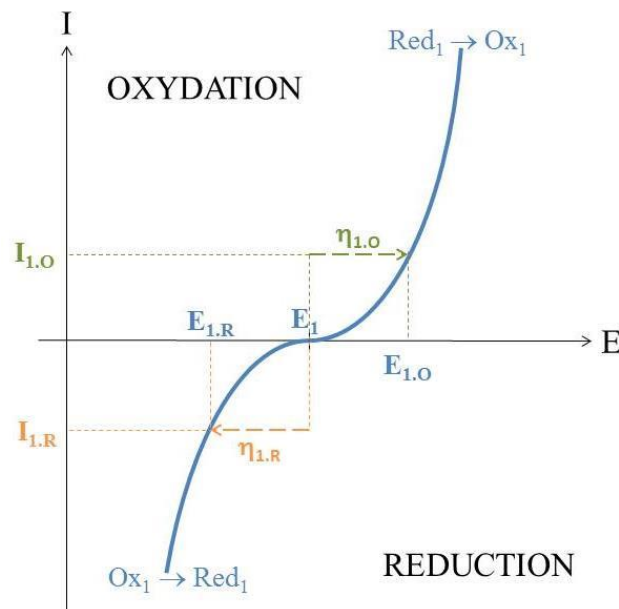


Figure II.5 : Courbe intensité potentiel classique d'un couple électrochimique Ox₁/Red₁.

II.4.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

C'est une technique extrêmement sensible et largement utilisée pour étudier le comportement des interfaces, et cela utilisant le courant alternatif. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Pour réaliser cette technique, un signal d'excitation est envoyé à la surface de l'électrode de travail pour la perturber (**Figure II.6**). Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude, et de mesurer la réponse de l'électrode en fonction de la fréquence [7].

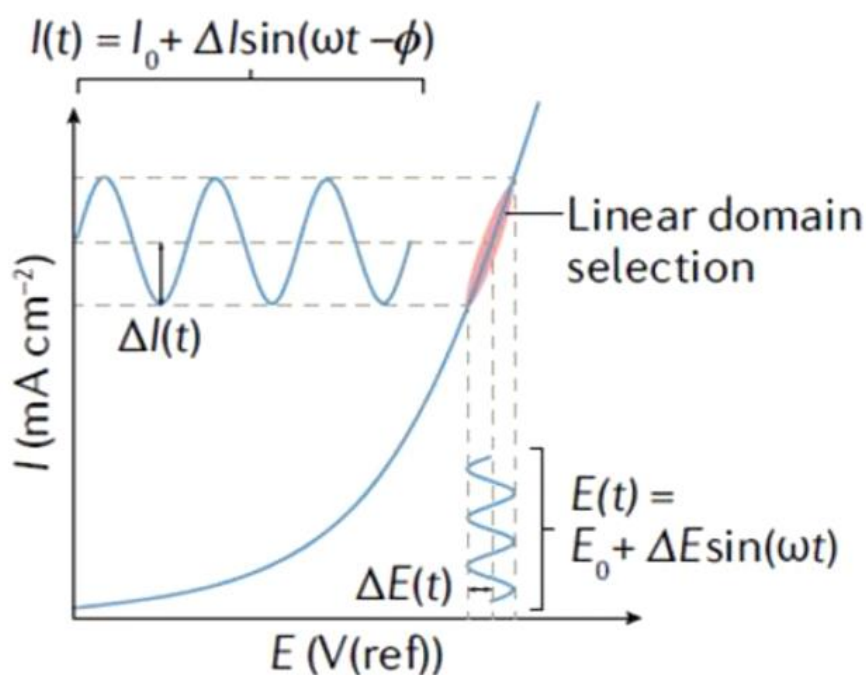


Figure II.6 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [8].

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance électrochimique apportent une analyse plus complète du mécanisme d'analyse des revêtements, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition de corrosion, et contrairement à la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie (SIE) est une technique non destructive.

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (**Figure II.7**) représentation de **Nyquist**, et représentation de **Bode**. Ces deux diagrammes différents d'un même résultat ne sont pas en compétition, ils sont

complémentaires, chacun d'entre eux montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence [8, 9].

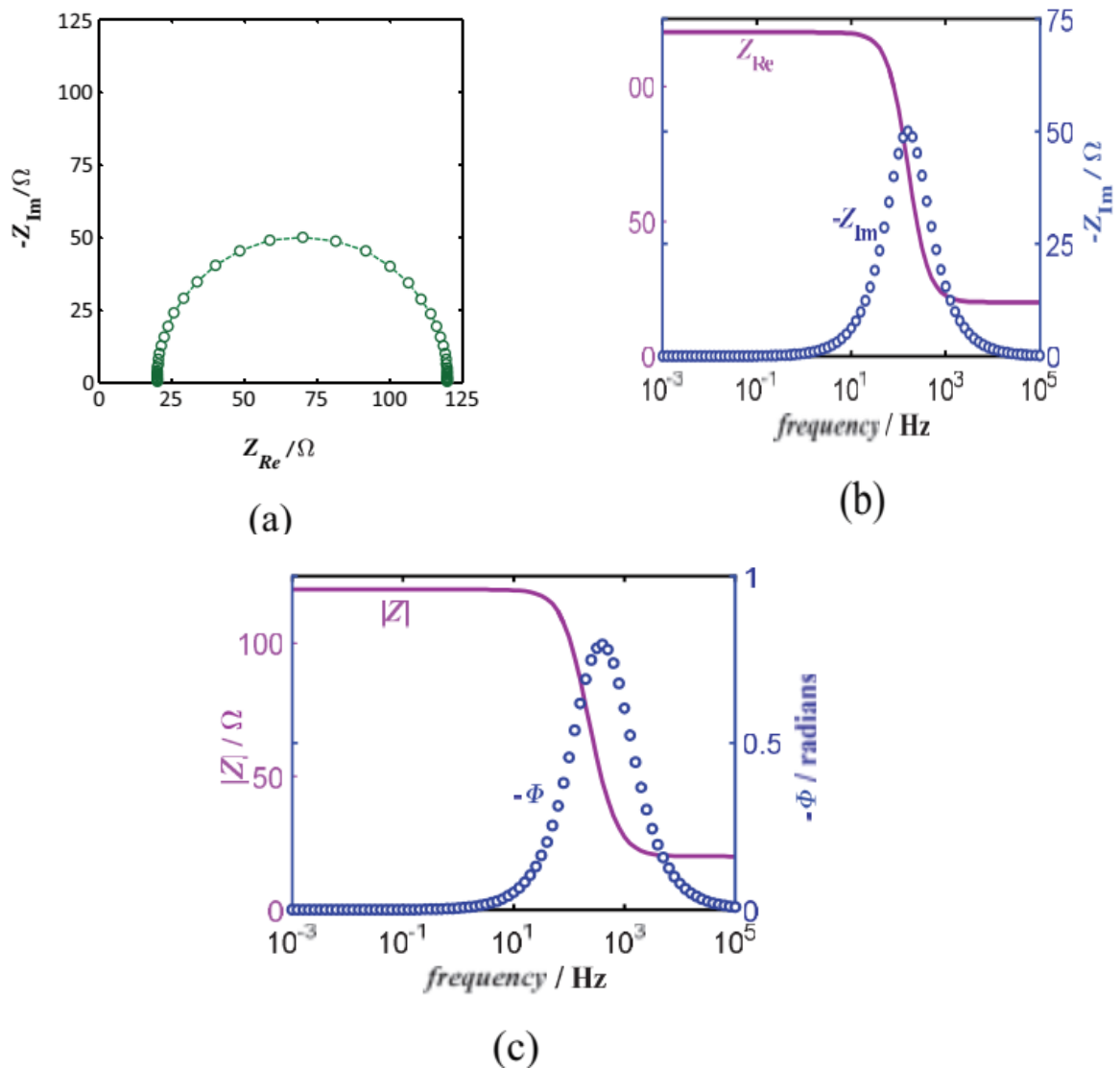


Figure II.7 : Représentation de l'impédance électrochimique en mode

(a) de Nyquist ; (b) et (c) de Bode. [7]

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un

phénomène physique particulier. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance (R), et la capacité C (substituée par l'élément à phase constante CPE). En conséquence, le circuit équivalent de Randles présenté sur la **Figure II.8** est composé de R_e attribué à la résistance de l'électrolyte placé en série avec C_d et Z_F qui sont respectivement l'impédance capacitive et faradique de l'interface [10].

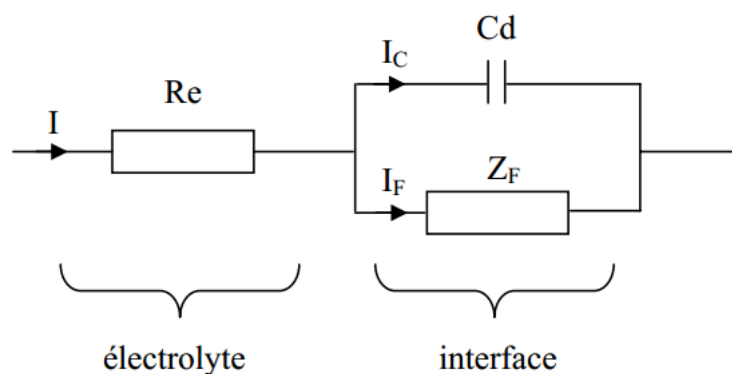


Figure II.8 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple. [10]

La plage de fréquence du test d'impédance utilisé dans ce travail était de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz, balayée en potentiel de circuit ouvert avec une perturbation du signal sinusoïdal de 10 mV. Les données testées ont été analysées et ajustées avec le logiciel Zview.

II.5. Techniques de caractérisation de morphologie, structure et composition

II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

a) Principe et bases physiques [11, 12]

La DRX est une technique analytique basée sur la diffraction des rayons X par la matière, et particulièrement lorsque celle-ci est cristalline.

Lorsque les rayons X de longueur d'onde λ arrivent sur un échantillon cristallin sous un angle θ , (angle incident), les plans réticulaires d'indices de Miller (hkl) du cristal, distant d'une distance inter-réticulaire d_{hkl} , se comportent comme des miroirs parallèles réfléchissant les rayons X. Le phénomène de diffraction se produit lorsque les rayons X réfléchis donnent des interférences constructives (**Figure II.9**). Ces dernières ont lieu si la loi de Bragg est respectée (**équation II.2**)

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Ou ;

- d_{hkl} est en (Å) ;
- θ : Angle de diffraction de Bragg correspondant à l'angle de demi-déviaton est en (°) ;
- n : Ordre de diffraction (sans unité) ;
- λ : Longueur d'onde des rayons X en (Å).

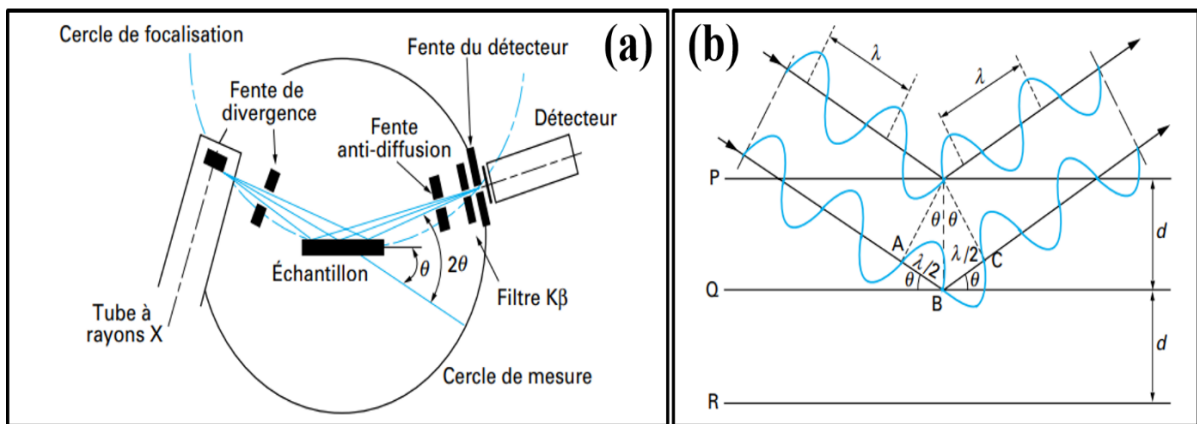


Figure II.9 : (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) diffraction des rayons X par la loi de Bragg [11].

En analysant les spectres de diffraction, il est possible grâce à la relation de Bragg de déterminer le paramètre d_{hkl} connaissant la position 2θ des pics. Il est également possible, grâce à la largeur totale à mi-hauteur β des pics de diffraction, de déterminer la taille des cristallites dans les matériaux élaborés en appliquant la relation de Debye Scherer :

$$D = \frac{0,91 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- D : taille moyenne des cristallites en nm.
- λ : longueur d'onde des rayons X en nm.
- β : largeur à mi-hauteur en radian.
- θ : angle de diffraction en radian (position du pic considéré).

La diffraction X constitue un outil puissant pour étudier la structure cristalline des matériaux élaborés et permet de déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues présentes dans le matériau

étudié. La diffraction des rayons X a aussi l'avantage d'être non destructive et ne nécessite pas de préparation spécifique préalable de l'échantillon.

b) Appareillage

Le diffractomètre à rayons X utilisé est de marque Rigaku-Type MiniFlex600 X-ray diffractomètre avec un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$), une tension de fonctionnement de 40 kV et un courant de 25 mA. Les données ont été collectées pour 2θ allant de 10° à 90° avec un pas de $0,06^\circ$ et ont été enregistrées en configuration θ - 2θ . L'échantillon est disposé sur un porte-échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme (30 rpm) autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. L'acquisition des spectres est effectuée par une unité de contrôle et leur traitement à l'aide d'un logiciel HighScore basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) ou de fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Le système de traitement permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux ainsi que la taille et l'orientation des grains. Chaque phase cristalline correspond à un ensemble caractéristique de pics de diffraction ; Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire de recherche LPCMA, à l'université de Biskra.



Figure II.10 : Diffractomètre à rayons X Rigaku-Type MiniFlex600 utilisé dans ce travail.

II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) [13, 14]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation morphologique des échantillons avec une résolution importante. Cette technique permet grâce à son mode topographique de remonter à la morphologie de la surface de l'échantillon.

a) Principe de base

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "**Poire d'interaction**". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la **figure II.11**. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi, et l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

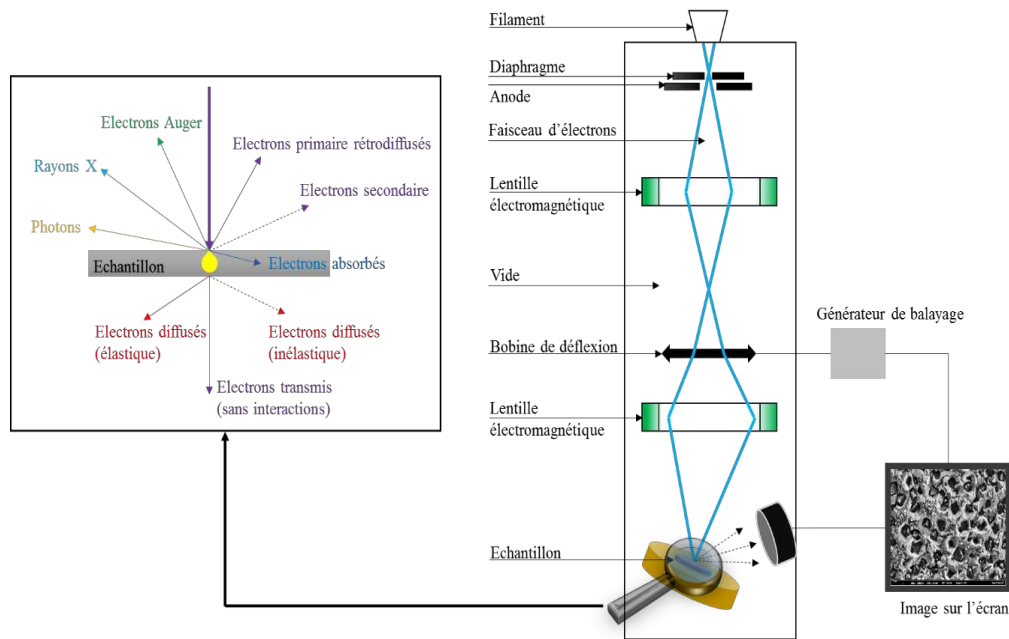


Figure II.11 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [14].

b) Appareillage

Les mesures MEB présentées dans cette thèse ont été réalisées au laboratoire de recherche LPCMA, à l'université de Biskra. Les morphologies des films minces élaborés ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage de marque TESCAN-VEGA3 (voir **figure II.12**) ayant une tension d'accélération allant de 0,3 à 30 kV et pouvant délivrer une taille de sonde ultime de quelques nanomètres. Notons également que les deux techniques MEB et microanalyse X sont effectuées par le même appareil et sous vide.

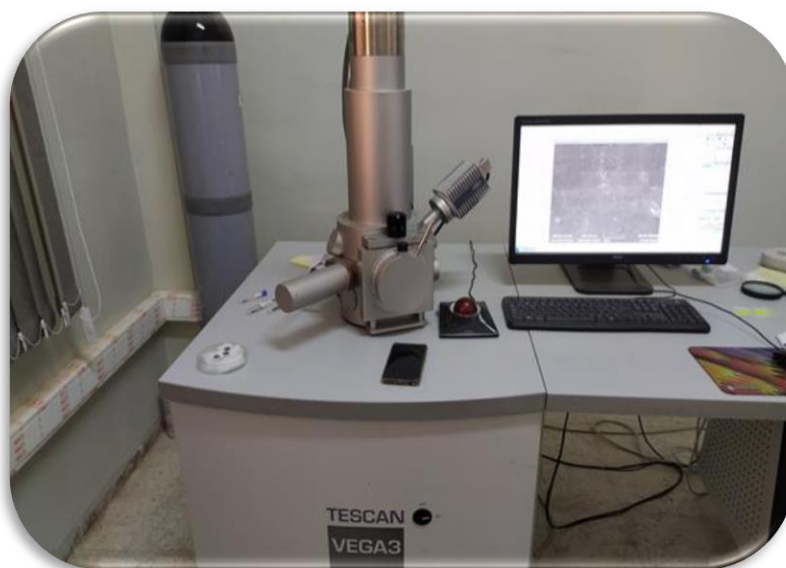


Figure II.12 : Photo du Microscope électronique TESCAN-VEGA3.

II.5.3. Analyse par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS)

La microanalyse X qui repose sur la détection des rayons X utilise généralement un détecteur de type SiLi refroidi à l'azote liquide ou un détecteur plus récent de type SSD (Silicon drift detector) refroidi. Dans ce travail, pour déterminer la composition chimique des éléments composants les matériaux élaborés, nous avons eu recours à un spectromètre à dispersion d'énergie de type *SiLi* associé au MEB (voir **Figure II.12**). Rappelons que la profondeur d'analyse de la microanalyse X est en moyenne de quelques micromètres.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole électrochimique utilisé pour les dépôts de couches minces à base de cérium, en rappelant les différentes méthodes électrochimiques et leur application dans ce travail. Nous avons également décrit les techniques de caractérisation multi-échelles, qu'elles soient physico-chimiques, structurales ou morphologiques, en soulignant l'importance de leur utilisation dans l'étude des matériaux élaborés. La suite de ce travail portera sur les résultats obtenus et leur interprétation.

Références:

- [1]. Harish V, Ansari MM, Tewari D, Gaur M, Yadav AB, García-Betancourt M-L, et al. *Nanoparticle and nanostructure synthesis and controlled growth methods*. *Nanomaterials* **2022**;12:3226.
- [2]. Carli T. *Optimization of barrel electroplating process for acid zinc*. Thèse de Doctorat, Université de Politecnico Milano, **2020**.
- [3]. Ghanam A. *Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse*: Ecole Centrale de Lyon; Université Hassan II (Casablanca, Maroc); **2022**.
- [4]. Ghanam A, Mohammadi H, Amine A, Haddour N, Buret F. *Chemical sensors: Electrochemical sensors; voltammetry/amperometry*. Reference module in biomedical sciences **2021**.
- [5]. Napporn TW, Holade Y, Kokoh B, Mitsushima S, Mayer K, Eichberger B, et al. *Electrochemical measurement methods and characterization on the cell level*. *Fuel Cells and Hydrogen*: Elsevier; **2018**. p. 175-214.
- [6]. Miomandre F, Sadki S, Audebert P, Méallat-Renault R. *Electrochimie, des concepts aux applications_ cours, travaux pratiques et problèmes corrigés*. Edition DUNOD **2005**.
- [7]. Srinivasan R, Fasmin F. *An introduction to electrochemical impedance spectroscopy*: CRC Press; **2021**.
- [8]. Wang S, Zhang J, Gharbi O, Vivier V, Gao M, Orazem ME. *Electrochemical impedance spectroscopy*. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**;1:41.
- [9]. M'Hiri N. *Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange «Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone*. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, **2015**.
- [10]. Gharbi O, Tran MT, Tribollet B, Turmine M, Vivier V. *Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements*. *Electrochimica Acta* **2020** ;343:136109.
- [11]. Aggoun K. *Renforcement de la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO₂ par dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien: Synthèse, caractérisations et tests de corrosion en eau de mer artificielle*; Thèse de Doctorat,

Université de La Rochelle; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie);
2020.

- [12]. Broll N. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X: Ed. Techniques Ingénieur; **1996.**
- [13]. Paqueton H, ruste J. *Microscopie électronique à balayage: images, applications et développements.* Techniques de l'ingénieur Analyse et caractérisation **2006.**
- [14]. Bouderbala IY. *Fabrication des homo-jonctions np d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique;* Thèse de Doctorat, Université de Farhat Abbas Sétif; **2019.**

Chapitre III

Résultats et interprétations

III.1. Introduction

La méthode électrochimique est couramment utilisée pour l'élaboration de couches minces via la chronopotensiométrie, car elle permet d'analyser avec précision les différents processus impliqués dans la croissance des couches, tels que la nucléation et la diffusion. Elle est généralement précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique, qui a pour objectif de déterminer les réactions intermédiaires se produisant à la surface de l'électrode, comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Dans ce chapitre, nous avons commencé par optimiser les conditions d'électrodéposition des couches minces de CeO_2 sans additifs. Ensuite, nous avons examiné les effets des additifs sur le processus de déposition ainsi que sur les propriétés anticorrosion des dépôts de CeO_2 .

III. 2. Comportement électrochimique de Zinc dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Afin d'étudier la possibilité de l'électrodéposition du cérium à partir d'une solution de nitrates de cérium sur le zinc, Une courbe de voltammétrie cyclique (**Figure III.1**) a été réalisée dans une solution aqueuse de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,01 M, où l'oxygène dissous et les ions nitrates sont les précurseurs des réactions cathodiques. Le balayage est réalisé entre + 0,2 et -1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} .

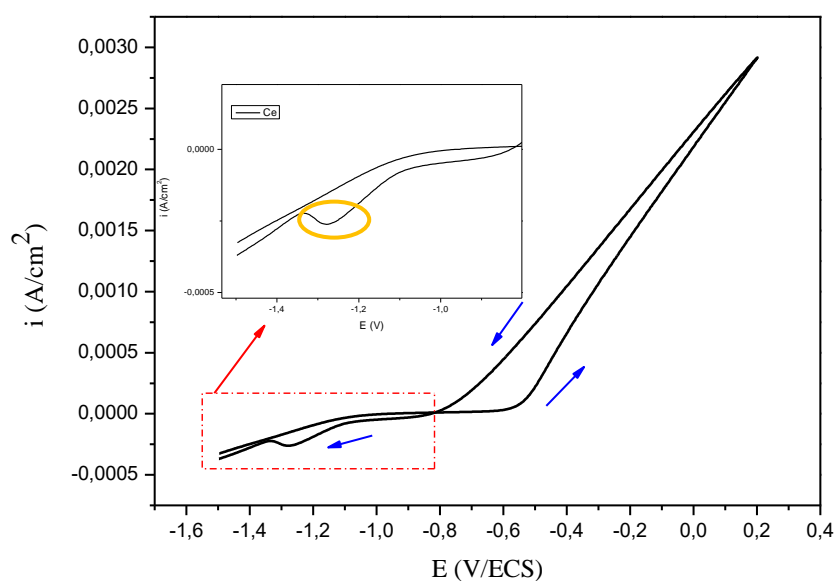
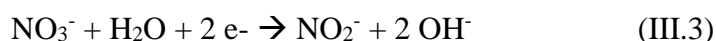


Figure III.1 : Courbes de voltammétrie cyclique réalisées à 20 mV/s , sur le substrat de zinc immergé dans une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 M).

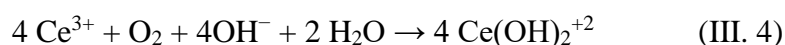
L'hystérésis assez large est observée dans ce voltammogramme, ce qui suggère une forte possibilité de déposition cathodique du cérium [1]. D'après les voltammogrammes obtenus, la courbe de balayage «aller» est caractérisée par un palier de diffusion au début, suivi d'une chute de la densité de courant. Ce palier est attribué à la réduction de l'oxygène dissous, superposée à la réduction des nitrates [2]. Cependant, il semble que la réduction de l'eau commence plus rapidement à des potentiels moins cathodiques, dû à une forte augmentation du pH interfacial suite à une génération plus importante des ions hydroxyde par la réduction des nitrates [3].

Cette courbe montre d'inflexion de densité de courant marquée par un cercle sur la zone élargie de **la figure (III.1)**. Il est observé à un potentiel de -1.26 V/ECS. Ce pic est probablement lié à la précipitation des ions cérium présents dans la solution avec les ions hydroxyle générés par les réactions de réduction. Du fait de la réduction des ions nitrate, le pH interfacial augmente donc plus vite pour des potentiels faiblement cathodiques (entre -1.2 et -1.3 V/ECS) favorisant une précipitation suffisante de l'hydroxyde de cérium.

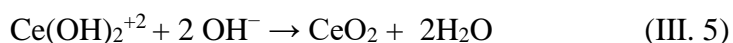
Le mécanisme électrochimique au cours du dépôt cathodique a été largement étudié dans la littérature [4-7]. Deux étapes distinctes peuvent être identifiées. La première étape implique la génération cathodique d'ions hydroxydes (OH^-) par réduction d' O_2 , H_2O , et NO_3^-



Il a été démontré [6] que les espèces $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ se forment à la surface de la cathode :



L'étape finale [6] est la précipitation des particules insolubles de CeO_2 , leur coagulation et la formation du film :



Le mécanisme de formation électrochimique de ces films d'oxyde est très complexe. *Li et Thompson* [7] ont proposé que le dépôt du film solide se produise par un processus de nucléation et de croissance.

III.3. Elaboration des revêtements

L'étude expérimentale porte sur l'élaboration d'une couche d'oxyde de cérium sur du zinc, afin d'analyser son comportement électrochimique en présence d'une solution de NaCl à 3,5%. Toutes les couches minces ont été déposées sur un substrat de zinc en mode potentiodynamique (galvanostatique) à partir d'une solution de nitrates. Cette solution a été obtenue par dissolution de nitrate de cérium dans de l'eau distillée. Le dépôt a été réalisé à une concentration de 0,01 M et sous agitation magnétique. Pendant une durée de 20 minutes la durée qui a été préalablement déjà sélectionnée lors de travaux antérieurs [8] et à cause des avantages qu'elle présente pour les besoins de notre étude.

III.4. Influence des paramètres d'électrodéposition

III.4.1. Influence de la densité de courant

Pour étudier l'influence de la densité de courant, des dépôts ont été préparés en appliquant différentes densités de courant cathodique : -0,5, -1,5, -2 et -2,5 A.dm⁻².

L'électrodéposition de l'oxyde de cérium a été réalisée en mode galvanostatique (par chronopotentiométrie à courant constant). Cette technique permet de suivre le processus de dépôt en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps. La diminution du potentiel du substrat dans la gamme cathodique est associée à la réduction de la surface active de l'électrode, indiquant la formation d'un dépôt de plus en plus épais [9].

Les courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt à partir d'une solution Ce(NO₃)₃.6H₂O à différentes densités de courant sont présentées sur la (Figure III.2). Dans un premier temps, pour des densités de courant de -1 à -2 A.dm⁻², on observe une diminution du potentiel au cours des premières minutes d'électrodéposition, quelle que soit la densité de courant appliquée, indiquant une couverture progressive de la surface du substrat. Cette couverture devient de plus en plus efficace à mesure que le potentiel devient plus cathodique. Les valeurs atteintes sont d'autant plus cathodiques que la densité de courant appliquée augmente. Cependant, pour des densités de courant de -0,5 A.dm⁻² et -2,5 A.dm⁻², l'électrodéposition passe par plusieurs étapes avant que le potentiel ne se stabilise. Le changement de forme des courbes de chronopotentiométrie avec les densités de courant appliquées peut être lié aux réactions de réduction se produisant à l'électrode. Une variation continue du potentiel au cours du temps

indique une réaction unique, tandis que des changements brusques suggèrent un décalage de la réaction dominante se produisant à l'électrode [10].

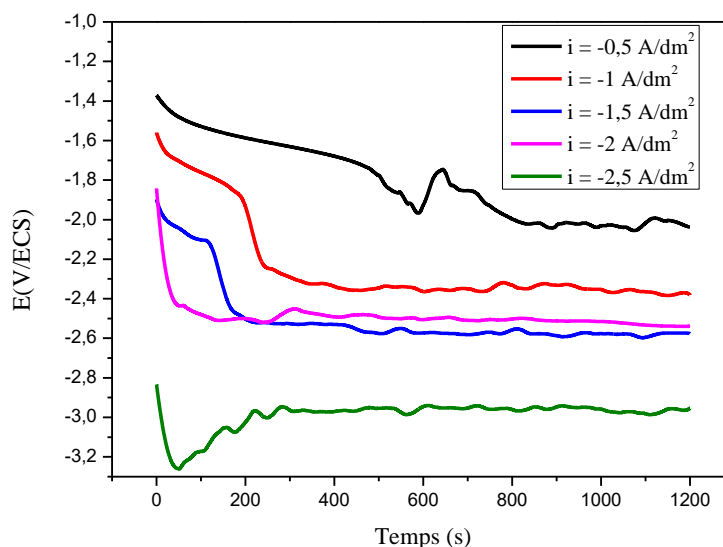


Figure III.2 : Variations du potentiel lors de l'électrodéposition de revêtements d'oxyde de cérium, à différentes densités de courant.

III.4.1.1. Etude de la charge de la double couche

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution appelée double couche électrique, possédant des propriétés différentes de celles de la solution électrolytique. Le transfert de charge entre une électrode et un électrolyte a lieu lorsque les électrons, obtenus grâce au courant imposé dans l'électrode, traversent une interface d'épaisseur de très faible dimension ($<0,01 \text{ nm}$) localisée à la surface du métal.

Le temps de la double couche (t_{charge}) des couche minces de cérium élaborés a été déterminé en exploitant les courbes chronopotentiométriques tracées à différentes valeurs de densité du courant (**Figure III.2**) lors de l'électrodéposition sur le zinc. La **Figure III.3** montre un exemple de détermination du temps (t_{charge}) pour une densité du courant de -2 A.dm^{-2} à partir de la courbe chronopotentiométrique.

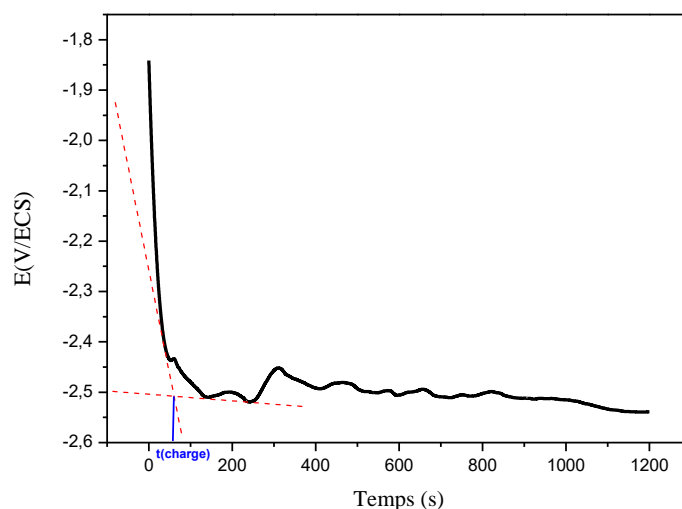


Figure III.3 : Représentation de temps (t_{charge}) dans une courbe chronopotentiométrique obtenue à $-2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ lors de l'électrodéposition de cérium sur le zinc.

Ainsi, il est constaté que le temps (t_{charge}) diminue avec la densité du courant imposée. Des potentiels de charge plus cathodiques sont également obtenus lorsque la densité du courant imposée est plus forte (**Figure III.2**). Les différentes valeurs de temps (t_{charge}) obtenues suivant la densité du courant ont été déterminées à partir de ces courbes. Pour cela, les tangentes ont été tracées, l'intersection de celles-ci correspondant à (t_{charge}). A partir des valeurs de charge de la double couche relevées sur les courbes chronopotentiométriques, il est possible de tracer l'évolution du temps (t_{charge}) en fonction de la densité du courant imposée. L'allure de la courbe obtenue est présentée sur la **figure III.4**.

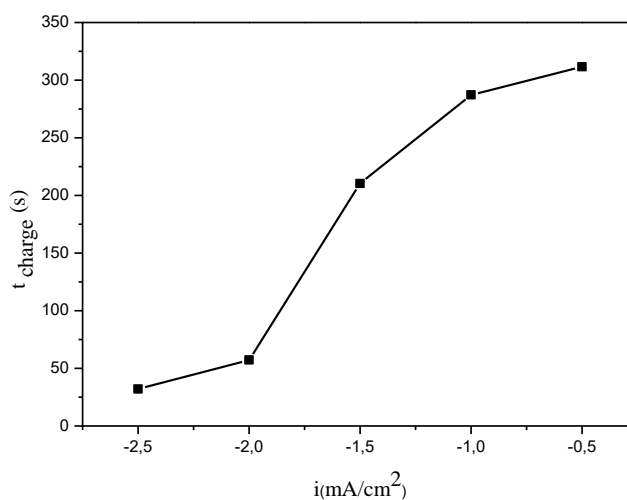


Figure III.4 : Evolution du temps de la double couche sur le zinc lors de l'électrodéposition de cérium réalisés à différentes densités du courant.

L'étude de la charge de la double couche a permis de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge ayant lieu à l'interface électrode-électrolyte. Cette charge est observée pendant le temps d'impulsion quand une densité du courant est appliquée.

Les résultats expérimentaux montrent que le temps de la double couche est inversement proportionnel à la densité du courant appliquée lors de l'électrodéposition d'oxyde de cérium sur un substrat de zinc. Ainsi, à une faible densité du courant ($-0,5 \text{ A.dm}^{-2}$) correspond à un temps $t_{\text{charge}} = 311,6 \text{ s}$. Lorsque la densité du courant augmente ($-2,5 \text{ A.dm}^{-2}$) le temps $t_{\text{charge}} = 32,08 \text{ s}$. L'augmentation de la densité du courant induit une diminution du temps de la double couche lors de déposition électrochimique.

III.4.1.2. Caractérisation de surface

Les films humides, immédiatement après leur retrait du bain d'électrodéposition, se présentent sous l'aspect d'un gel jaune opaque. Cette apparence est probablement due à une teneur élevée en eau ou à la formation d'espèces hydratées de cérium au cours du processus de dépôt. Ce caractère gélifié peut indiquer une structure initialement amorphe ou semi-cristalline, susceptible d'évoluer en fonction des conditions de séchage. Une fois séchés, l'influence de la densité de courant d'électrodéposition sur la morphologie finale des dépôts formés a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB), ainsi que par diffraction des rayons X (DRX).

La figure (III.5) montre les résultats de l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) des revêtements d'oxyde de cérium électrodéposés sur des substrats de zinc à différentes densités de courant. Bien que visuellement quelques taches localisées aient été observées sur la surface du film de conversion avant la caractérisation MEB, il est à noter que les revêtements électrodéposés sont devenus plus foncés avec l'augmentation de la densité de courant. Les tests d'adhérence ont révélé une bonne adhérence entre les revêtements de cérium et les substrats pour tous les échantillons.

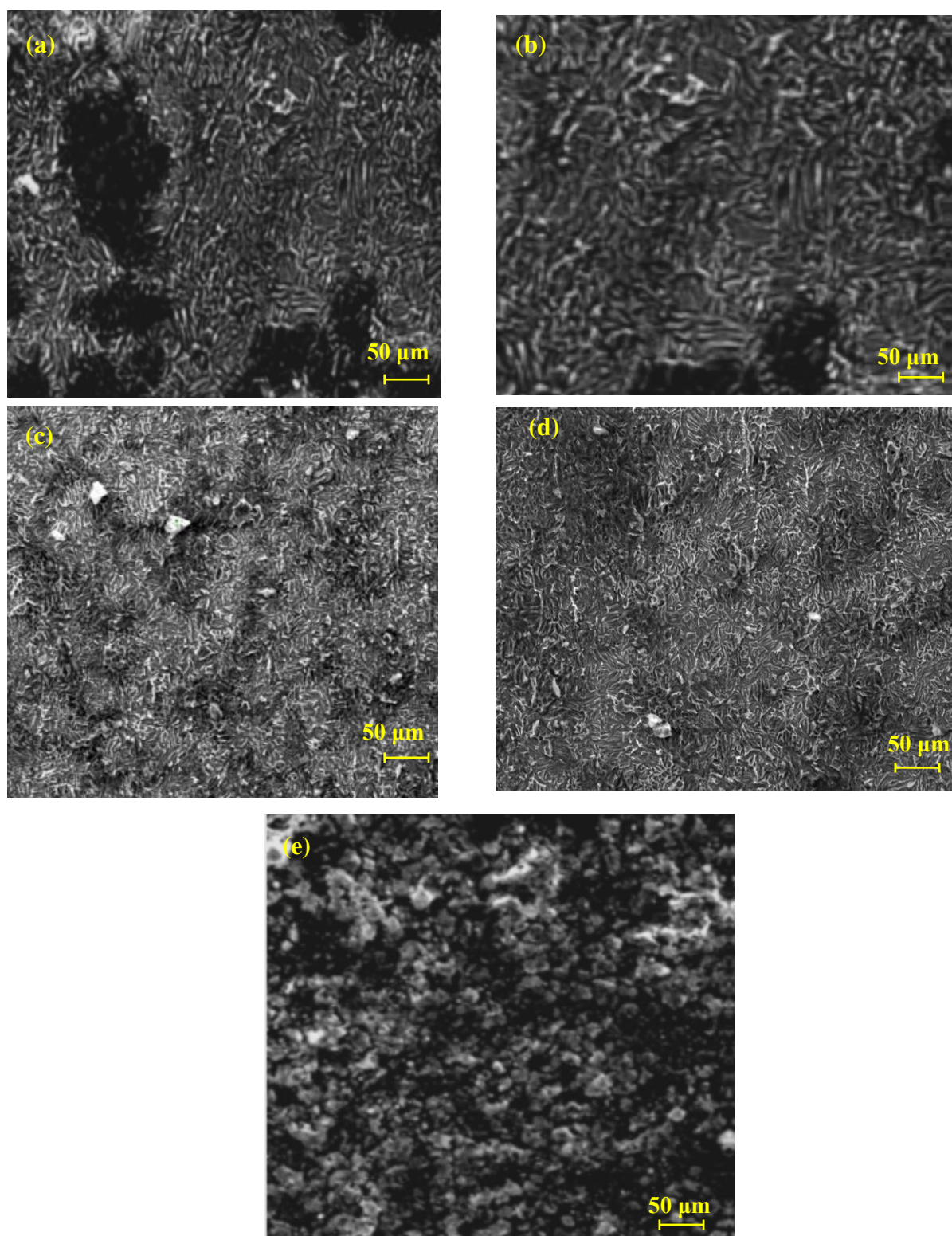


Figure III.5 : Images MEB de revêtements de cérium électrodéposés à différentes densités de courant : (a) $-0,5 \text{ A/dm}^2$, (b) -1 A/dm^2 , (c) $-1,5 \text{ A/dm}^2$, (d) -2 A/dm^2 et (e) $-2,5 \text{ A/dm}^2$.

Ces images montrent que :

Pour une densité de courant de $-0,5 \text{ A/dm}^2$, la surface semble incomplètement recouverte, avec des zones non homogènes. Cela pourrait indiquer que cette densité de courant est insuffisante pour produire un dépôt uniforme et continu. Une amélioration de l'uniformité est observée à -1 A/dm^2 par rapport au cas précédent. La structure semble plus compacte, bien que quelques irrégularités persistent, probablement en raison d'un processus de nucléation limité. À $-1,5 \text{ A/dm}^2$, la morphologie apparaît plus dense et homogène. Cette densité de courant semble optimale pour favoriser une électrodéposition uniforme, avec une répartition régulière des particules.

En revanche, pour une densité de courant de -2 A/dm^2 , la structure reste compacte, mais des signes d'agglomération commencent à apparaître, probablement dus à une sursaturation en ions Ce^{3+} à la surface. Enfin, à $-2,5 \text{ A/dm}^2$, la surface présente des dépôts beaucoup plus grossiers et hétérogènes, indiquant un phénomène de surcroissance. À cette densité de courant élevée, des effets secondaires, tels que l'évolution de l'hydrogène ou une précipitation rapide, peuvent perturber le processus de dépôt.

- *Analyse par diffraction des rayons X*

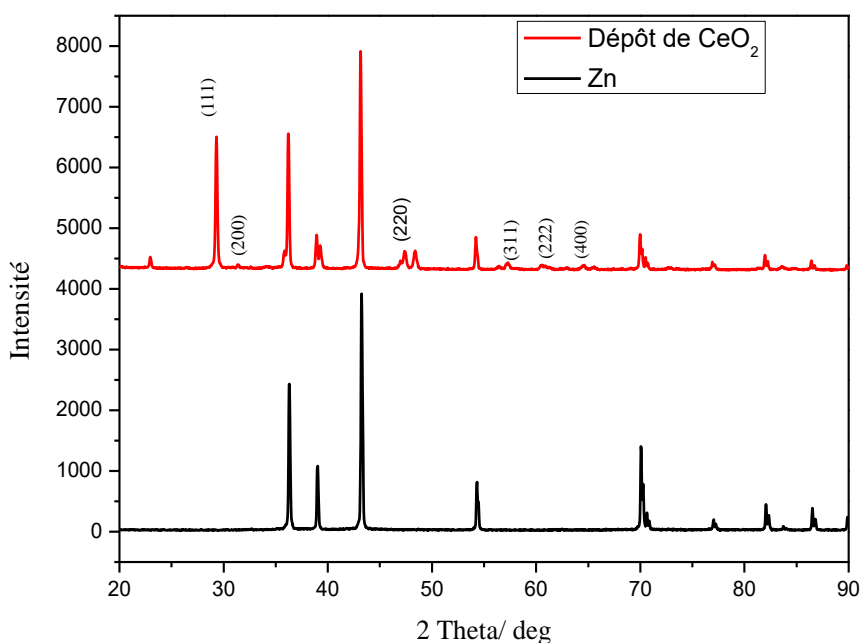


Figure III.6 : Diagramme de DRX du substrat et du revêtement déposé à partir du bain contenant $0,01 \text{ M Ce(III)}$ et sous une densité de courant de -2 A.dm^{-2} .

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon (**Figure III.6**) confirme la composition en oxyde de cérium du dépôt. Le diffractogramme présente des pics caractéristiques correspondant à la cérine (CeO_2). Ces principaux pics de diffraction aux valeurs 2θ de $28,5^\circ$, 33° , $47,4^\circ$, $56,3^\circ$ et 59° peuvent être attribués aux plans cristallographiques (111), (200), (220), (311) et (222) de la structure cristalline cubique de la cérine (numéro de dossier JCPDS 34-0394).

III.4.1.3. Études électrochimiques

III.4.1.3.1. Courbes de polarisation

La **Figure III.7** présente les courbes de Tafel des revêtements obtenus à différentes densités de courant, dans une solution de NaCl à 3,5 %. Le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité de courant de corrosion I_{corr} et la résistance de polarisation R_p , indicateurs fondamentaux de la corrosion, ont été déterminés pour tous les revêtements obtenus (comme détaillé dans le **Tableau III.1**).

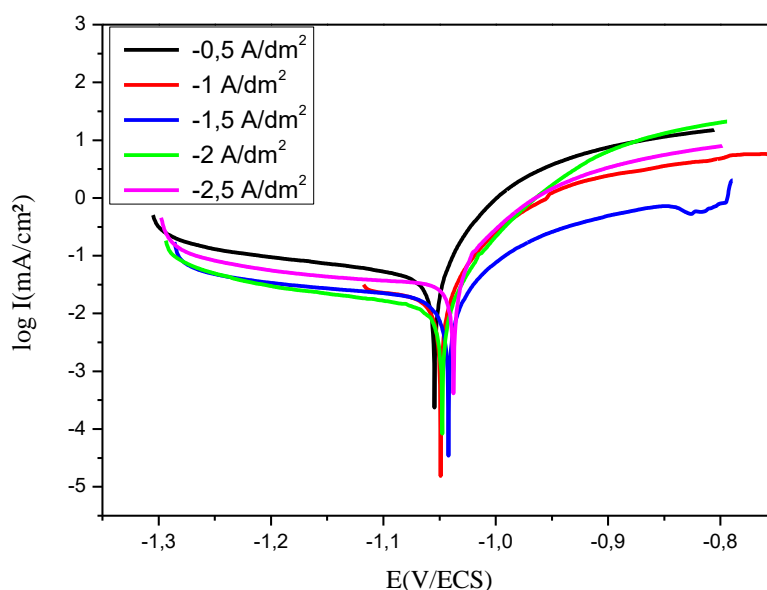


Figure. III.7 : Courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes densités de courant.

La **figure III.7** et le **tableau III.1** indiquent que la valeur du potentiel de corrosion des revêtements déposés à toutes les cinq densités de courant ne subit pas de

changements significatifs avec l'augmentation de la densité de courant, restant approximativement autour de 1,05 V. D'après l'analyse d'extrapolation de Tafel, la densité de courant de corrosion ainsi que la résistance de corrosion des échantillons dotés du revêtement de cérium optimal ont été évaluées à une densité de courant de -2 A.dm^{-2} . La densité de courant de corrosion (I_{corr}) pour ce revêtement optimal a été mesurée à $0,0058 \text{ mA/cm}^2$, tandis que la résistance de polarisation a atteint une valeur de $(953,33 \text{ } \Omega.\text{cm}^2)$.

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Densité de courant (A.dm^{-2})	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	I_{corr} (mA.cm^{-2})
-0,5	- 1054,4	295,99	0,0613
-1	- 1049,1	729,87	0,0150
-1,5	- 1042,0	937,29	0,0081
-2	- 1047,7	953,33	0,0058
-2,5	- 1037,6	311,05	0,0314

III.4.1.3.2. Mesures SIE

La Figure (III.8) montre les courbes de Nyquist des revêtements de cérium exposés à une solution de NaCl à 3,5 % pendant 30 minutes de corrosion. On y observe deux boucles capacitatives, l'une à haute fréquence et l'autre à fréquence moyenne, associées respectivement au transfert de charge et à la capacité du revêtement [11]. Le rayon de l'arc de l'impédance capacitive du revêtement augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Il est généralement reconnu qu'un module d'impédance élevé témoigne d'une meilleure capacité de résistance à la corrosion [12]. Ainsi, le dépôt réalisé à -2 A.dm^{-2} affichait la meilleure capacité anticorrosion, en raison de son module d'impédance élevé. En conséquence, des modèles de circuits équivalents ont été élaborés, comme illustré dans la Figure (III.9), pour analyser les données issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ce circuit comprend deux constantes de temps, avec R_f et R_{tc} représentant respectivement les résistances du revêtement (de film) et du transfert de charge. CPE_{dl} et CPE_f (élément de phase constant) signifient respectivement la capacité non idéale de la double couche et du revêtement. Pour les électrodépositions d'oxyde de cérium, deux contributions peuvent être distinguées : l'une dans la gamme de fréquences supérieures correspond à la réponse de la

couche de revêtement, une autre contribution est observée dans la gamme de fréquences basses, qui est associée au processus de corrosion de l'ensemble du matériau, comme discuté dans des études précédentes [13-15].

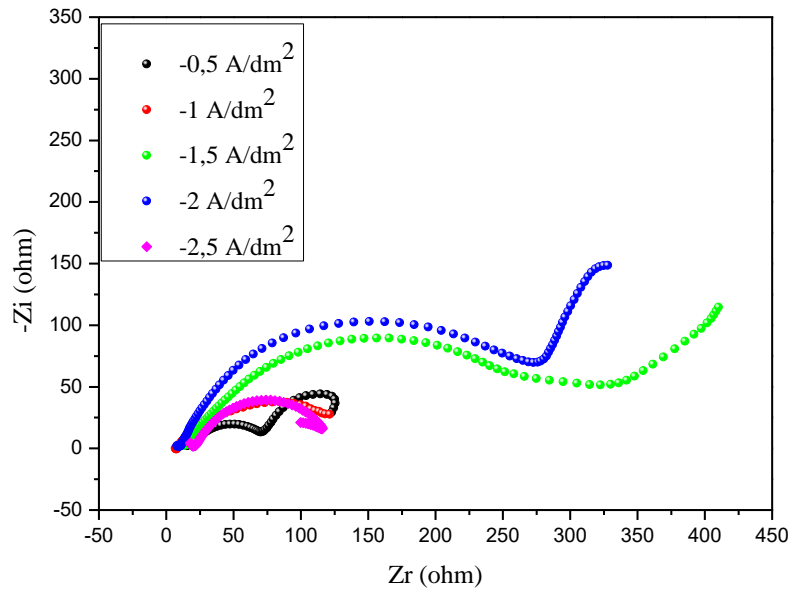


Figure III.8 : Courbes de Nyquist des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes densités de courant.

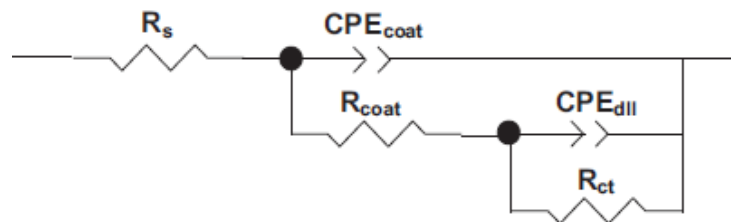


Figure III.9 : Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement numérique des données SIE obtenues lors d'une immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Le **tableau III.2** montre qu'à une densité de courant de $-0,5 \text{ A.dm}^{-2}$, le revêtement déposé présente une faible impédance capacitive, avec une résistance de transfert de charge de $86,49 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, ce qui entraîne une faible performance de protection contre la corrosion. Lorsque la densité de courant augmente à $-1,5 \text{ A.dm}^{-2}$, l'impédance capacitive du revêtement augmente également, avec une résistance de transfert de charge atteignant $304,50 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, indiquant une amélioration de la capacité de protection contre la corrosion du revêtement. En augmentant encore la densité de courant à -2 A.dm^{-2} , le revêtement déposé affiche le plus

grand rayon d'arc d'impédance capacitive ainsi que la résistance de transfert de charge la plus élevée, atteignant $407,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cependant, lorsque la densité de courant atteint $-2,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, le rayon d'impédance capacitive du revêtement diminue, ainsi qu'une réduction de la résistance de transfert de charge à $95,87 \Omega \cdot \text{cm}^2$, conduisant à une baisse des performances de protection.

Tableau III.2 : Paramètres d'impédance des densités de courant appliquées pour les revêtements en cérium dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Densité de courant ($\text{A} \cdot \text{dm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE_f 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n_1	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE_{dl} 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n_2	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
-0,5	7,912	1,022	0,550	82,59	5,348	0,627	86,49
-1	8,886	0,428	0,691	112,9	7,627	0,941	119,04
-1,5	10,330	0,255	0,871	268	0,408	0,692	304,50
-2	11,905	0,194	0,765	346,6	0,104	0,874	407,12
-2,5	8,381	0,568	0,814	126,99	8,217	0,688	95,87

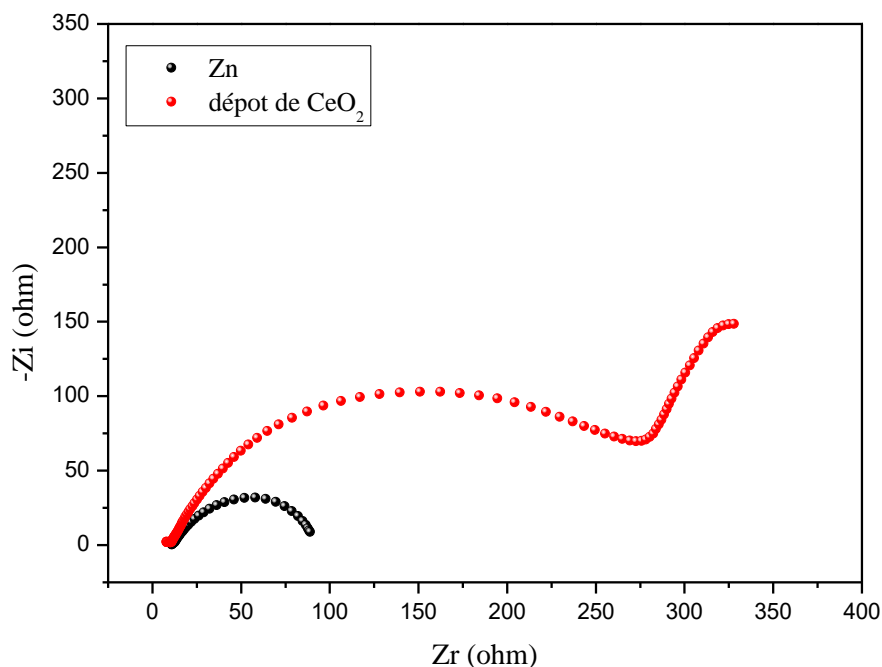


Figure III.10 : Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour le substrat et le revêtement déposés à partir du bain de placage contenant $0,01 \text{ M Ce(III)}$ à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous une densité de courant de $-2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Il est bien établi que le diamètre de la boucle capacitive, lié à la résistance au transfert de charge dans les tracés de Nyquist, représente l'impédance des échantillons. Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présentées dans la **Figure (III.10)** montrent que la résistance de transfert de charge (R_{tc}) pour le revêtement de cérium déposé à une densité de courant de -2 A.dm^{-2} est nettement supérieure à celle de la surface du substrat. Cela indique que le film de cérium électrodéposé possède des propriétés de résistance à la corrosion nettement améliorées.

III.4.1.4. Conclusion

L'effet de la densité de courant sur les propriétés de corrosion du revêtement de cérium dans une solution aqueuse de nitrate sur le zinc a été étudié. Les résultats ont montré que la densité de courant cathodique affecte fortement les caractéristiques des revêtements de cérium. Les études de polarisation potentiodynamique ont mis en évidence que la meilleure valeur de résistance à la polarisation (R_p), soit $953,33 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, ainsi que la valeur de densité de courant de corrosion (I_{corr}) le plus faible, soit $5,8 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, ont été obtenues pour le revêtement élaboré à -2 A.dm^{-2} . Les observations en MEB ont révélé qu'une densité de courant modérée, de $-1,5$ ou de -2 A/dm^2 , semble idéale pour obtenir des revêtements homogènes et denses. À des densités plus faibles ou plus élevées, la qualité du dépôt se dégrade, soit par manque de matière, soit par surcroissance et agglomération. Une morphologie homogène et une distribution uniforme des particules sont essentielles pour obtenir une bonne résistance à la corrosion des revêtements. Par ailleurs, les analyses DRX ont montré la formation d'un film de cérium de structure cubique, avec une orientation préférentielle le long de CeO_2 (111). En conclusion, le procédé d'électrodéposition avec une densité de courant cathodique appliquée de -2A.dm^{-2} dans un bain contenant $0,01 \text{ M Ce(NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ conduit à la fabrication de revêtements de cérium plus efficaces contre la corrosion, avec une morphologie fine et compacte.

III.4.2. Influence de Température de Bain

Parmi tous les paramètres influençant l'électrodéposition, la température joue un rôle particulièrement critique dans la détermination de la structure et des performances de la couche mince film de CeO_2 résultant [16]. La température du bain peut également affecter la taille des cristallites de cérium et la structure du film, comme le montrent des études

précédentes [11, 17]. Arurault et al [2] ont associé les changements de morphologie du film à différentes températures de bain à un changement du pH interfacial.

Dans cette étude, l'électrodéposition a été réalisée à des températures de 20, 30, 40 et 50°C, avec une durée de dépôt de 20 minutes. La densité de courant appliquée a été fixée à -2 A.dm^{-2} . Après le dépôt, les échantillons ont été rincés à l'éthanol et stockés dans des dessiccateurs à une température de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

III.4.2.1. Caractérisation de surface

❖ MEB

Les revêtements de cérium sur zinc obtenus après différentes températures de la solution de cérium sont présentés dans la **Figure III.11**.

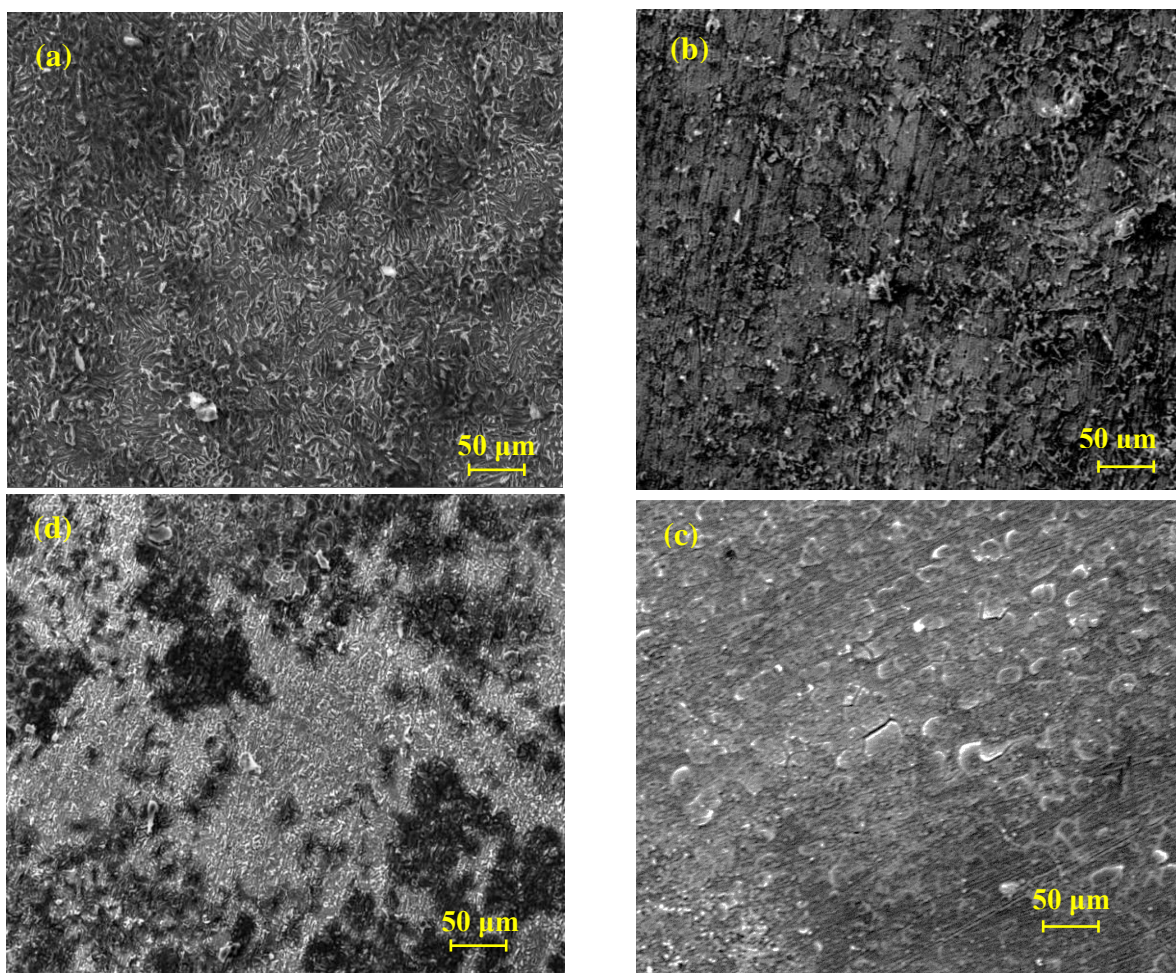


Figure III.11 : Micrographies MEB d'échantillons de zinc revêtus à différentes températures dans une solution de cérium (III) à 0,01 M : (a) 20° C, (b) 30° C, (c) 40° C et (d) 50° C.

Il a été constaté que la température de dépôt a un impact significatif sur la morphologie de surface des échantillons :

1. À 20°C et 30°C (a et b) :

- La surface semble relativement régulière, avec des dépôts épars et de petites particules et la surface paraît mieux couverte, favorisant une meilleure couverture et adhérence.
- Ces températures pourraient représenter une condition où la cinétique de dépôt s'améliore, conduisant à une croissance plus uniforme, ce qui empêche la formation de revêtements homogènes.

2. À 40°C et 50°C (c et d) :

- La surface montre des structures plus grossières ou des défauts, probablement liés à une croissance excessive ou à une dissolution partielle.
- Une température élevée peut accélérer les réactions secondaires, altérer la qualité du revêtement et entraîner une microstructure moins protectrice.

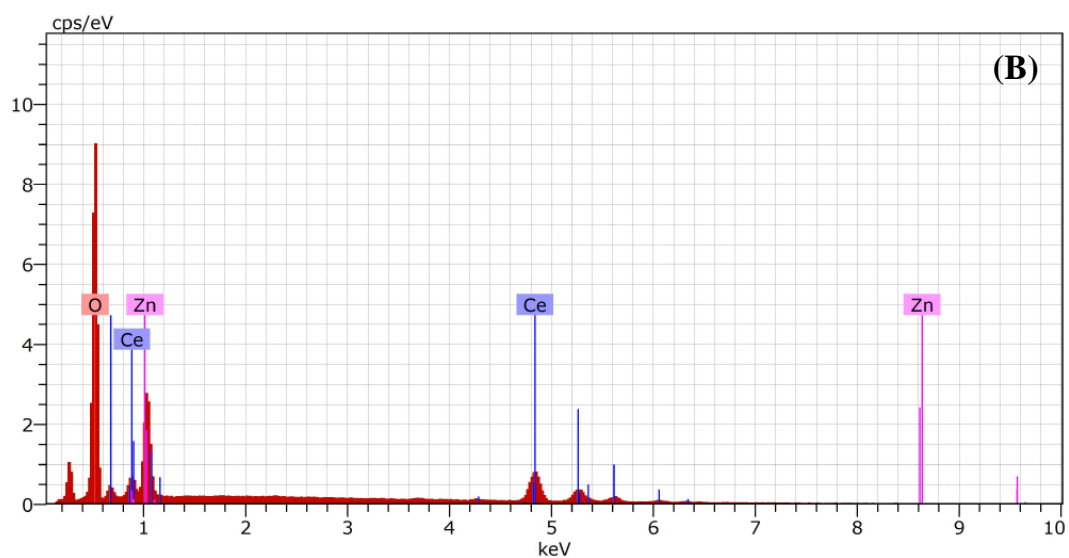
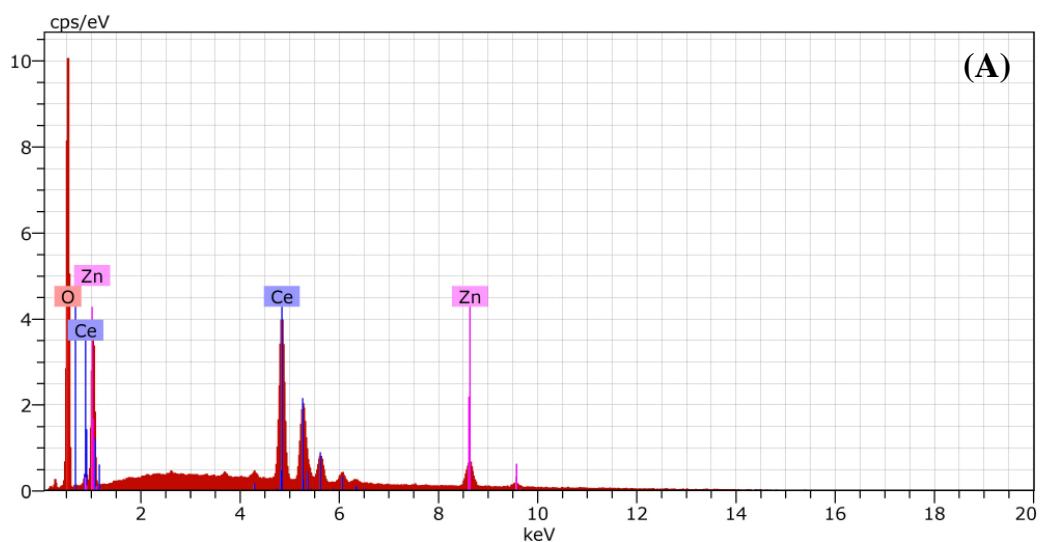
En résumé, la température influence fortement la morphologie et la qualité du revêtement. Une température modérée semble favoriser la formation d'un dépôt homogène, mais des températures élevées peuvent conduire à des défauts ou à une dégradation de la structure.

❖ EDX

Selon les résultats EDX (**Figure III.12**), le revêtement de cérium est principalement composé de Zn, Ce et O. Lorsque la température du bain augmente, la teneur en cérium diminue (**Tableau III.3**).

Tableau III.3 : Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures d'immersion.

Température (°C)	% en poids de Zn	% en poids de Ce	% en poids d'O
20	15.06	54.57	30.37
30	24.10	51.67	24.24
40	31.41	32.62	35.96
50	51.54	12.97	35.48



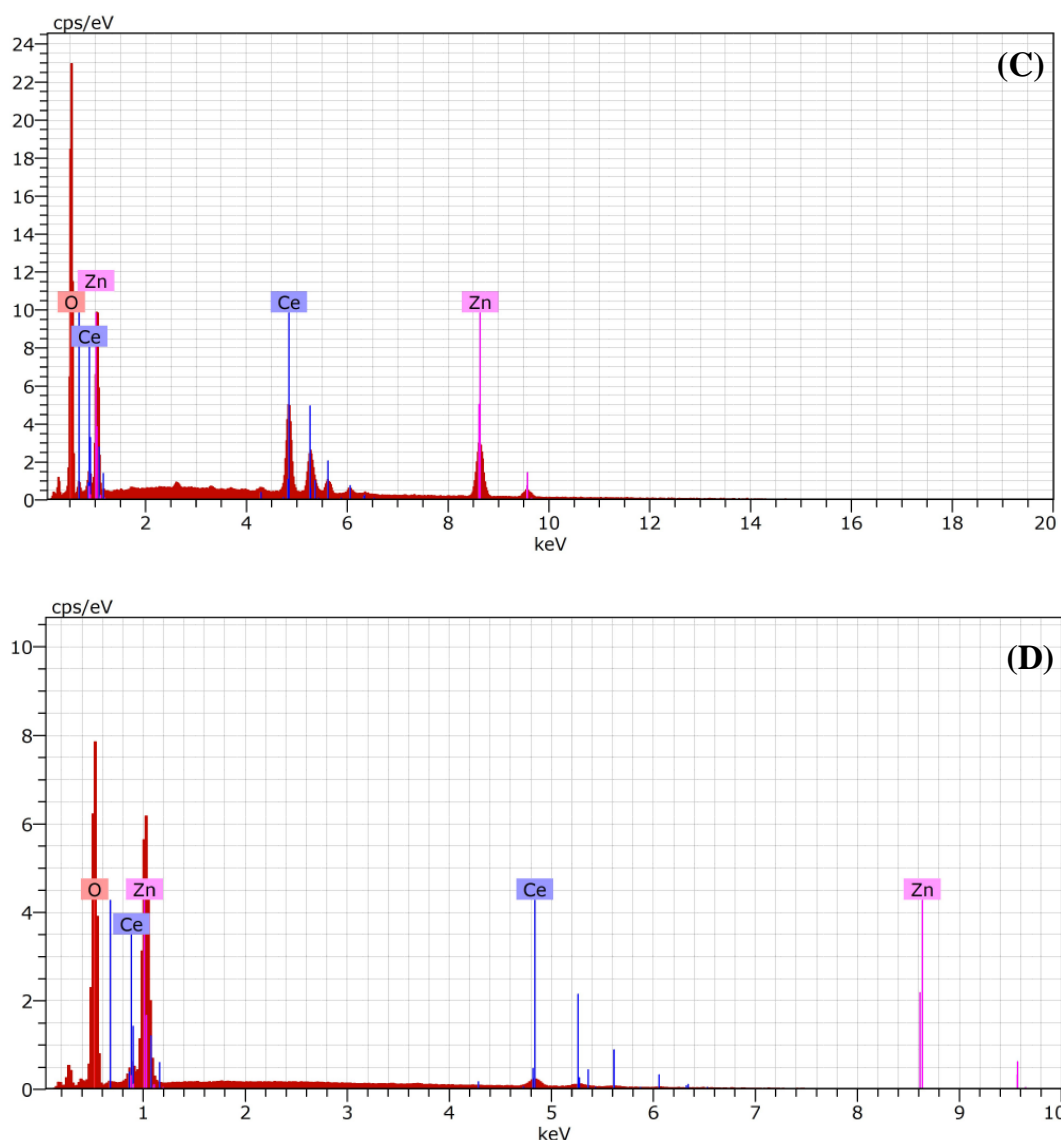


Figure III.12 : Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures d'immersion : (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C, and (d) 50 °C.

La formation d'une couche plus épaisse et plus dense avec une couverture de surface plus élevée peut être confirmée par la réduction significative de la teneur en Zn dans les échantillons traités au Ce. L'analyse EDX (**Tableau III.3** et **Figure III.12**) montre que :

1. Influence de la température sur la composition chimique :

- À 20 °C, la teneur en cérium est maximale (54,57 % en poids) avec une faible quantité de zinc exposée (15,06 %). Cela indique une couverture efficace et dense du dépôt.
- À mesure que la température augmente (30, 40, puis 50 °C), la teneur en cérium diminue progressivement (51,67 %, 32,62 %, puis 12,97 %

respectivement). Simultanément, le pourcentage de zinc visible augmente, ce qui reflète une diminution de la densité ou de l'uniformité du revêtement.

- La teneur en oxygène reste relativement stable entre 24,24 % et 35,96 %, ce qui pourrait être lié à l'oxydation partielle du zinc exposé ou au contenu intrinsèque en oxyde dans les revêtements.

2. Évolution structurelle :

- À basse température (20 °C), le revêtement semble plus épais et plus uniforme, offrant une meilleure couverture de surface, ce qui est confirmé par la faible exposition au zinc.
- Avec l'augmentation de la température, le dépôt devient plus poreux ou mince, laissant plus de zinc en surface. Cela pourrait s'expliquer par des changements dans les mécanismes d'électrodéposition ou de précipitation chimique du cérium à des températures plus élevées.

3. Conséquences potentielles sur la corrosion :

- Les revêtements à basse température (20 °C) offrent probablement une meilleure protection contre la corrosion grâce à une couverture dense et homogène.
- À haute température (50 °C), la diminution de la teneur en cérium associée à une augmentation de la surface de zinc exposée, pourrait défavoriser à l'efficacité de la barrière protectrice.

En résumé, la température d'immersion influe directement sur la qualité et la composition des revêtements d'oxyde de cérium. Une température ambiante (20 °C) semble optimale pour obtenir des revêtements épais et denses, essentiels pour des applications de protection contre la corrosion.

III.4.2.2. Études électrochimiques

III.4.2.2.1. Courbes de polarisation

La **Figure III.13** présente les courbes de polarisation des électrodes de zinc comportant des revêtements d'oxyde de cérium immergés pendant 20 minutes dans un bain de cérium à différentes températures et les paramètres de corrosion correspondants, qui peuvent être trouvés dans le **Tableau III.4**. Notamment, les résultats indiquent qu'à mesure que la température augmente de 20 à 50 °C, l' I_{corr} (courant de corrosion) des échantillons

revêtus augmente. Les revêtements d'oxyde de cérium préparés à 20 °C et 30 °C présentent les résistances de polarisation les plus élevées et les densités de courant de corrosion les plus faibles. Cela peut être attribué à la structure compacte du revêtement à ces températures.

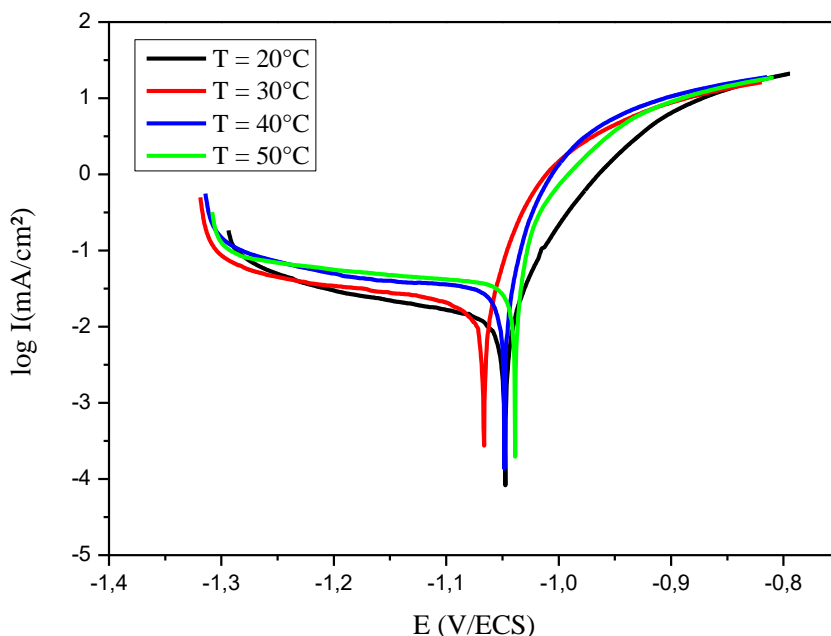


Figure III.13 : Courbes de polarisation potentiodynamiques des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes températures.

Tableau III.4 : Paramètres de polarisation des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Temperature (°C)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)
20	- 1047,7	953,33	0,0058
30	- 1066,5	513,99	0,0131
40	- 1048,2	379,63	0,0169
50	- 1038,7	261,05	0,0361

III.4.2.2.2. Mesures des SIE

Afin de confirmer les résultats tirés à partir des courbes de polarisation, les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel de circuit ouvert des substrats revêtus ont été tracés après 30 minutes d'immersion dans NaCl 3,5 %. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV et la gamme de fréquences balayées varie de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz.

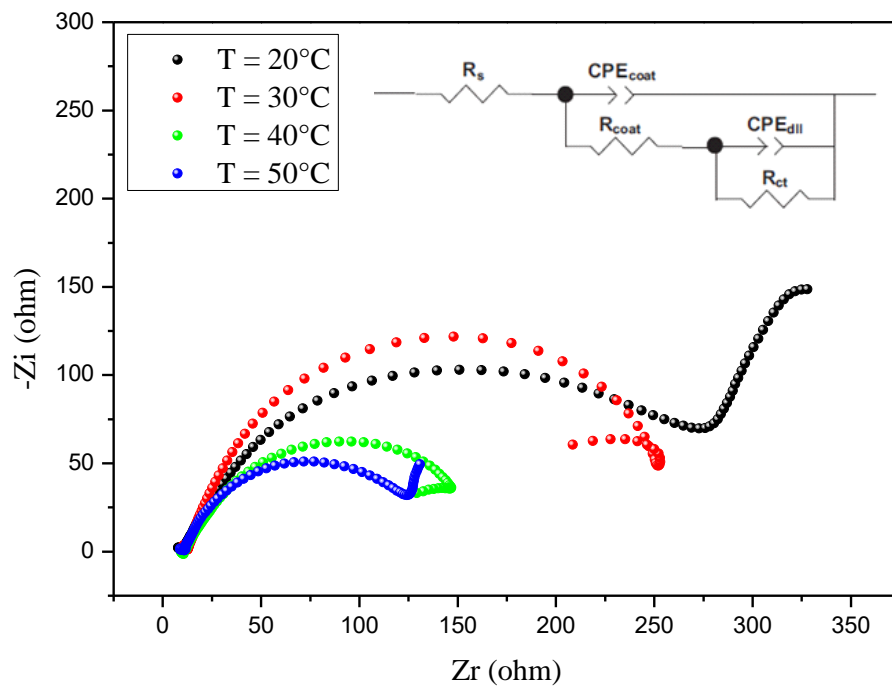


Figure III.14 : Courbes de Nyquist des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce(III) à 0,01 M à différentes températures.

Tableau III.5 : Résultats d'ajustement des données SIE pour un substrat revêtu dans une solution de NaCl à 3,5%.

Température (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_f \cdot 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n_1	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{dl} \cdot 10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n_2	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
20	11,90	0,194	0,765	346,6	0,104	0,874	407,12
30	11,77	0,819	0,872	208,3	7,779	0,893	263,60
40	10,65	1,304	0,804	132,7	8,959	0,407	162,3
50	9,319	1,723	0,881	115,3	24,295	0,765	159,4

La Figure (III.14) présente les courbes de Nyquist au potentiel de circuit ouvert (OCP) pour les revêtements de conversion au cérium obtenus en appliquant une densité de courant de $-2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ dans un bain de cérium à différentes températures. Les capacités réelles ont ensuite été calculées à partir des paramètres CPE respectifs. Dans le circuit équivalent illustré sur la Figure (III.9). Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau (III.5) pour le zinc revêtu de cérium à différentes températures de fonctionnement. Il est évident que des températures plus élevées conduisent à une réduction de la résistance à la corrosion. Cette diminution est liée à la vitesse de dissolution accrue du zinc à des températures élevées dans le bain de cérium. À mesure que la vitesse de corrosion augmente, moins de sites actifs restent disponibles sur la surface du zinc pour le dépôt d'oxyde de cérium, ce qui confirme le résultat de la polarisation.

III.4.2.3. Conclusion

Les effets de la température d'immersion sur les propriétés anticorrosion du revêtement de cérium dans une solution aqueuse de nitrate appliquée sur le zinc ont été étudiés. Les résultats ont révélé que la température du bain a un impact significatif sur les revêtements de cérium. Les données électrochimiques ont montré que la résistance à la corrosion diminuait avec l'augmentation de la température de fonctionnement. Les revêtements d'oxyde de cérium préparés à 20 °C et 30 °C présentent les résistances de polarisation les plus élevées et les densités de courant de corrosion les plus faibles. Cela peut être attribué à la structure compacte du revêtement à ces températures. En effet, l'étude EDX

a montré une diminution linéaire de la teneur en Ce dans les dépôts avec l'augmentation de la température.

III.4.3. Influence de pH de solution de bain

Il a été démontré que, pendant l'électrodéposition, les variations de différents paramètres affectent le mécanisme du mode de croissance, la morphologie, la microstructure et les propriétés électrochimiques du film déposé [16, 18]. De plus, il a été observé que le pH de la solution modifie les conditions de complexation des ions métalliques, qui jouent généralement un rôle clé dans le contrôle des propriétés du film [17, 19]. Par conséquent, le pH du bain a un rôle crucial sur plusieurs propriétés des dépôts. Dans la présente étude, nous présentons des résultats expérimentaux sur l'influence du pH de l'électrolyte sur l'électrodéposition, la morphologie et les propriétés électrochimiques des films de cérium électrodéposés à partir de bains de nitrate.

III.4.3.1. Électrodéposition

Afin d'étudier l'influence du pH du bain d'électrodéposition sur la morphologie et l'épaisseur des films, des courbes chronopotentiométriques ont été obtenues avec un bain de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01M) avec une densité de courant de $-2\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, à température ambiante et pendant 20 min d'électrodéposition (**Figure III.15**).

L'allure des courbes est caractérisée par une diminution du potentiel au cours de la période d'électrodéposition, indiquant un recouvrement progressif de la surface du substrat ; recouvrement de plus en plus efficace au fur et à mesure que le potentiel devient de plus en plus cathodique. Le temps nécessaire à la stabilisation du potentiel est de 200 et 100 s pour un pH de bain de 2 et 4 respectivement. Cependant, à pH 6 l'allure des courbes est caractérisée par une diminution monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques suivie d'une pseudo-stabilité caractérisée par une faible variation. Le changement de l'allure des courbes de polarisation avec le pH du bain d'électrodéposition est essentiellement lié aux réactions de réduction ayant lieu à l'interface. Une variation monotone du potentiel avec le temps est le signe de l'avancement d'une seule réaction, cependant des changements brusques indiquent la compétition de plusieurs réactions de réduction impliquées à l'interface jusqu'à ce qu'une seule réaction prédomine [10]. A cet effet, il apparaît qu'à pH élevé de la solution (pH = 6) l'électrogénération basique est due à la réaction de réduction des nitrates et à la réaction de dégagement d'hydrogène au premier

stade du dépôt ($t < 100$ s). En revanche, à faible pH (pH = 2 et 4), a priori la seule réaction responsable de l'électrogénération basique est la réaction de dégagement d'hydrogène.

En général, l'électrodéposition cathodique d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium comporte deux étapes, à savoir le transport de matière et le transfert de charge. La première étape correspond à l'apport d'ions hydratés de la solution à la surface de l'électrode par diffusion et/ou migration. Ainsi, les ions contenus dans la double couche se déplacent directement vers la surface où ils se solvatent, s'adsorbent et se réduisent. Selon la théorie classique [20] l'adotome obtenu diffuse superficiellement en surface et se fixe sur un site cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux où il donne naissance à de nouveaux cristallites. Plusieurs auteurs [4, 21, 22] ont montré que le mécanisme électrochimique impliquant l'électrogénération d'une base induit la formation de particules colloïdales à proximité de la surface de l'électrode.

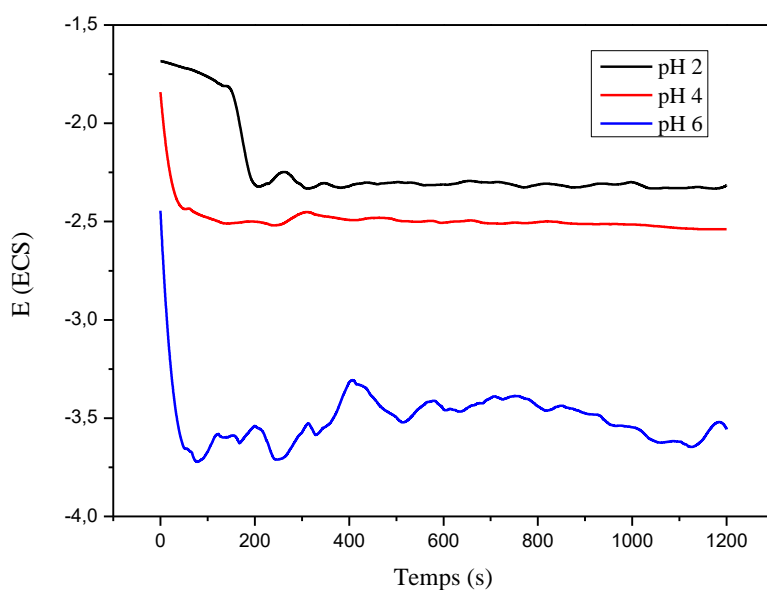


Figure III.15 : Courbes chronopotentiométriques enregistrées lors de la formation d'un dépôt sur zinc à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M à différents pH de solution.

III.4.3.2. Caractérisations de surface

Visuellement, il est observé que tous les revêtements obtenus à différents pH du bain présentent une teinte jaune mat. De plus, ces revêtements montrent une adhérence satisfaisante au substrat. Le pH influence de manière significative la structure granulaire du

dépôt de Ce sur Zn, comme le montrent les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) (**Figure III.16**). À des pH de 2 et 4, une augmentation du dégagement d'hydrogène et une vitesse d'électrodéposition plus rapide conduisent à des films plus lisses, plus adhérents et plus uniformes. Inversement, à pH 6, la vitesse d'électrodéposition diminue et le dégagement d'hydrogène est réduit, ce qui donne un film non uniforme.

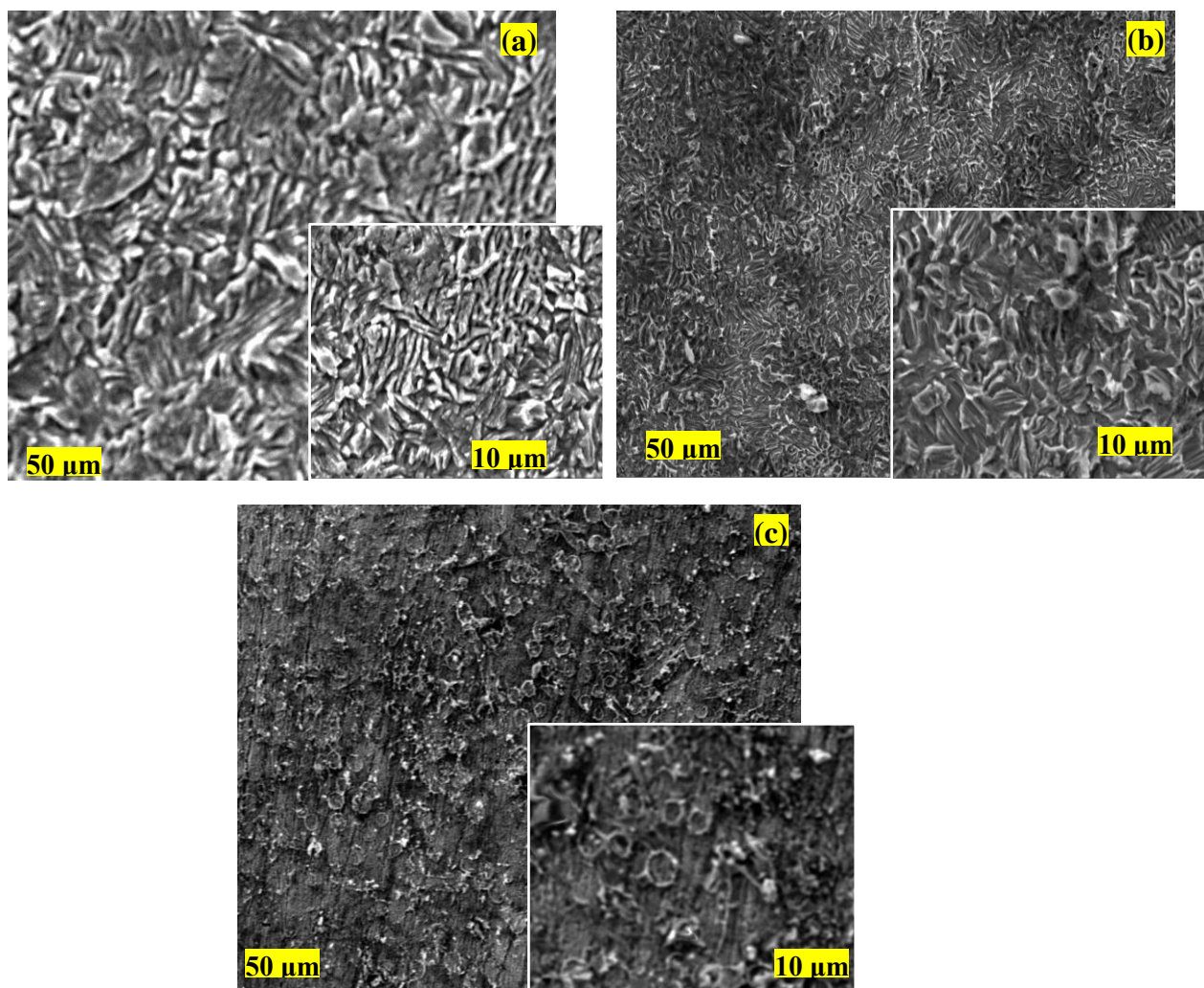
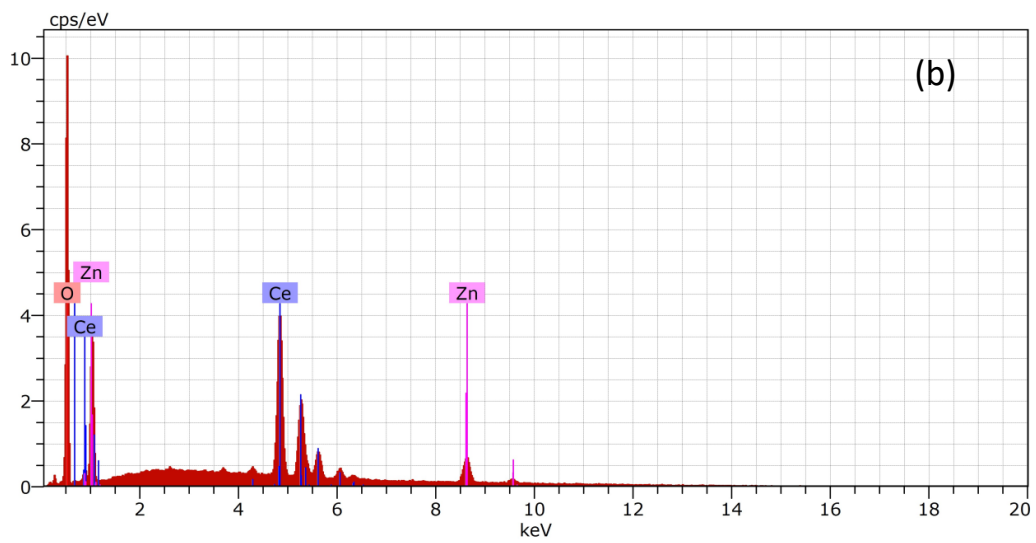
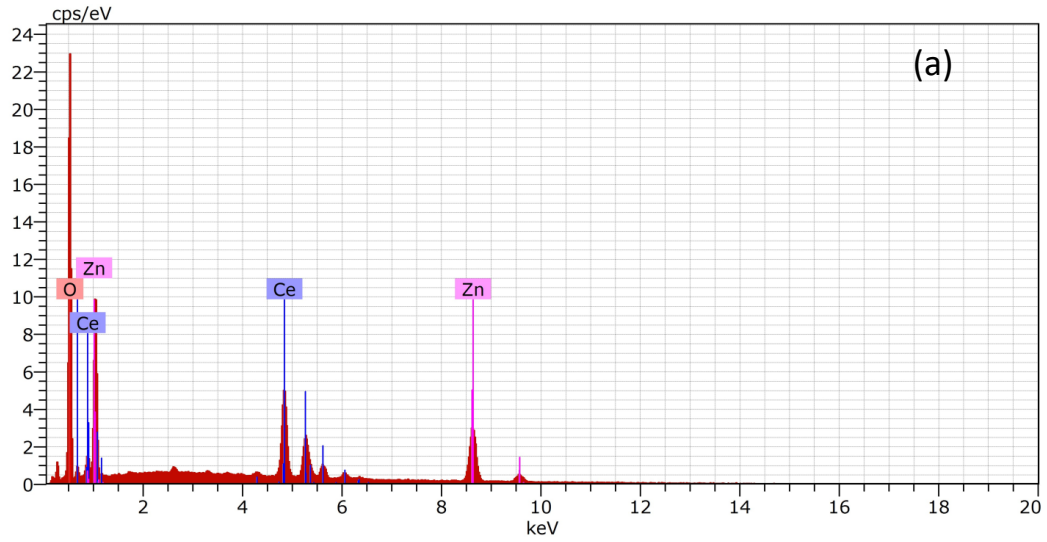


Figure III.16 : Images de surface MEB et images agrandies (à l'intérieur) de dépôts de cérium obtenus à différents pH du bain : (a) pH 2, (b) pH 4 et (c) pH 6.

D'après les résultats de l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (**Figure III.17**), les dépôts réalisés à partir des électrolytes étudiés contiennent du cérium, de l'oxygène et du zinc. Il est évident que la source de cérium dans les revêtements est le produit de transformations chimiques et électrochimiques de sels de Ce(III) dissous. La présence d'oxygène peut être associée à la présence de CeO_2 dans la composition des revêtements, ce qui est tout à fait attendu pour les revêtements électrodéposés. Il est également possible que

la présence d'oxygène à la surface des revêtements soit en partie liée à l'oxydation de la surface métallique due au contact avec l'oxygène atmosphérique.



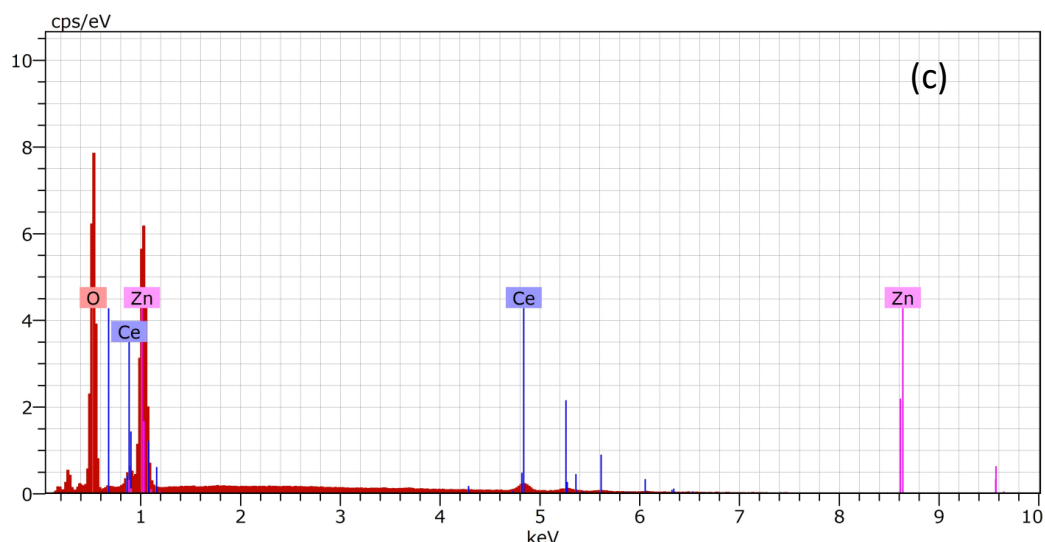


Figure III.17 : Analyse EDX d'échantillons de zinc revêtus à différentes températures d'immersion dans une solution de Ce(III) 0,01 M : (a) pH = 2, (b) pH = 4 et (c) pH = 6.

Tableau III.6 : Analyse EDX des revêtements élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M à différentes pH de bain.

pH	% en poids de Zn	% en poids de Ce	% en poids d'O
2	80.91	0.17	18.93
4	15.06	54.57	30.37
6	51.54	12.97	35.48

D'après ces résultats (figure III.17 et Tableau III.6) on observe que à :

pH = 2 :

- ✓ **Faible % de Ce (0,17 %) :** Cela indique une électrodéposition minimale du cérium à ce pH très acide, en raison de la faible concentration en ions hydroxyde nécessaires à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes de cérium.
- ✓ **Haut % de Zn (80,91 %) :** Le substrat reste majoritairement exposé, ce qui suggère que le dépôt de cérium est très limité.
- ✓ **Oxygène (18,93 %) :** La contribution de l'oxygène pourrait provenir principalement de la surface oxydée du zinc, et non du dépôt de cérium.

pH = 4 :

- ✓ **Élévation notable de Ce (54,57 %) :** Ce pH est optimal pour la formation d'une couche riche en cérium. La précipitation des oxydes/hydroxydes est facilitée par la disponibilité équilibrée d'ions hydroxyde.

- ✓ **Faible % de Zn (15,06 %) :** La couverture du substrat par le dépôt est presque complète, comme en témoigne la réduction du zinc.
- ✓ **Oxygène (30,37 %) :** L'augmentation indique que le dépôt contient une quantité significative d'oxydes ou d'hydroxydes de cérium, essentiels pour la protection contre la corrosion.

pH = 6 :

- ✓ **Réduction de Ce (12,97 %) :** Une précipitation trop rapide ou incontrôlée pourrait entraîner une réduction de l'efficacité du dépôt, et une partie des oxydes pourrait être moins bien fixée.
- ✓ **Élévation relative de Zn (51,54 %) :** Une couverture moins uniforme du substrat pourrait expliquer ce pourcentage élevé.
- ✓ **Oxygène (35,48 %) :** La teneur élevée suggère une augmentation des oxydes, mais une partie de ces composés pourrait être poreuse ou moins adhérente.

Donc on peut dire que le **pH 4** semble le plus adapté pour obtenir un dépôt riche et uniforme en cérium avec une couverture efficace du substrat. À **pH 2**, le dépôt est insuffisant, tandis qu'à **pH 6**, bien qu'il y ait plus d'oxygène, la couverture est probablement moins homogène en raison de la précipitation rapide.

III.4.3.3. Caractérisations électrochimiques

❖ Les courbes de polarisation potentiodynamique

Pour mieux visualiser l'effet du pH de la solution sur l'électrodéposition du cérium sur le zinc, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques dans la solution à 3,5 % de NaCl.

La figure (III.18) montre les courbes de polarisation cathodique et anodique, obtenues à une vitesse de balayage de 1 mV/s, de l'électrode de zinc en présence de revêtements de cérium, développées à une densité de courant de -2 A.dm^{-2} et 20 minutes d'immersion. Elles sont représentées dans une échelle semi-logarithmique (représentation de Tafel). Les paramètres de corrosion correspondants sont présentés dans le **Tableau (III.7)**.

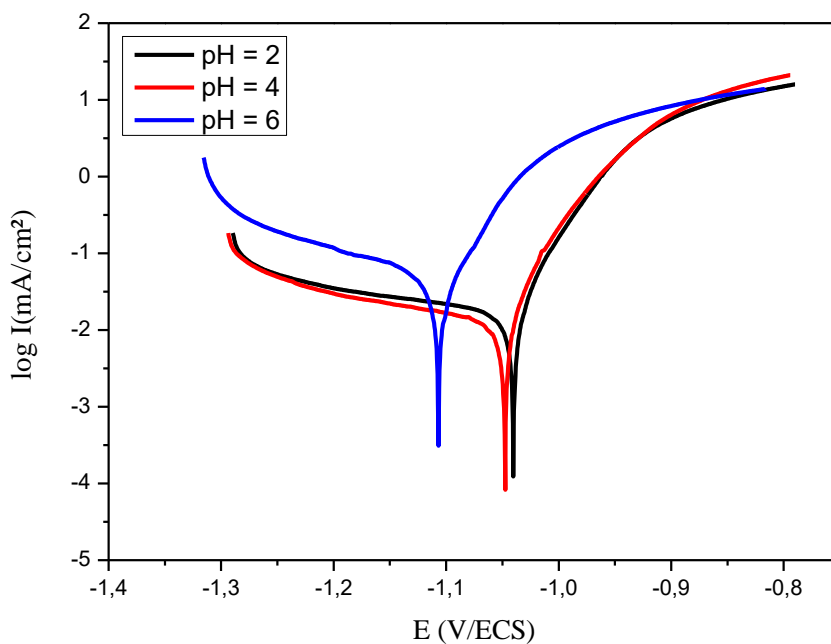


Figure III.18 : Courbes de polarisation des dépôts obtenus après 20 min d'électrodéposition à -2 A.dm^{-2} à partir de $0,01 \text{ M Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH dans 3,5 % de NaCl.

Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques calculés à partir de mesures de polarisation en solution de NaCl sur une électrode de zinc avec un revêtement en cérium obtenu à différents pH de solution.

pH	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
2	- 1040,2	729,31	0,0168
4	- 1047,7	953,33	0,0058
6	- 1106,8	354,38	0,0290

Une analyse comparative de ces résultats conduit aux observations suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives et la densité de courant diminue lorsque l'électrode est revêtue d'un bain plus acide (pH 2 et pH 4).

- L'impact de ces revêtements sur la courbe courant-potentiel est particulièrement marqué pour les dépôts réalisés à pH 4, où le courant de corrosion est le plus faible, atteignant $i_{\text{corr}} = 0,0058 \text{ mA.cm}^{-2}$.
- De plus, un paramètre utile qui peut souvent être extrait des courbes de polarisation potentiodynamiques est la résistance de polarisation (R_p). Une relation importante indique une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation (R_p) et la porosité des dépôts. Une résistance de polarisation plus élevée se traduit par un meilleur revêtement avec une densité de corrosion plus faible, et vice versa [23].
- La résistance à la corrosion des revêtements déposés peut être corrélée à plusieurs facteurs importants tels que la composition chimique, la structure, la texture ou l'orientation préférée [24]. Notamment, la valeur de résistance de polarisation la plus élevée ($953,33 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) a été observée pour le film à pH 4.

En conclusion, ces résultats indiquent que l'augmentation du pH de la solution du bain accélère l'activité électrochimique et réduit la résistance à la corrosion. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un électrolyte à pH 4.

❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été employée pour analyser le comportement de protection contre la corrosion des échantillons revêtus. Des courbes de Nyquist (**Figure III.19**), d'échantillons de zinc revêtus de cérine à différents pH d'électrolyte, ont été obtenues après 30 min d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les paramètres électrochimiques ont été extraits des données d'impédance en modélisant les données expérimentales avec un modèle électrique équivalent (**Figure III.9**) sont résumés dans le **Tableau III.8**. Le circuit équivalent comprend CPE_{dl} représentant la capacité électrique de la double couche à l'interface substrat/électrolyte, et CPE_c donne la capacité du revêtement [25]. R_s est également appelée résistance de solution, R_c comme résistance de revêtement et R_{ct} indique la résistance au transfert de charge qui peut être attribuée à la résistance à la corrosion des échantillons dans un milieu corrosif [26].

En général, la résistance de polarisation (R_p) est liée au diamètre du demi-cercle. Par conséquent, un diamètre de demi-cercle plus grand indique une efficacité de protection contre la corrosion plus élevée [27]. Le tracé de Nyquist pour les échantillons électrodéposés à pH 6 montre une valeur R_p minimale, tandis que les échantillons revêtus à pH 4 présentent la valeur R_p la plus élevée. Les valeurs de résistance au transfert de charge (R_{ct}) sont

représentées par la différence entre les valeurs d'impédance basse et haute fréquence. De plus, R_{ct} est inversement proportionnel aux défauts de revêtement sur la surface métallique [27, 28]. Selon le **tableau III.8**, les échantillons revêtus de la solution de cérium à pH 4 présentent des valeurs R_{ct} plus élevées et la capacité de revêtement la plus faible, ce qui montre que ces revêtements ont d'excellentes propriétés de barrière dans les réactions de corrosion et indiquent une résistance à la corrosion plus élevée dans les milieux corrosifs. Cependant, l'échantillon revêtu avec la solution de cérium à pH 6 indique que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité du revêtement affichent une tendance inverse. Cela démontre qu'une augmentation du pH du bain d'électrodéposition entraîne la formation d'un film fragile aux propriétés anticorrosives négligeables. Ce phénomène peut être lié à l'apparition de fissures ou de défauts dans le film de revêtement. [26]. La tendance de la surface revêtue à former une barrière est indiquée par une valeur R_{ct} et CPE_{dl} élevée lorsque le pH de la solution est de 4. Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents.

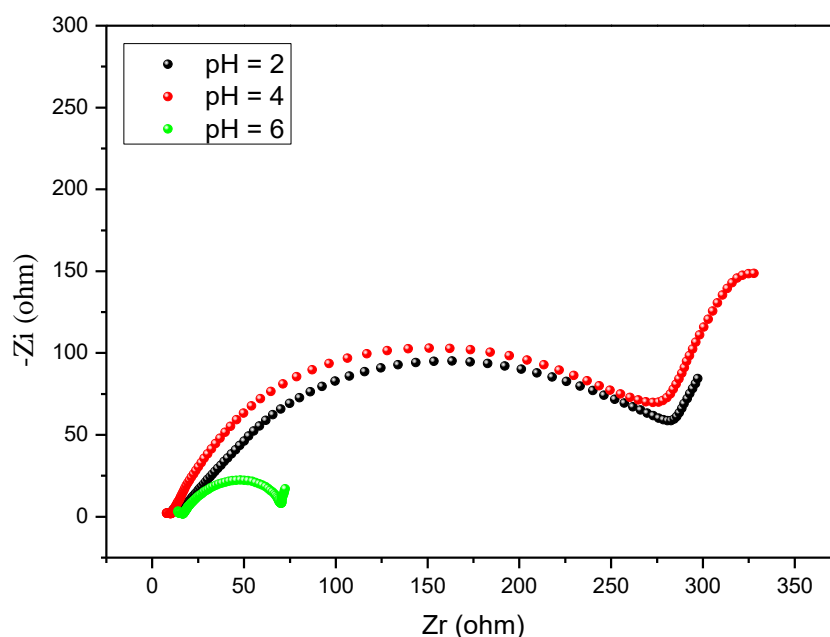


Figure III.19 : Nyquist trace les courbes des revêtements électrodéposés dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les revêtements ont été préparés à partir d'une solution de Ce (III) 0,01 M à différents pH de solution.

Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques obtenus à l'aide de modèle de circuit équivalent.

pH	R_s ($\Omega.cm^2$)	$CPE_f 10^{-3}$ ($\Omega^{-1}.cm^2.s^n$)	n_1	R_f ($\Omega.cm^2$)	$CPE_{dl} 10^{-6}$ ($\Omega^{-1}.cm^2.s^n$)	n_2	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
2	21,84	0,205	0,796	274,4	0,396	0,692	316,40
4	11,90	0,194	0,765	346,6	0,104	0,874	407,12
6	25,14	13,68	0,874	53,4	8,127	0,988	67,44

III.4.3.4. Conclusion

Au cours de cette étude, les principales caractéristiques morphologiques et structurales des films formés ont été déterminées. Les résultats expérimentaux indiquent que le pH du bain a un impact significatif sur le processus d'électrodéposition dans l'électrolyte de nitrate de cérium. Les données obtenues par MEB et EDX indiquent que le film d'oxyde de cérium électrodéposé dans un bain à pH 4 présente une qualité, une pureté et une adhérence au substrat satisfaisant. Les tests électrochimiques démontrent également qu'un pH de 4 est la valeur optimale pour la densité de courant de corrosion, ce qui entraîne le taux de corrosion le plus faible, comme le confirme la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.5. Influence des additifs

L'étude électrochimique réalisée dans la première partie a permis d'optimiser les paramètres adéquats pour l'élaboration des couches minces de CeO_2 . Ces couches ont été préparées dans des conditions de déposition identiques : densité de courant ($-2 A.dm^{-2}$), pH (4), et température ambiante. Le choix des conditions d'électrodéposition a permis de produire des dépôts avec même épaisseurs et presque même compositions, ce qui nous a permis de faire une comparaison entre les propriétés des différentes couches déposées et de bien voir l'effet des additifs. Le seul paramètre qui varie entre les échantillons est l'ajout d'additifs dans les bains d'électrodéposition. Les additifs jouent un rôle crucial dans l'électrodéposition du cérium, influençant plusieurs aspects du processus et des propriétés

finales des revêtements. Le choix de l'additif et de sa concentration dans le bain électrolytique est crucial pour obtenir les propriétés désirées des revêtements de cérium, et leur impact doit souvent être optimisé par des expériences. Dans cette étude, nous avons sélectionné trois additifs (**Tableau III.9**) pour examiner leur impact sur les propriétés des dépôts, notamment leur efficacité protectrice contre la corrosion et leur influence sur la morphologie des couches déposées.

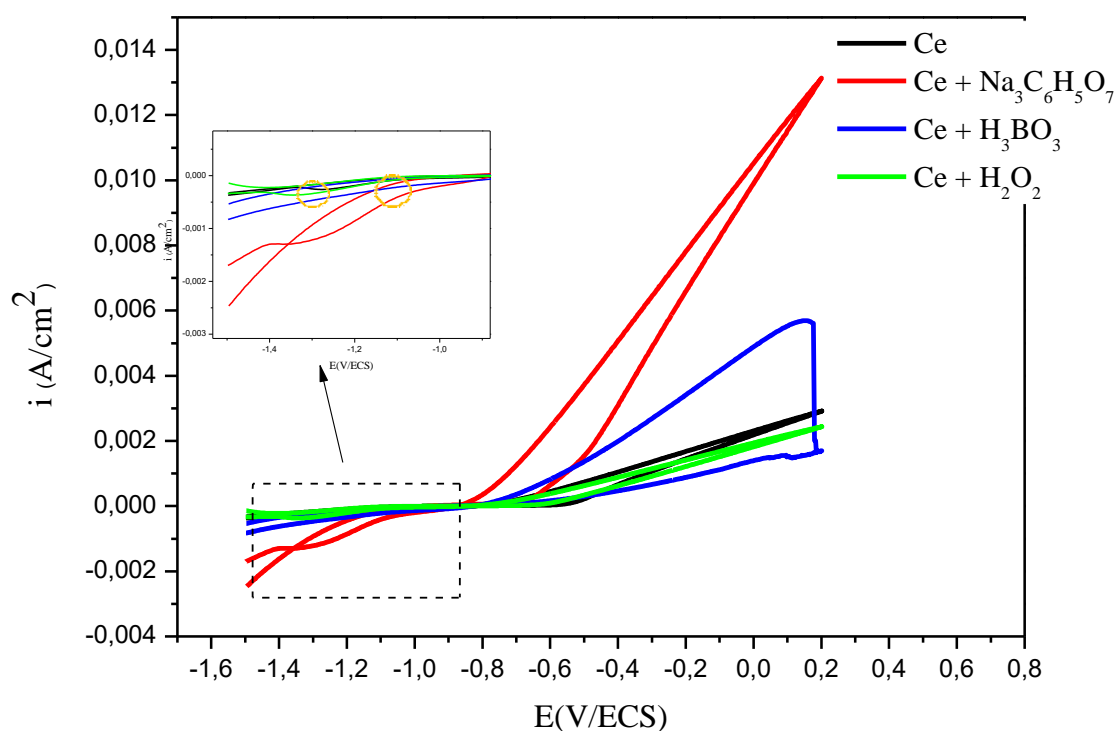
Tableau III.9 : Les différents additifs ajoutés au bain d'électrodéposition et son rôle.

Additifs	Le Rôle	Concentration
Citrates de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Agent complexant, éclaircissant et tampon	2 g/L [29]
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Agent oxydant ; son action était d'empêcher la formation d'un film d'oxyde de cérium non stœchiométrique en oxydant Ce(III) en Ce(IV), ce dernier étant plus facilement hydrolysé.	3ml/L (d' H_2O_2 30%) [8]
Acide borique (H_3BO_3)	Agent tampon ; son action régulariser le pH et évite la précipitation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$	30 g/L [30]

III.5.1. Elaboration des dépôts

D'après les voltammogrammes obtenus dans toutes les solutions, les courbes de balayage «aller» sont caractérisées par un palier de diffusion au début du balayage, suivi d'une chute de la densité de courant. Dans ce cas, le palier de diffusion observé sur le voltammogramme est seulement dû à la réaction de réduction de l'oxygène dissous sous contrôle diffusionnel et le changement de pente est attribué à la réaction d'évolution d'hydrogène. Ceci s'observe effectivement sur les densités de courant enregistrées dans tous les milieux au début des polarisations. Les densités de courant développées sur le substrat sont plus élevées en milieu citrates. Cependant, il semble que la réaction de réduction de l'eau démarre plus rapidement à des potentiels moins cathodiques en milieu citrates

probablement dû à une forte augmentation du pH interfacial suite à une génération plus importante des ions hydroxyde par la réduction des nitrates. En milieu citrates, on observe un courant de réduction de l'eau plus faible. Ceci pourrait-être dû à une diminution du nombre de sites de réduction de l'eau suite à la réduction des ions nitrate qui nécessite des étapes intermédiaires d'adsorption. Il en résulterait une réduction du nombre de sites actifs et/ou des interactions de ces ions avec les protons adsorbés [3].



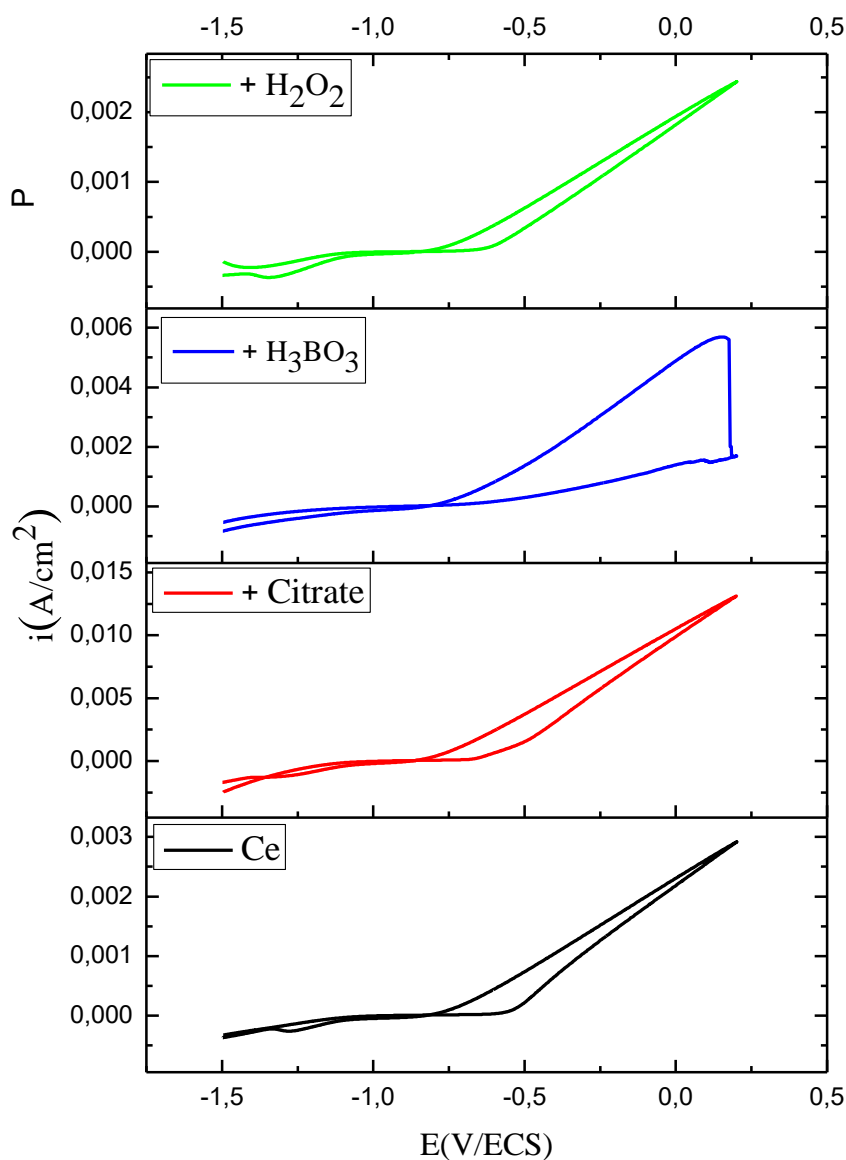


Figure III.20 : Voltampérogrammes du substrat plongé dans une solution contenant 0,01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en absences et en présences des différents additifs

Les Voltampérogrammes montrent des inflexions de densité de courant, mises en évidence par des cercles dans la zone agrandie de la **figure (III.20)**. Ce pic est présent dans toutes les solutions mais se produit à des potentiels différents. Il est observé à un potentiel de -1,26 V/ECS pour le bain de cérium sans additifs, tandis qu'il se produit à -1,27 V/ECS en présence de citrate, à -1,33 V/ECS avec du peroxyde d'hydrogène, et à -1,23 V/ECS dans le cas de l'acide borique. Ce pic est probablement lié à la précipitation des ions cérium présents dans toutes les solutions avec les ions hydroxyle générés par les réactions de réduction [17]. De plus, cette inflexion est plus marquée en présence de citrate, ce qui

pourrait indiquer une interaction plus forte entre les ions cérium et les additifs de citrate dans le processus de déposition.

Par ailleurs, les densités de courant enregistrées durant le balayage «retour», dans tous les milieux, sont plus faibles que celles du balayage «aller», et les hystérésis observées lors du balayage «retour» indiquent une diminution de la surface active liée à la formation d'un film à faible conductivité d'hydroxyde de cérium. Néanmoins, cette hystérésis est plus marquée en présence des citrates ce qui pourrait suggérer un dépôt plus épais et/ou plus recouvrant. Les images de la morphologie MEB (voir Figure III.21.a) confirment cette hypothèse. Ces images montrent bien que la couche mince d'oxyde de cérium formée en présence des citrates comme additifs est plus épaisse et homogène.

III.5.2. Caractérisations de surface

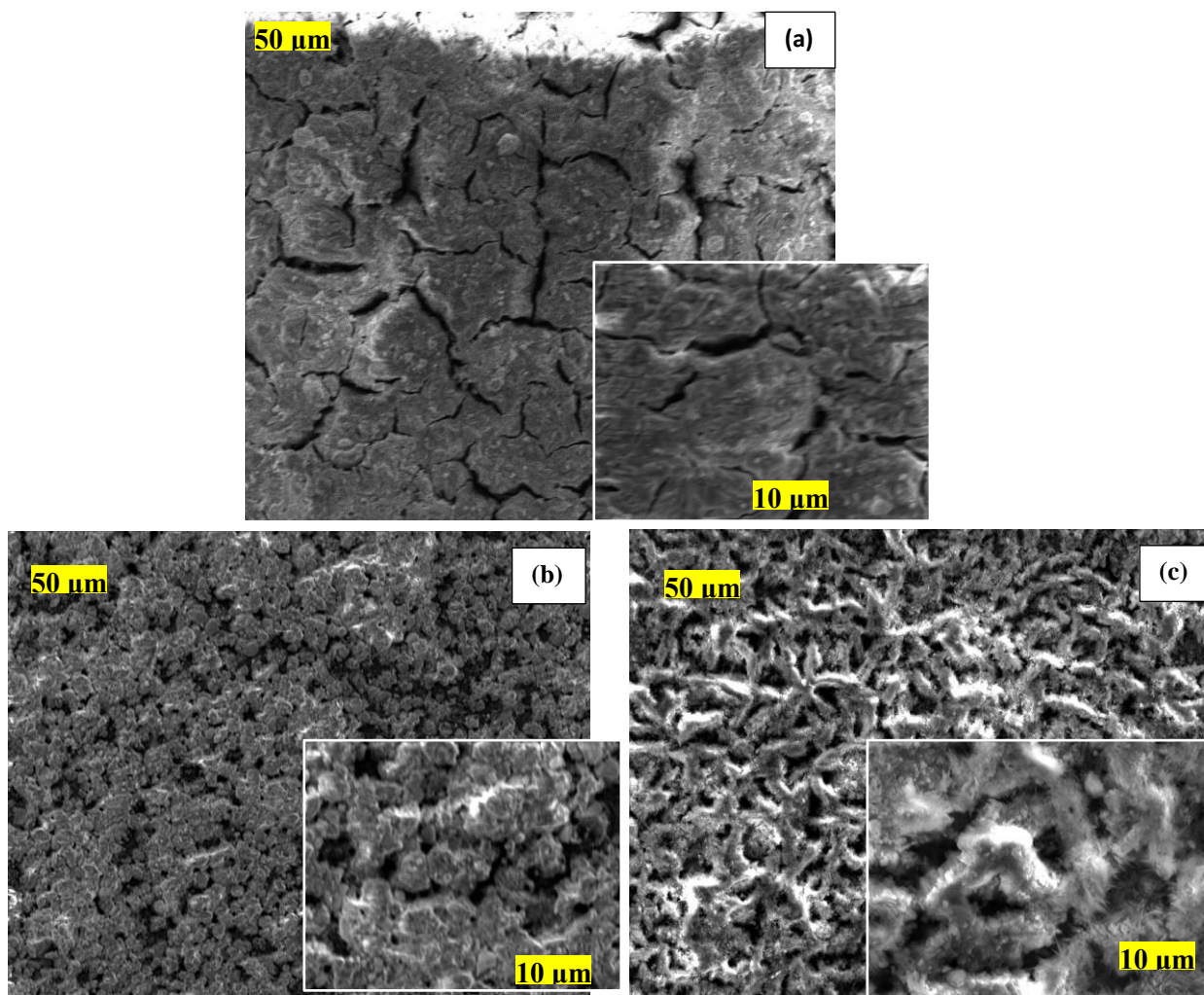


Figure III.21 : Micrographie MEB de revêtement de CeO₂ présence de (a) : Citates, (b) :H₃BO₃ et (c) : H₂O₂.

La figure (III.21) montre les caractéristiques morphologiques de tous les revêtements de CeO₂ obtenus à partir de solutions électrolytiques contenant divers additifs. Il est évident que la morphologie de chaque revêtement diffère des autres, et que tous présentent des aspects variés, La surface de la couche mince présente des caractéristiques morphologiques spécifiques en fonction du type des additifs utilisés :

a) Citrate (Na₃C₆H₈O₇) comme additif

- La couche d'oxyde de cérium obtenue présente une structure plus homogène et régulière, avec une surface relativement lisse et uniforme. Le citrate semble jouer un rôle dans le contrôle de la croissance cristalline, favorisant ainsi un dépôt plus cohérent.
- Cette configuration peut être idéale pour des applications où une bonne résistance à la corrosion est requise, en raison de la nature dense et régulière de la couche.

b) Acide borique (H₃BO₃) comme additif

- La surface obtenue en présence de H₃BO₃ présente une structure granulaire et rugueuse, caractérisée par des agrégats particules sphériques. L'acide borique modifie le pH et les conditions de dépôt, favorise donc une croissance irrégulière.
- Bien que cette texture rugueuse puisse être intéressante pour certaines applications spécifiques, elle pourrait offrir une protection mécanique moins optimale contre la corrosion.

c) Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme additif :

- Le CeO₂ déposé en présence d'H₂O₂ montre une surface plus rugueuse et plus poreuse, avec une texture complexe. Le peroxyde d'hydrogène, en tant qu'agent oxydant, semble induire la formation de porosités dans le film.
- Cette structure poreuse peut être avantageuse dans des contextes où une surface réactive est souhaitée par exemple dans des applications catalytiques, mais pourrait être moins efficace pour la protection mécanique contre la corrosion en raison de sa porosité.

Les additifs utilisés influencent grandement la morphologie des couches de CeO₂ déposées par électrodéposition. Les citrates permettent une croissance contrôlée et régulière, idéale pour la protection contre la corrosion. En revanche, l'H₂O₂ et l'H₃BO₃ favorisent la formation de structures plus poreuses ou granuleuses, ce qui pourrait avoir un impact sur les

propriétés protectrices, mais qui peut être exploité dans des applications nécessitant une plus grande surface réactive ou d'autres propriétés de surface spécifiques.

❖ **EDX**

Les résultats de l'analyse EDX permettent d'identifier la composition en pourcentage massique de Zn de Ce et d'O dans les revêtements obtenus sans et avec additifs lors de l'électrodéposition d'oxyde de cérium sur le zinc. Ces résultats reflètent l'effet des différents additifs sur la formation et la composition des couches déposées :

Tableau III.10 : Analyse EDX d'échantillons élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M en présence des différents additifs.

Additifs	% en poids de Zn	% en poids de Ce	% en poids d'O
Sans additifs	15.06	54.57	30.37
+ H ₃ BO ₃	31.61	47.13	31.61
+ Citrates	1.31	79.45	19.24
+ H ₂ O ₂	50.48	27.77	21.75

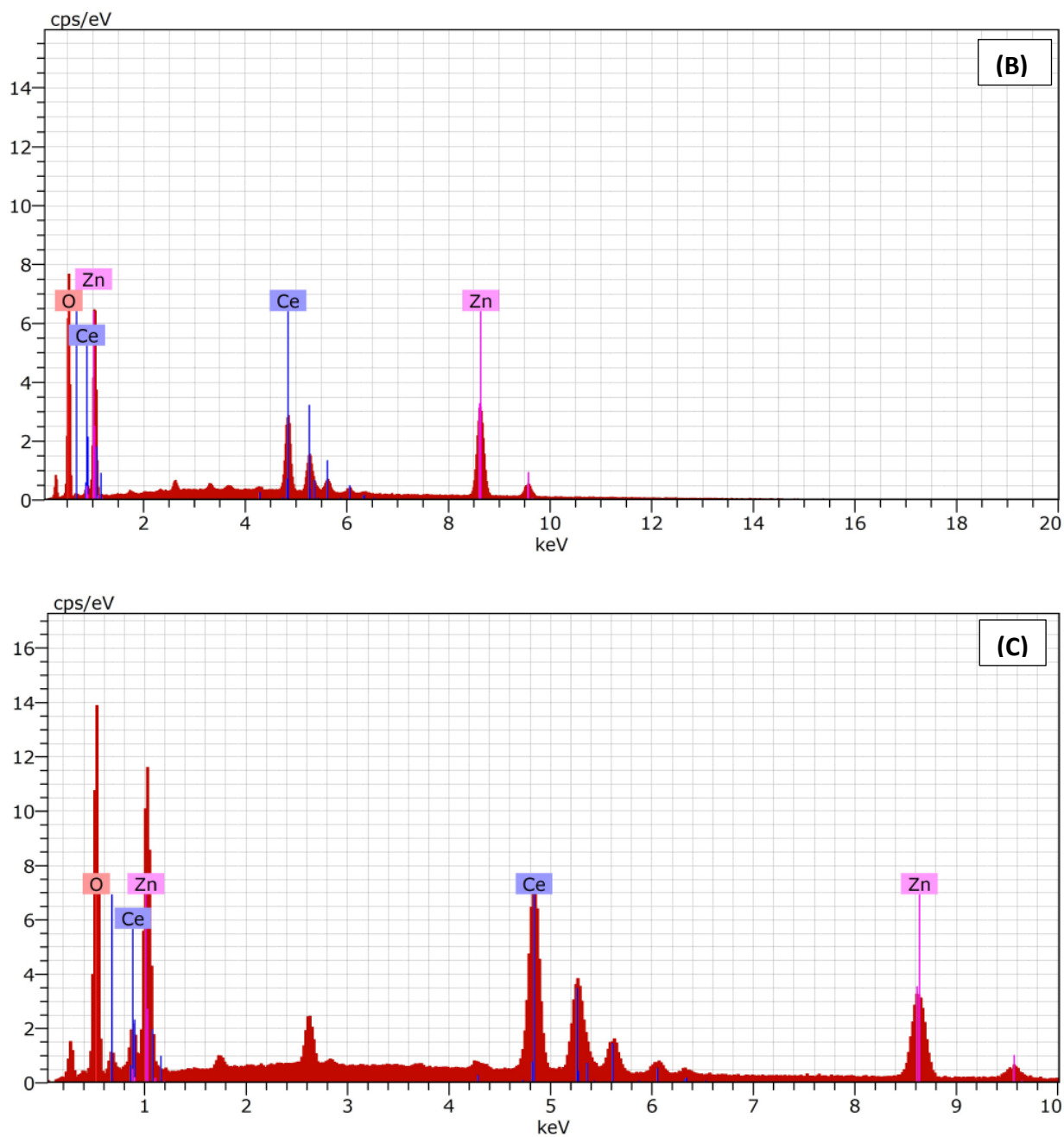


Figure III.22 : Analyse EDX d'échantillons élaborés dans une solution de Ce(III) 0,01 M en présence des additifs : (a) Citrates de sodium, (b) peroxyde d'hydrogène et (c) acide borique.

Ces résultats (**Figure III.22** et **Tableau III.10**) reflètent l'effet des différents additifs sur la formation et la composition des couches déposées :

- **Sans additifs** : Ce résultat montre que l'oxyde de cérium (CeO_2) forme le principal constituant du revêtement, avec une certaine contribution du zinc dans la couche déposée.
- **Avec citrate** : L'additif citrate favorise un dépôt très riche en cérium, limitant fortement la dissolution du zinc du substrat dans le revêtement. Cela s'explique probablement par la complexation des ions cérium par le citrate, qui favorise un dépôt plus sélectif de CeO_2 sur la surface de zinc.
- **Avec H_3BO_3** : L'acide borique semble influencer la dissolution du zinc du substrat, augmentant ainsi la proportion de Zn dans le revêtement. Cela pourrait s'expliquer par son rôle de tampon, stabilisant le pH, ce qui entraîne une réaction plus importante du zinc avec l'électrolyte.
- **Avec H_2O_2** : Le peroxyde d'hydrogène, en tant qu'agent oxydant, peut provoquer une plus grande oxydation du substrat de zinc, augmentant ainsi sa présence dans le revêtement. En parallèle, il semble inhiber la croissance de l'oxyde de cérium, d'où la teneur plus faible en Ce.

❖ **DRX**

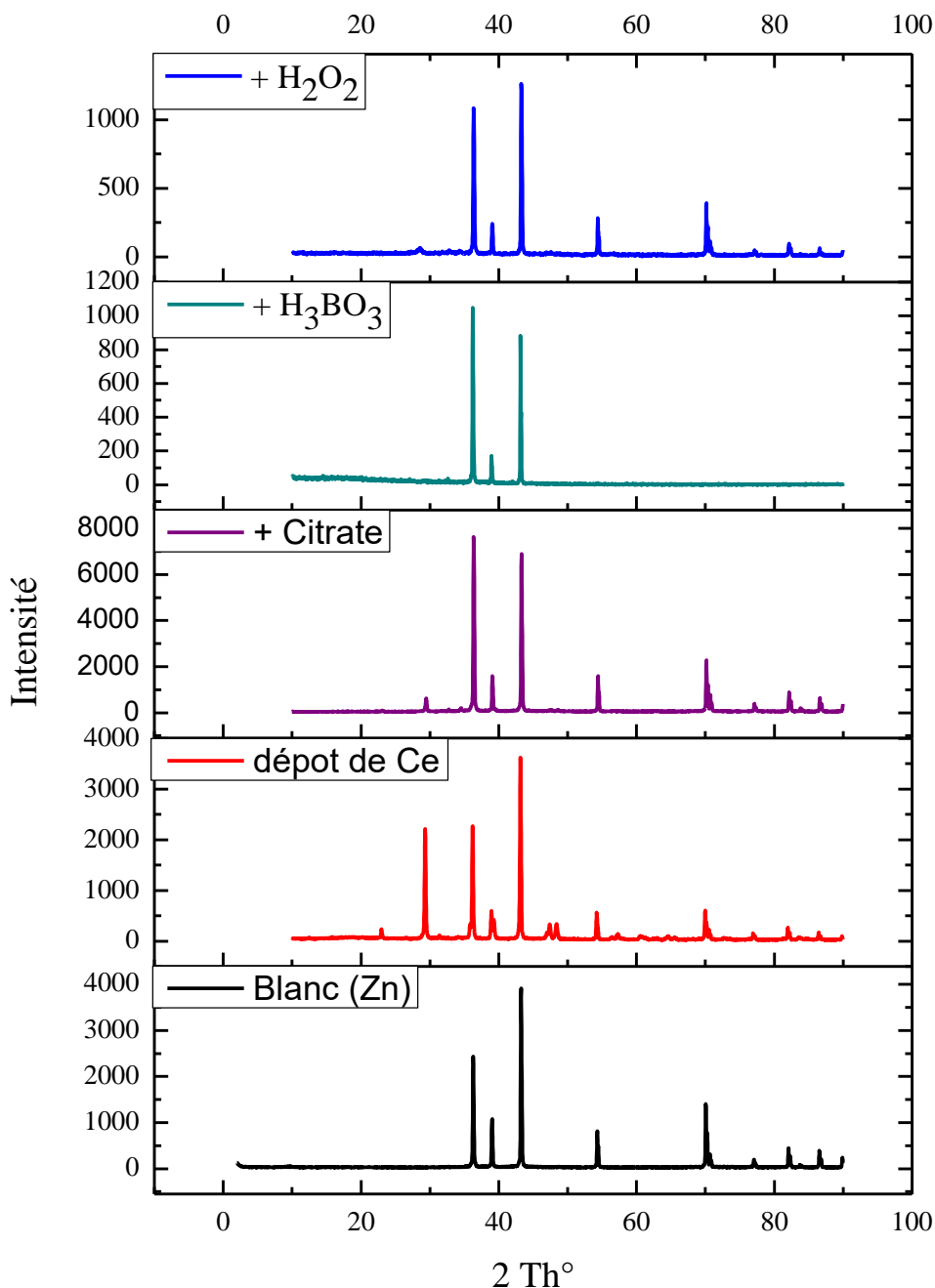


Figure III.23 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de CeO_2 électrodéposé sur des substrats de Zn à partir de bains en absence et en présence des additifs.

L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure III.23**) des dépôts obtenus à différentes additifs ajoutées. Les principaux pics dans les diffractogrammes RX du CeO_2 sont situés à $2\theta = 15,8^\circ$, $27,5^\circ$, $39,8^\circ$, et $49,1^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallins (100), (110), (201) et (211).

Le diagramme de substrat :

- montre des pics intenses clairement visibles caractéristiques du zinc.

Le diagramme de dépôt de cérium sans additifs :

- On observe des pics typiquement de CeO_2 aux angles correspondants aux plans (111), (200), (220), (311), (222) et (400), confirmant la formation de CeO_2 sur le zinc. La présence de ces pics indique que le dépôt de cérium est cristallisé.
- Les pics de zinc sont toujours visibles, mais avec une intensité plus faible que dans le cas de substrat seul, ce qui suggère un dépôt partiel recouvrant la surface du zinc.

Le diagramme de dépôt de cérium en présence de citrate :

- L'ajout de citrate semble améliorer significativement la cristallisation du dépôt de CeO_2 , comme le montre l'intensité accrue des pics aux mêmes plans (111), (200) et (220). Les pics sont plus marqués par rapport au dépôt sans additifs, ce qui suggère que le citrate favorise une croissance plus ordonnée des cristaux de CeO_2 .
- Les pics de zinc sont moins visibles, ce qui pourrait indiquer un dépôt plus uniforme et épais de cérium, réduisant ainsi la contribution du zinc.

Le diagramme de dépôt de cérium en présence d' H_3BO_3 :

- Contrairement au citrate, l'acide borique semble produire un dépôt de cérium moins cristallisé, comme le montre l'intensité plus faible des pics de CeO_2 .
- Le spectre est dominé par les pics de zinc, indiquant que H_3BO_3 pourrait inhiber la croissance cristalline de CeO_2 .

Le diagramme de dépôt de cérium en présence d' H_2O_2 :

- Le spectre montre des pics avec des intensités différentes, ce qui pourrait être dû à une cristallisation plus rapide ou à la formation de phases secondaires.
- Le H_2O_2 agit comme un oxydant puissant et pourrait favoriser une structure plus dense ou plus cristalline, impactant la position et l'intensité des pics.

D'après ces observations on peut conclure que le dépôt de CeO_2 dans le bain sans additifs présente une cristallinité modérée, tandis que l'ajout de citrate améliore nettement la cristallisation et l'épaisseur du dépôt. En revanche, l'acide H_3BO_3 pourrait inhiber la croissance cristalline de CeO_2 ou ne pas favoriser un dépôt significatif.

III.5.3. Caractérisations électrochimiques

III.5.3.1. Mesures de polarisation potentiodynamique

Des tests de corrosion ont été effectués afin de voir si la résistance à la corrosion était affectée par l'ajout des additifs lors de l'élaboration des dépôts. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées à l'aide de dépôts de CeO_2 élaborés en absence et en présence de trois additifs. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution de NaCl 3,5% (milieu corrosif) pendant 30 minutes à température ambiante.

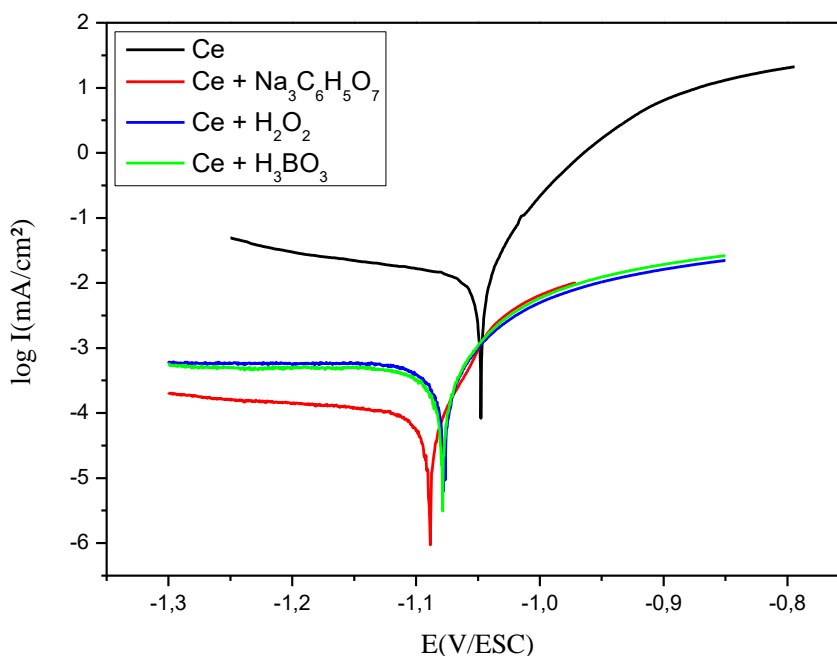


Figure III.24 : Courbes de polarisation, obtenus à température ambiante dans une solution NaCl 3,5 %, pour des dépôts préparés en présence des additifs.

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur des dépôts CeO₂ préparés en présence et en absence d'additifs.

Echantillon	E _{corr} (mV)	R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	E(%)
Blanc	- 1047,7	953,33	0,5809	/
+ citrates	- 1089,8	1764,36	0,00033	99, 94
+ H ₂ O ₂	- 1077,3	1140,80	0,03162	94,55
+ H ₃ BO ₃	- 1078,6	1145,56	0,02511	95,68

Comme illustré dans la **Figure (III.24)**, les courbes de polarisation potentiodynamique des différents revêtements, avec et sans additifs, sont présentées. Il ressort clairement que le potentiel de corrosion est décalé vers des valeurs plus anodiques pour les revêtements contenant des additifs, par rapport à celui du revêtement de cérium seul. Ce décalage anodique peut raisonnablement être attribué à la présence des additifs, qui agissent comme des inhibiteurs anodiques.

Les paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation, sont représentés dans le **Tableau III.11** où E(%) représente l'efficacité protectrice des revêtements [31].

$$E(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion correspondant aux dépôts préparés en absence et en présence des additifs, respectivement.

L'analyse du tableau montre que, par rapport au cérium seul (0,5809 μA.cm⁻²), le courant de corrosion de tous les revêtements contenant des additifs est considérablement réduit. Parmi eux, le revêtement en présence de citrate de sodium présente le courant de corrosion le plus faible (0,00033 μA.cm⁻²) et une efficacité de protection remarquable (E) de 99, 94 %. Ces résultats confirment l'excellente résistance à la corrosion du revêtement en présence de cet additif.

III.5.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le but de mieux comprendre l'effet de l'ajout des additifs sur les processus de corrosion des couches minces de CeO_2 , une étude par spectroscopie électrochimique a été effectuée sur différents dépôts élaborés en absence et en présence d'additif. La **figure (III.25)** présente les diagrammes de Nyquist de l'interface dépôt | solution, obtenus au potentiel d'abandon avec une amplitude de 10 mV dans une solution de NaCl 3,5 %. Ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive dans la région de haute fréquence (HF) et un demi-cercle dans la partie basse fréquence (BF). Ce type de diagramme indique généralement que deux phénomènes se produisent durant le processus de corrosion [32]. Le premier se manifeste par l'apparition de la boucle capacitive qui traduit la présence du phénomène de transfert de charge et sa localisation dans les hautes fréquences indique que c'est un processus rapide. Tandis que le deuxième phénomène révélé par l'apparition d'un demi-cercle dans la zone de basses fréquences représente le processus de diffusion qui est considéré comme un processus lent. On observe de plus que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, rappelons-le, la résistance de transfert de charge (R_{ct}), est plus important dans le cas des dépôts préparés en présence de citrate ou de l'acide borique qu'en absence d'additifs. Cette dernière observation montre bien que l'ajout des additifs dans les bains de déposition a permis d'améliorer la résistance des dépôts de CeO_2 à la corrosion. Ces résultats sont validés par la modélisation du processus de corrosion à l'aide d'un circuit électrique équivalent.

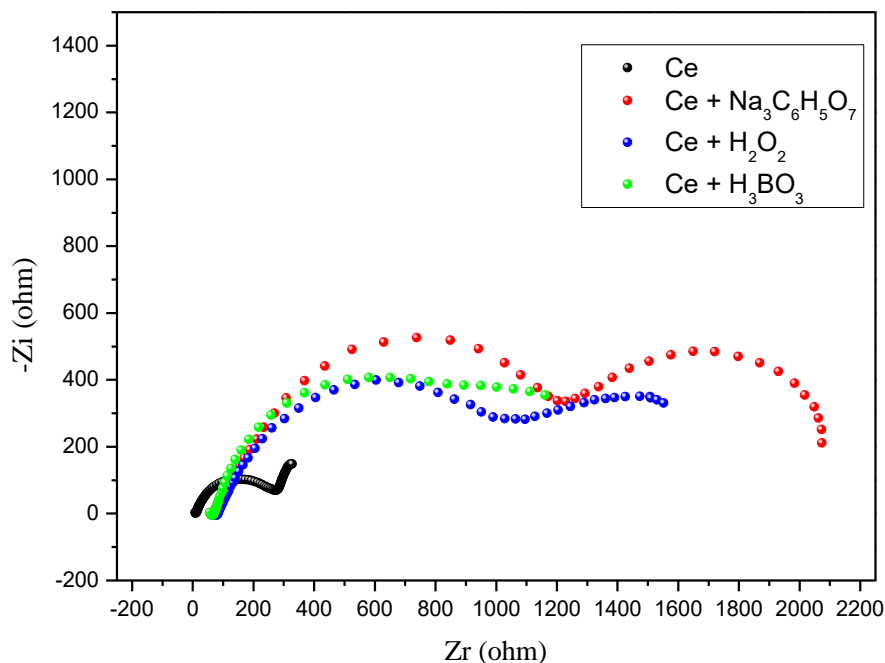


Figure III.25 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à température ambiante dans une solution de NaCl 3,5 %, pour des dépôts préparés en absence et en présence de différents additifs.

Tableau III.12 : Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur des dépôts CeO₂ préparés en présence et en absence d'additifs.

Température (°C)	R _s (Ω.cm ²)	CPE _f .10 ⁻⁶ (Ω ¹ .cm ² .s ⁿ)	n ₁	R _f (Ω.cm ²)	CPE _{dl} .10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ .cm ² .s ⁿ)	n ₂	R _{tc} (Ω.cm ²)
Sans additifs	11,905	194	0,765	346,6	0,104	0,874	407,12
Citrate	6,743	0,362	0,749	1143,19	0,03607	0,743	1209,90
H ₃ BO ₃	7,613	1,1364	0,840	1106,52	0,07815	0,717	1121,87
H ₂ O ₂	7,726	0,889	0,617	1107,11	0,07294	0,824	1140,96

Il est clair, à partir des valeurs du **tableau (III.12)**, que l'ajout de de citrate dans les solutions de déposition conduit à l'augmentation des valeurs de R_f et R_{tc} et la diminution de CPE_f et CPE_{tc}.

D'après ces résultats on observe que :

- ❖ La résistance de solution (R_s) est plus faible en présence des additifs, ce qui suggère une meilleure conductivité de l'électrolyte, probablement en raison de la complexation ou de l'effet de solubilisation des ions.
- ❖ Les valeurs de CPE_C augmentent significativement avec les additifs, ce qui pourrait indiquer une augmentation de la surface effective de l'électrode, probablement due à une modification de la microstructure du dépôt.
- ❖ La résistance de film (R_f) ou résistance de dépôt est considérablement augmentée en présence des additifs, notamment avec le citrate. Cela suggère que ces additifs améliorent le film déposé.
- ❖ En présence d'additifs, la valeur de CPE_{dl} diminue, en particulier avec le citrate. Cela peut indiquer une meilleure passivation de la surface par le dépôt en présence de l'additif, réduisant la pénétration des ions corrosifs [32].
- ❖ Les valeurs de R_{ct} augmentent de manière significative avec les additifs, et surtout pour le citrate ($1209,90 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ce qui signifie que la protection contre la corrosion est nettement améliorée en présence de cet additif.

Le citrate de sodium montre les meilleurs résultats, avec une augmentation importante de R_{ct} et une réduction des capacités de double couche, ce qui indique une meilleure protection contre la corrosion. H_3BO_3 et H_2O_2 apportent également des améliorations significatives par rapport à l'absence des additifs.

Références bibliographiques :

- [1]. Youcef H. *Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué*. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle-France, Université Badji Mokhtar -Annaba, **2008**.
- [2]. Arurault L, Monsang P, Salley J, Bes R. *Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel*. *Thin Solid Films* **2004**;466:75-80.
- [3]. Aggoun K. *Renforcement de la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO₂ par dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien: Synthèse, caractérisations et tests de corrosion en eau de mer artificielle*: Université de La Rochelle; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa ; **2020**.
- [4]. Hamlaoui Y, Pedraza F, Remazeilles C, Cohendoz S, Rébéré C, Tifouti L, et al. *Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation*. *Materials chemistry and physics* **2009**;113:650-7.
- [5]. Yang L, Pang X, Fox-Rabinovich G, Veldhuis S, Zhitomirsky I. *Electrodeposition of cerium oxide films and composites*. *Surface and Coatings Technology* **2011**;206:1-7.
- [6]. Aldykiewicz A, Davenport A, Isaacs H. *Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray Absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods*. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**;143:147.
- [7]. Li FB, Thompson G. *In situ atomic force microscopy studies of the deposition of cerium oxide films on regularly corrugated surfaces*. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**;146:1809.
- [8]. Creus J, Brezault F, Rebere C, Gadouleau M. *Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate*. *Surface and Coatings Technology* **2006**;200:4636-45.
- [9]. Zu L, He J, Liu X, Zhang L, Zhou K. *Effect of pore orientation on the catalytic performance of porous NiMo electrode for hydrogen evolution in alkaline solutions*. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:4650-5.
- [10]. Therese GA, Kamath PV. *Cathodic reduction of different metal salt solutions Part I: synthesis of metal hydroxides by electrogeneration of base*. *Journal of applied electrochemistry* **1998**;28:539-43.

- [11]. Protsenko VS, Pavlenko LM, Bobrova LS, Korniy SA, Danilov FI. *Electrodeposition of coatings from urea–choline chloride-based plating baths containing Ni (II) and Ce (III) chloride salts and electrocatalytic activity of electrodeposits towards the hydrogen evolution reaction*. Journal of Solid State Electrochemistry **2023**;1-15.
- [12]. Jiang J, Shen Y, Wang Z, Tao J, Liu W, Chen H, et al. *Anti/de-icing performance of the one-step electrodeposited superhydrophobic surfaces: Role of surface polarity regulated by hydrocarbon radical length*. Chemical Engineering Journal **2022**;431:133276.
- [13]. Rouabhia F, Hamlaoui Y, Meroufel A, Pedraza F. *Corrosion properties of ceria-based coating electrodeposited from alkaline bath on electrogalvanized steel*. Journal of Applied Electrochemistry **2021**;51:567-80.
- [14]. Le Manchet S, Landoulsi J, Richard C, Verchère D. *Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium*. Surface and Coatings technology **2010**;205:475-82.
- [15]. Ranganatha S, Venkatesha T, Vathsala K. *Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings*. Surface and Coatings technology **2012**;208:64-72.
- [16]. Ahmadizadeh N, Najafisayar P. *The effects of electrodeposition parameters on the wetting behavior of ceria coatings*. Ceramics International **2020**;46:19583-92.
- [17]. Hamlaoui Y, Tifouti L, Remazeilles C, Pedraza F. *Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG*. Materials chemistry and physics **2010**;120:172-80.
- [18]. Xu Y, Gao Y, Fan M, Lu X, Chen Y, Zhao Q. *Preparation and investigation of pulse co-deposited duplex nanoparticles reinforced Ni-Mo coatings under different electrodeposition parameters*. Ceramics International **2022**;48:29629-40.
- [19]. Bourenane N, Hamlaoui Y, Remazeilles C, Pedraza F. *Effect of the pH of the electrolyte on the formation and on the corrosion properties of ceria based coating on carbon steel*. Materials and Corrosion **2019**;70:110-9.
- [20]. Dini J. *The materials science of coatings and substrates*. Metal Finishing **1998**;50:47.

- [21]. Hou P, Stringer J. *The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales*. Materials Science and Engineering: A **1995**;202:1-10.
- [22]. Bouchaud B, Balmain J, Bonnet G, Pedraza F. *pH-distribution of cerium species in aqueous systems*. Journal of Rare Earths **2012**;30:559-62.
- [23]. Jegdić B, Radojković B, Bobić B, Krmar M, Ristić SS. *Corrosion resistance of metalized layers on steel parts in ventilation mill*. Metallurgical and Materials Engineering **2018**;24:123-32.
- [24]. Dwivedi D, Lepková K, Becker T. *Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods*. RSC Adv 7: **2017**;4580–4610..
- [25]. Xu P, Jia Q. *Evaluation the mechanical and electrochemical anti-corrosion properties of polydimethylsiloxane/SiO₂ gel coated carbon steel rebar in concrete pore solution*. International Journal of Electrochemical Science **2023**;18:100043.
- [26]. Jayaraj J, Elo R, Surreddi KB, Olsson M. *Electrochemical and passivation behavior of a corrosion-resistant WC-Ni (W) cemented carbide in synthetic mine water*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials **2023**;114:106227.
- [27]. Harrington DA. *The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Electroanalytical Chemistry **2015**;737:30-6.
- [28]. Branzoi F, Băran A, Petrescu S. *Evaluation of Corrosion Protection Performance of New Polymer Composite Coatings on Carbon Steel in Acid Medium by Electrodeposition Methods*. Coatings **2021**;11:903.
- [29]. Zhong S, Xu T, Chen H, Tang D, Tan W, Weng W, et al. *Sodium citrate enhancing electrodeposition of metallic arsenic from toxic trivalent arsenic and the mechanism understanding*. Journal of Environmental Sciences **2025**;151:79-87.
- [30]. Jin X, Wang J, Wang S, Wu S, He J, Yang H, et al. *Corrosion resistance of cerium-doped Pb-Co alloy coatings in seawater*. Corrosion science **2024**;227:111777.
- [31]. Vo TH, Le TD, Pham TN, Nguyen TT, Nguyen TP, Dinh TMT. *Electrodeposition and characterization of hydroxyapatite coatings doped by Sr²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and F⁻ on 316L stainless steel*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology **2018**;9:045001.
- [32]. Malika R, Belmokre K, Houiene Z. *Effect of Chloride-Doped Polyaniline Content on the Adhesion, Barrier Property and Corrosion Behaviour of Zinc*

Phosphate Epoxy Primer in 3 wt% NaCl Solution. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry **2023**;15:214-28.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons élaboré par voie électrochimique et caractérisé de point de vue structural et physico-chimique des films à base des terres rares déposés sur des substrats métalliques. Nous avons adapté le processus d'électrodéposition car c'est une technique très commode pour la production de films et alliages métalliques. Cette technique est moins coûteuse et est facile à mettre en œuvre comparée avec les autres techniques physiques, telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique.

Les résultats de cette étude mettent en lumière plusieurs aspects fondamentaux et appliqués de l'électrodéposition cathodique d'oxyde de cérium (CeO_2) sur des substrats de zinc pour des applications de protection contre la corrosion. Les différents paramètres, notamment la densité de courant, la température de bain, le pH de l'électrolyte et l'ajout des additifs, ont significativement influencé les propriétés des revêtements déposés. Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées qui sont synthétisées ci-dessous :

L'augmentation de la densité de courant a montré une relation inverse avec le temps de formation de la double couche, confirmant que des courants plus élevés accélèrent le processus de dépôt. Des revêtements à $(-2\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$ de densité de courant ont montré une meilleure résistance à la corrosion, avec des valeurs de résistance de polarisation et des courants de corrosion indiquant une protection supérieure. La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une morphologie fine et compacte, tandis que la diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation d'une structure cubique avec une orientation préférentielle du plan CeO_2 (111).

L'étude de la température du bain a montré que des températures plus basses (20 à 30°C) favorisent la formation de revêtements plus compacts et résistants à la corrosion, tandis qu'une augmentation de la température réduit la teneur en cérium et diminue l'efficacité des propriétés protectrices. De plus, un pH optimal de 4 a permis d'obtenir un film d'oxyde de cérium de haute qualité, avec des propriétés électrochimiques favorisant une meilleure protection contre la corrosion.

Les résultats expérimentaux confirment l'influence des additifs sur la morphologie, la structure et les propriétés électrochimiques des revêtements de CeO_2 déposé. Le citrate de sodium se distingue particulièrement en favorisant une croissance contrôlée et régulière des

dépôts, améliorant la cristallinité et l'épaisseur du film, tout en offrant une protection remarquable contre la corrosion. Avec un courant de corrosion minimal ($0,00033 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) et une efficacité de protection de 99,94 %, cet additif a démontré son efficacité supérieure.

En revanche, l'acide borique (H_3BO_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) favorisent la formation de dépôts plus poreux ou granuleux, ce qui peut réduire leur efficacité protectrice mais pourrait être exploité dans des applications spécifiques nécessitant une plus grande surface réactive. Ces additifs apportent une amélioration par rapport aux dépôts sans additifs, en réduisant le courant de corrosion et en augmentant la résistance de transfert de charge (R_{ct}).

En conclusion, l'électrodéposition de CeO_2 sur zinc, optimisée par des paramètres de densité de courant, température, pH, et l'ajout d'additifs, permet de produire des revêtements efficaces pour la protection contre la corrosion. Cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour l'utilisation industrielle des revêtements à base de cérium, notamment dans des environnements corrosifs.

Perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette étude ouvrent plusieurs pistes de recherche et d'optimisation pour améliorer encore les performances des revêtements de CeO_2 sur le zinc en tant que protection anticorrosion. Bien que cette étude ait mis en évidence de différentes conditions optimales, il serait intéressant d'explorer davantage les combinaisons de ces paramètres, ainsi que les durées d'électrodéposition, pour améliorer la qualité et l'uniformité des revêtements. Des études supplémentaires pourraient des tests à long terme en conditions réelles pour évaluer la durabilité des revêtements. Les résultats montrent que les additifs influencent significativement la morphologie et les propriétés protectrices des couches de CeO_2 . Il serait pertinent de tester d'autres agents complexants ou stabilisateurs, tels que des polymères ou des composés organiques, pour améliorer la résistance à la corrosion ou donner aux revêtements des propriétés fonctionnelles supplémentaires. Des études plus poussées sur la microstructure des dépôts par des techniques avancées comme la microscopie électronique à transmission (TEM) ou l'analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) permettraient de mieux comprendre les mécanismes de formation des couches et leur interaction avec le substrat. Cela pourrait fournir des informations précieuses pour le contrôle de la cristallisation et l'adhérence. Enfin, l'exploration de matériaux composites ou

dopés à base de CeO_2 , par exemple en y intégrant d'autres oxydes métalliques (comme le TiO_2 ou de ZrO_2), pourrait offrir des perspectives intéressantes pour l'amélioration des performances globales des revêtements dans des applications plus exigeantes.

المخلص: يركّز هذا العمل على تطوير ووصف طلاءات أكسيد السيريوم (CeO_2) عن طريق الترسيب الكهربائي على معدن من الزنك بهدف تحسين مقاومتها للتآكل; تتناول هذه الدراسة تأثير عدد من العوامل التجريبية، مثل كثافة التيار الكهربائي، درجة حرارة الحمام الكهربائي، الرقم الهيدروجيني (pH) للإلكتروليت، وكذلك تأثير إضافة بعض المواد المضافة، على جودة الترسيب وخصائصه الوقائية. كشفت التحليلات الكهروكيميائية والهيكلية والبنية السطحية للطلاءات أن ظروفًا مثالية من كثافة التيار ودرجة الحرارة تشجع على تشكيل طبقات مدمجة، متجانسة وملتصقة بشكل جيد. أظهرت الاختبارات في محلول كلوريد الصوديوم (3.5% NaCl) أن هذه الطلاءات تقلل بشكل كبير من معدل التآكل، خاصة عندما تكون درجة حرارة الوسط عادية، ودرجة حموضة الوسط 4، وكثافة التيار المطبقة (-2A.dm^{-2}) وعند استخدام مواد مضافة مثل سترات الصوديوم. أكدت تحليلات XRD و EDX و SEM تكوين الفيلم CeO_2 ذات بنية بلورية مع توجه تفضيلي في المستوى (111). ساهمت المواد المضافة في تحسين مورفولوجيا الترسيبات عن طريق التأثير على التبلور وسمك الفيلم، مما أدى إلى تحسين مقاومة التآكل.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، CeO_2 ، البنية السطحية، التآكل، المواد المضافة

Résumé : Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium (CeO_2) par électrodéposition sur des substrats de zinc, dans le but d'améliorer leur résistance à la corrosion. L'étude explore les effets de divers paramètres expérimentaux, tels que la densité de courant, la température du bain, le pH de l'électrolyte, ainsi que l'ajout d'additifs, sur la qualité des dépôts et leur propriétés protectrices. Les analyses électrochimiques, structurales et morphologiques des revêtements ont révélé que des conditions optimales de densité de courant et de température favorisent la formation de couches compactes, homogènes et bien adhérentes. Les essais en solution agressive de NaCl 3,5% ont montré que ces revêtements réduisent significativement le taux de corrosion, en particulier lorsque la température de bain est normale, le pH de bain est de 4, la densité de courant appliquée est de (-2A.dm^{-2}) et que des additifs comme le citrate de sodium sont utilisés. Les DRX, EDX et de MEB ont confirmé la formation de films de CeO_2 à structure cristalline, avec une orientation préférentielle dans le plan (111). Les additifs ont permis d'ajouter la morphologie des dépôts, en influençant la cristallisation et l'épaisseur des films, améliorant ainsi la résistance à la corrosion.

Mots clés : Electrodeposition, CeO_2 , Morphologie ; Corrosion ; Additifs.

Summary : This work focuses on the development and characterization of cerium oxide (CeO_2) coatings by electrodeposition on zinc substrates, with the aim of improving their corrosion resistance. The study explores the effects of various experimental parameters, such as current density, bath temperature, electrolyte pH, and the addition of additives, on the quality of the deposits and their protective properties. Electrochemical, structural, and morphological analyses of the coatings revealed that optimal conditions of current density and temperature promote the formation of compact, homogeneous, and well-adherent layers. Tests in a 3.5% NaCl aggressive solution showed that these coatings significantly reduce the corrosion rate, particularly when the bath temperature is normal, the bath pH is 4, the applied current density is (-2A.dm^{-2}), and additives like sodium citrate are used. XRD, EDX, and SEM analyses confirmed the formation of CeO_2 films with a crystalline structure, showing preferential orientation in the (111) plane. Additives improved the morphology of the deposits by influencing crystallization and film thickness, thus enhancing corrosion resistance.

Keywords: Electrodeposition, CeO_2 , Morphology, Corrosion, Additives.