

MÉCANISME ET CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE DÉGAGEMENT
D'HYDROGÈNE SUR DES ÉLECTRODES À BASE D'ALLIAGES DE NICKEL ET
D'OXYDE DE RUTHÉNIUM

par

Danielle Miousse

thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, août 1997

III - 1082



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26391-6

“Tout vient à point à qui sait attendre!”

À mon mari, Normand

À mon fils, Jean-Christophe

À Melinda

À mes parents, Gisèle et Michel

À mon deuxième enfant qui naîtra bientôt

SOMMAIRE

L'étude de la réaction de dégagement d'hydrogène sur différentes électrodes à base de nickel et d'oxyde de ruthénium a été réalisée. Différents alliages ont été préparés afin de vérifier l'effet synergique possible des métaux entre eux et l'activité de ces alliages comparativement au nickel seul.

Le mécanisme et la cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène ont été déterminés sur des électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo préparées par vaporisation au plasma. Les constantes de vitesse pour le mécanisme Volmer-Heyrovsky ont été obtenues à l'aide des résultats des courbes de polarisation stationnaire et de la spectroscopie d'impédance dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.

La déposition d'aluminium à partir d'un bain de placage utilisant un solvant organique au lieu de l'eau a été réalisée en vue d'obtenir des électrodes de Ni-Al par interdiffusion de l'aluminium dans le support de nickel. Les courbes de polarisation stationnaire et la spectroscopie d'impédance ont été utilisées pour caractériser les électrodes obtenues dans le NaOH 1 M à 25°C en fonction du temps de chauffage des électrodes. Les constantes de vitesse du mécanisme Volmer-Heyrovsky ont été déterminées pour un temps de cuisson de 120 heures à 700°C.

Afin de vérifier l'influence de la concentration de molybdène sur l'activité face à la réaction de dégagement d'hydrogène, une gamme d'électrodes de Ni-Mo contenant entre 5 et 40% de molybdène ont été préparées par électrodéposition. Les courbes de polarisation stationnaire et la spectroscopie d'impédance ont été utilisées pour caractériser les performances des électrodes pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Les études ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 25°C et à 70°C. Les performances se sont avérées très décevantes donc l'étude de la cinétique n'a pas été réalisée.

Les oxydes de ruthénium sont connus pour être aussi actifs pour la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène que pour les réactions anodiques de dégagement de chlore ou d'oxygène. Deux types d'électrodes à base d'oxyde de ruthénium ont été préparés et comparés pour leur performance face à la réaction de dégagement d'hydrogène dans le NaOH 1 M à 25°C et à 70°C. La capacité de la double couche a été évaluée à l'aide de la spectroscopie d'impédance et de la voltampérométrie cyclique à balayage. De très grandes valeurs de capacité, soit jusqu'à 1 F cm², ont été obtenues. Les constantes de vitesse de la réaction de dégagement d'hydrogène n'ont pas pu être évaluées. La surface spécifique par B.E.T. et la distribution des pores sont aussi présentées.

Pour chaque électrode, des micrographies MEB sont présentées. Pour certaines électrodes, des micrographies montrent l'influence de la lixiviation lorsque celle-ci s'est avérée nécessaire. La composition des électrodes de Ni-Mo a été vérifiée par la fluorescence des rayons-X, par l'absorption atomique et par l'analyse élémentaire par énergie dispersive des rayons-X. La diffraction des rayons-X a été utilisée pour caractériser les électrodes de Ni-Al préparées par dépôt d'aluminium sur le nickel à partir du bain en milieu organique et vérifier la présence d'aluminium avant et après les mesures.

Les différentes publications tirées de cette thèse sont les suivantes:

- 1) "Hydrogen evolution reaction on Ni-Al-Mo and Ni-Al electrodes prepared by low pressure plasma spraying", D.Miousse and A. Lasia, J. Appl. Electrochem. **25**, 592 (1995).
- 2) "Hydrogen evolution reaction on RuO₂ electrodes in alkaline solutions", D. Miousse and A. Lasia, soumis.
- 3) "Hydrogen evolution reaction on Ni-Mo electrodes", en préparation.

Les différentes communications présentées sur cette thèse sont les suivantes:

- 1) "Mécanisme et cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène sur des électrodes de Ni-Al et Ni-Al-Mo préparées par vaporisation au plasma à faible pression ", D. Miousse, A. Lasia et V. Borck, 62^e Congrès de l'ACFAS, Montréal, Mai 1994.
- 2) "Hydrogen evolution reaction on Ni-Al and Ni-Al-Mo electrodes prepared by low pressure plasma spraying ", A. Lasia, D. Miousse et V. Borck, 186th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Miami Beach, Floride, Octobre 1994.
- 3) "Hydrogen evolution reaction on Ni-Al-Mo electrodes prepared by low pressure plasma spraying ", A. Lasia, D. Miousse et V. Borck, 3^e International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Nieuwpoort, Belgique, Mai 1995.
- 4) "Hydrogen evolution reaction on RuO₂ electrodes in alkaline solutions ", D. Miousse et A. Lasia, 189th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Los Angeles, Californie, Mai 1996.

REMERCIEMENTS

L'auteure tient à remercier grandement le professeur Andrzej Lasia pour son soutien constant durant ses années de direction. Même s'il est souvent très occupé, il sait faire preuve d'une grande disponibilité. Grâce à ses conseils et à son dévouement, il a permis à l'auteure d'acquérir une foule de connaissances qui lui seront utiles durant toute sa carrière. Une bonne rigueur scientifique et un esprit critique font partie du bagage légué par le professeur Lasia.

Merci à M. Volker Borck qui a préparé les électrodes de Ni-Al-Mo et de Ni-Al par vaporisation au plasma. Un merci spécial à monsieur Pierre Magny pour sa compétence et sa participation aux analyses de microscopie électronique à balayage et d'analyse élémentaire. Merci aussi à madame Regina Zamojska pour les analyses par fluorescence des rayons-X, les analyses de distribution des pores et de surface spécifique par B.E.T. Merci au Dr. Wojciech Chrzanowski pour les mois de bons échanges lors de son passage dans notre laboratoire et pour son soutien constant durant les années de préparation de cette thèse par le biais du courrier électronique. Merci à Janusz J. Borodzinski pour les programmes qu'il a réalisés et qui ont facilité l'analyse des données de cette thèse. Merci à Stéphane Scaglione, stagiaire de première année, qui a réalisé une bonne partie des expériences sur les électrodes de Ni-Mo sous ma supervision et dont les résultats sont présentés dans cette thèse. Merci à Yanick Grégoire et à Pierre Dabo pour leur collaboration, entre autres, aux analyses de microscopie électronique à balayage.

Sincères remerciements à mes collègues de laboratoire et à tous les gens du département qui ont su mettre de la couleur dans ces années passées à la réalisation des travaux de cette thèse. L'auteure ne peut terminer ses remerciements sans mentionner le soutien constant de Normand, Melinda et Jean-Christophe sans qui la vie ne serait pas si riche.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le support financier du fonds FCAR et du CRSNG.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
REMERCIEMENTS	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
INTRODUCTION	1
1. L'hydrogène comme combustible	1
2. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	1
3. Les électrodes à base de nickel et de molybdène	4
4. Les électrodes de type Raney.....	6
5. Les oxydes comme matériau d'électrode.....	8
6. L'électrodéposition d'aluminium	14
7. Les matériaux d'électrode utilisés pour la réaction de dégagement d'oxygène.....	16
8. But de cette recherche.....	17
CHAPITRE 1: THÉORIE.....	18
1.1 La réaction de dégagement d'hydrogène.....	18
1.2 La réaction de dégagement d'oxygène	21
1.3 Les courbes de polarisation.....	23
1.4 La spectroscopie d'impédance.....	26
1.4.1 Généralités	26
1.4.2 La spectroscopie d'impédance appliquée à la RDH.....	28
1.4.2.1 Modèle de l'EPC.....	29
1.4.2.2 Modèle poreux.....	30
1.4.2.3 Modèle à deux EPC	32

1.4.2.4	Modèle fractal	34
1.5	La voltampérométrie cyclique à balayage	35
1.6	Les techniques d'analyse de la surface	36
1.6.1	La microscopie électronique à balayage (MEB)	36
1.6.2	Les techniques impliquant des rayons-X	37
1.6.2.1	La fluorescence des rayons-X (FRX)	37
1.6.2.2	La diffraction des rayons-X (DRX)	38
1.6.2.3	L'analyse élémentaire par énergie dispersive des rayons-X (EDX ou EDS)	39
1.7	Les isothermes d'adsorption électrochimiques	41
1.8	L'analyse des pores	42
1.8.1	L'adsorption	43
1.8.2	Le temps d'adsorption	44
1.8.3	Les différents isothermes B.E.T	45
1.8.4	La distribution des pores	51
 CHAPITRE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE		 53
2.1	La préparation des électrodes	53
2.1.1	La préparation des électrodes de Ni-Al et Ni-Al-Mo	53
2.1.2	L'électrodéposition d'aluminium	54
2.1.3	Les électrodes d'oxyde de ruthénium	56
2.1.3.1	Les électrodes de RuO ₂ préparées par immersion	56
2.1.3.2	L'électrocodéposition de Ni/RuO ₂	57
2.1.4	L'électrodéposition de nickel et de molybdène	57
2.2	La caractérisation physique des électrodes	60
2.2.1	Le microscope électronique à balayage	60
2.2.2	La fluorescence des rayons-X	61
2.2.3	La distribution des pores	61

2.2.4 Le B.E.T.....	61
2.2.5 L'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons-X.....	62
2.2.6 L'absorption atomique.....	62
2.3 L'appareillage pour les mesures électrochimiques.....	62
2.3.1 La cellule.....	62
2.3.2 Les électrodes.....	63
2.3.3 Les solutions.....	63
2.3.4 La platinisation de l'électrode de Pt.....	64
2.3.5 Les appareils.....	65
2.4 Les techniques électrochimiques.....	65
2.4.1 Les courbes de polarisation.....	65
2.4.2 La spectroscopie d'impédance.....	66
2.4.3 La voltampérométrie cyclique à balayage.....	67
2.5 L'analyse des données.....	67
CHAPITRE 3: ÉLECTRODES PRÉPARÉES PAR PLASMA.....	69
3.1 Électrodes de Ni-Al-Mo.....	69
3.1.1 La microscopie électronique à balayage.....	69
3.1.2 Les courbes de polarisation.....	69
3.1.2.1 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C.....	71
3.1.2.2 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	71
3.1.3 La spectroscopie d'impédance.....	74
3.1.3.1 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C.....	74
3.1.3.2 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	80
3.2 Électrodes de Ni-Al.....	83
3.2.1 La microscopie électronique à balayage.....	85
3.2.2 Les courbes de polarisation.....	85
3.2.2.1 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C.....	85

3.2.2.2 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	88
3.2.3 La spectroscopie d'impédance.....	90
3.2.3.1 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C.....	90
3.2.3.2 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	93
3.3 Constantes de vitesse.....	97
3.3.1 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C.....	99
3.3.2 Études dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	99
3.4 Rugosité.....	101
3.5 Conclusions pour les électrodes préparées par plasma.....	103
CHAPITRE 4: ÉLECTRODES D'ALUMINIUM SUR NICKEL.....	105
4.1 Microscopie électronique à balayage.....	105
4.2 Diffraction des rayons-X.....	107
4.3 Courbes de polarisation.....	107
4.4 Spectroscopie d'impédance.....	111
CHAPITRE 5: ÉLECTRODES À BASE D'OXYDE DE RUTHÉNIUM.....	121
5.1. Microscopie électronique à balayage.....	121
5.1.1 Électrode de RuO ₂	121
5.1.2 Électrode de Ni/RuO ₂	121
5.2 B.E.T.	124
5.3 Distribution des pores.....	124
5.3.1 Électrode de RuO ₂	124
5.3.2 Électrode de Ni/RuO ₂	124
5.4 Courbes de polarisation cathodique.....	127
5.5 Spectroscopie d'impédance.....	131
5.6 Voltampérométrie cyclique à balayage.....	141
5.7 Réaction de dégagement d'oxygène.....	141

5.8 Conclusions pour les électrodes à base d'oxyde de ruthénium	147
CHAPITRE 6: ÉLECTRODES DE Ni-Mo.....	150
6.1 Choix des électrodes de travail selon la composition désirée	150
6.2 Composition des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition	152
6.3 Microscopie électronique à balayage.....	154
6.4 Courbes de polarisation stationnaire	154
6.5 Spectroscopie d'impédance	159
6.5.1 Études dans le NaOH 1 M à 25°C.....	159
6.5.2 Études dans le NaOH 1 M à 70°C.....	166
6.5.3 Comparaison de la capacité de la double couche en fonction de la température	171
6.6 Conclusions pour les électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition	173
CONCLUSIONS	175
RÉFÉRENCES	178
ANNEXE 1: Programme EIR9.....	204
ANNEXE 2: Programme TAF263	212
ANNEXE 3: INFL	220
ANNEXE 4: Sous-routine ACRA.....	221
ANNEXE 5: Sous-routine ACRA2.....	222
ANNEXE 6: Sous-routine PORES1	223

LISTE DES TABLEAUX

1.	Paramètres permettant d'augmenter le degré d'efficacité de l'électrolyse de l'eau ...	3
2.	Spectre d'adsorption exprimant les zones où il y a physisorption ou chimisorption..	46
3.	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.	71
4.	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.....	88
5.	Paramètres cinétiques obtenus à partir des mesures de spectroscopie d'impédance et des courbes de polarisation stationnaire pour les électrodes de Ni-Al-Mo et de Ni-Al. Les calculs sont effectués en supposant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Les constantes ont été obtenues en utilisant les paramètres du modèle à un EPC	100
6.	Rugosité de la surface obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance pour les électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo.....	102
7.	Paramètres cinétiques obtenus pour des électrodes d'Al sur Ni dans une solution de NaOH 1M à 25°C.....	109
8.	Constantes de vitesse pour la réaction de dégagement d'hydrogène obtenues pour les électrodes d'Al sur nickel chauffées durant 120 heures à 700°C dans une atmosphère d'azote. Les mesures ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 25°C	118

9. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur les électrodes de RuO₂ et de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C et à 70°C 127
10. Comparaison des capacités de la double couche obtenues selon différentes techniques pour les électrodes de RuO₂ et de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C et 70°C. 146

LISTE DES FIGURES

1.	Circuit électrique équivalent de Randles	29
2.	Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle de l'EPC	30
3.	Diagramme dans le plan complexe pour une électrode poreuse: a) forme générale, équation [1.66]; b) pores étroits, comportement d'une électrode lisse; c) pores infinis, équation [1.72].....	32
4.	Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle des deux EPC	33
5.	Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle fractal	34
6.	Les différents types d'isothermes d'adsorption de Brunauer.....	46
7.	Différents types d'hystérèses observées durant le cycle adsorption-désorption	48
8.	Isothermes d'adsorption caractéristiques montrant la déviation de la linéarité.....	50
9.	Tige et cylindre de cuivre utilisés lors de la codéposition de nickel et de particules de RuO ₂	58
10.	Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al-Mo préparée par plasma: a) avant lixiviation et b) après lixiviation. Le grossissement est de 1000X.....	70

11.	Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al-Mo à 25°C: a) dans le NaOH 1M et b) dans le KOH 25%. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (•••) et le modèle à deux EPC (—).....	72
12.	Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al-Mo à 70°C: a) dans le NaOH 1M et b) dans le KOH 25%. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (•••) et le modèle à deux EPC (—).....	73
13.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M à 25°C (a-c) et dans le KOH 25% à 25°C (d-f)	75
14.	Courbe de la dépendance du paramètre φ de l'EPC en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C	76
15.	Variation de la capacité de la double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C	77
16.	Dépendance du $\log A (=1/R_{ic})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC ou le modèle à deux EPC.....	78
17.	Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C: a) B et b) C	79

18.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M à 70°C (a-c) et dans le KOH 25% à 70°C (d-f)	80
19.	Dépendance du paramètre φ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C	81
20.	Graphique de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C	82
21.	Dépendance du $\log A (=1/R_{ct})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5.....	83
22.	Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C: a) B et b) C. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5.....	84
23.	Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al préparée par plasma: a) avant lixiviation; b) après lixiviation. Le grossissement est de 1000X	86
24.	Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al à 25°C: a) dans le NaOH 1M et b) dans le KOH 25%. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5	87
25.	Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al à 70°C: a) dans le NaOH 1M et b) dans le KOH 25%. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (—) et le modèle à deux	

EPC (••)	89
26. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M à 25°C (a-c) et dans le KOH 25% à 25°C (d-f)	91
27. Variation du paramètre φ de l'EPC pour le deuxième demi-cercle en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C	92
28. Variation de C_{dc} en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C. Les valeurs de C_{dc} sont obtenues à partir du deuxième demi-cercle	93
29. Dépendance du $\log A (=1/R_{tc})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 25°C. Les valeurs sont celles du deuxième demi-cercle et sont obtenues en utilisant le modèle à deux EPC.....	94
30. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M à 70°C (a-c) et dans le KOH 25% à 70°C (d-f)	95
31. Variation du paramètre φ de l'élément à phase constante en fonction de η pour l'électrode de Ni-Al dans les solutions de NaOH 1M et de KOH 25% à 70°C	96
32. Variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans les solutions de NaOH 1M et de KOH 25% à 70°C	96
33. Dépendance du $\log A (=1/R_{tc})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C.....	97

34.	Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1M et dans le KOH 25% à 70°C: a) B et b) C	98
35.	Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al préparée par électrodéposition d'Al sur support de Ni: a) avant lixiviation et b) après lixiviation. Le grossissement est de 2000X	106
36.	Patrons de diffraction des rayons-X obtenus pour l'électrode d'aluminium sur nickel: a) avant l'utilisation; b) après la lixiviation et les mesures électrochimiques ..	108
37.	Courbes de polarisation obtenues sur des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 48 heures; (▲) 72 heures; (■) 96 heures	109
38.	Courbes de polarisation obtenues sur des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures. Les différentes courbes montrent le manque de reproductibilité dans la préparation des électrodes. Les électrodes ont été préparées dans les mêmes conditions mais pas durant la même expérience	110
39.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 72 heures	111
40.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 96 heures	112
41.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures	113

42.	Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures	114
43.	Variation du $\log A (=1/R_{ct})$ en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.....	115
44.	Dépendance du paramètre φ de l'EPC en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.....	116
45.	Variation du paramètre T en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.....	117
46.	Variation de la capacité de double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.....	118
47.	Courbes simulées lors du calcul des constantes de vitesse pour une électrode d'aluminium chauffée durant 120 heures à 700°C dans une atmosphère d'azote: a) paramètre A et b) courbe de Tafel.....	119
48.	Micrographie d'une électrode de RuO ₂ préparée par immersion. Le grossissement est de 300X.....	122
49.	Vue en coupe d'une électrode de RuO ₂	122

50.	Micrographie d'une électrode de Ni/RuO ₂ préparée par électrocodéposition. Le grossissement est de 300 X.....	123
51.	Vue en coupe d'une électrode de Ni/RuO ₂	123
52.	Courbe du volume d'adsorption en fonction du rayon des pores pour l'électrode de RuO ₂ préparée par immersion.....	125
53.	Courbe du volume d'adsorption en fonction du rayon des pores pour l'électrode de Ni/RuO ₂ préparée par électrocodéposition.....	125
54.	Courbe du volume en fonction du rayon des pores mesuré pour l'électrode de Ni/RuO ₂ préparée par électrocodéposition	126
55.	Courbes de Tafel obtenues pour les électrodes de RuO ₂ dans le NaOH 1M: (a) à 25°C et (b) à 70°C	128
56.	Courbes de Tafel obtenues pour les électrodes de Ni/RuO ₂ dans le NaOH 1M: (a) à 25°C et (b) à 70°C	129
57.	Courbes de polarisation obtenues sur l'électrode de RuO ₂ . Les différentes courbes montrent l'effet du temps après lequel le potentiel est mesuré et du gaz circulant dans la cellule: (—) H ₂ , 5 secondes; (····) H ₂ , 30 secondes ; (•-•-) N ₂ , 5 secondes; (- - -) N ₂ , 30 secondes	130
58.	Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de RuO ₂ dans le NaOH 1M à 25°C pour différentes surtensions	132

59. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de RuO_2 dans le NaOH 1 M à 70°C pour différentes surtensions 133
60. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de Ni/RuO_2 dans le NaOH 1 M à 25°C pour différentes surtensions..... 134
61. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de Ni/RuO_2 dans le NaOH 1 M à 70°C pour différentes surtensions..... 135
62. Graphique du $\log A$ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (•••). Les valeurs de A , sont celles obtenues pour le premier demi-cercle..... 136
63. Variation du $\log A$ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (•••). Les valeurs de A sont celles obtenues pour le second demi-cercle..... 137
64. Courbes du paramètre φ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (•••). Les valeurs du paramètre φ sont celles obtenues pour le second demi-cercle qui est relié à la RDH. 138
65. Courbes du paramètre T en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (•••). Les valeurs du paramètre T sont celles obtenues pour le second demi-cercle qui est relié à la RDH 139
66. Dépendance de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour

les électrodes de RuO ₂ (■) et de Ni/RuO ₂ (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (···)	140
67. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de RuO ₂ dans le NaOH 1M à 25°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO	142
68. Courbe du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de RuO ₂ dans le NaOH 1M à 25°C extrait des voltammogrammes de la figure 67 ...	142
69. Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à différentes vitesses de balayage sur une électrode de RuO ₂ dans le NaOH 1M à 70°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO	143
70. Courbe du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de RuO ₂ dans le NaOH 1M à 70°C extrait des voltammogrammes de la figure 69 ...	143
71. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de Ni/RuO ₂ dans le NaOH 1M à 25°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO	144
72. Courbe de j_c en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de Ni/RuO ₂ dans le NaOH 1M à 25°C extrait des voltammogrammes de la figure 71	144
73. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de Ni/RuO ₂ dans le NaOH 1M à 70°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO	145

74.	Courbe de j_c en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de Ni/RuO ₂ dans le NaOH 1M à 70°C extrait des voltammogrammes de la figure 73	145
75.	Courbe de polarisation anodique obtenue pour l'électrode de RuO ₂ dans le NaOH 1 M à 70°C	146
76.	Concentration de molybdène déposé sur l'électrode en fonction de la concentration de molybdénate dans la solution de placage	153
77.	Micrographie d'une électrode de Ni-Mo contenant 40% de molybdène: a) avant (500 X) et b) après la lixiviation (1000 X) dans une solution de KOH 30% à 70°C durant 4 heures.....	155
78.	Variation de la pente de Tafel, b , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C	156
79.	Variation de la densité de courant d'échange, j_0 , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C	157
80.	Variation de la surtension à 250 mA cm ⁻² , η_{250} , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C	158

81. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 25°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -50$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,002 M; b) 0,004 M; c) 0,006 M; d) 0,008 M; e) 0,010 M et f) 0,020 M..... 160
82. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 25°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -50$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,030 M; b) 0,040 M; c) 0,050 M; d) 0,060 M; e) 0,070 M et f) 0,080 M..... 161
83. Diagrammes dans le plan complexe obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C pour une électrode de Ni-Mo préparée par électrodéposition contenant 40% de molybdène pour les surtensions suivantes: (●) $\eta = -50$ mV; (■) $\eta = -80$ mV et (▼) $\eta = -110$ mV. . 162
84. Courbe du $\log A_2 (= I/R_{tc})$ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (▼ et —) 0,002M; (● et — —) 0,006 M; (■ et - · -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et — —) 0,03 M; (○ et · · - · · -) 0,04 M; (□ et - -) 0,06 M; (◇ et ----) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode..... 162
85. Courbe du paramètre φ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration

de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et —) 0,008 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\bigcirc et · · - · -) 0,04 M; (\square et - -) 0,06 M; (\diamond et ----) 0,07 M; (\blacktriangle et ····) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode..... 163

86. Courbe du paramètre T_2 pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et —) 0,004 M; (\bullet et ····) 0,006 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\bigcirc et ··· - ··· -) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (\blacktriangle et ····) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode..... 164

87. Courbe de la capacité de la double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et —) 0,004 M; (\bullet et ····) 0,006 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\bigcirc et ··· - ··· -) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (\blacktriangle et ····) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode..... 165

88. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 70°C pour les surtensions suivantes: (\bullet) $\eta \sim -40$ mV; (\blacksquare) $\eta \sim -80$ mV et (\blacktriangledown) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,002 M; b) 0,004 M; c) 0,006 M; d) 0,008 M; e) 0,010 M et f) 0,020 M..... 167

89. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo prépa-

rées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 70°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -40$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,030 M; b) 0,040 M; c) 0,050 M; d) 0,060 M; e) 0,070 M et f) 40% de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique 168

90. Courbe du $\log A_2 (=1/R_{tc})$ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (○ et — —) 0,006 M; (▼ et —) 0,008M; (■ et - · -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et — —) 0,03 M; (○ et · · · · -) 0,04 M; (□ et - -) 0,06 M; (◇ et ----) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode 169

91. Courbe du paramètre ϕ relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (▼ et —) 0,002M; (● et — —) 0,004 M; (Δ et ····) 0,006 M; (■ et — —) 0,008 M; (■ et - - -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et — —) 0,03 M; (○ et · · · · -) 0,04 M; (□ et - -) 0,06 M; (◇ et ----) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode..... 170

92. Courbe du paramètre T relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (Δ et — —) 0,002M; (● et ····) 0,004 M; (■ et — —) 0,006 M; (◆ et — —) 0,008 M; (■ et - · -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et — —) 0,03 M; (○ et · · · · -) 0,04 M; (□ et - -) 0,05 M; (◇ et ----) 0,06 M; (▼ et —) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode 171

93. Courbe de C_{dc} en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (Δ et — —) 0,002M; (\bullet et ----) 0,004 M; (\blacksquare et — —) 0,006 M; (\blacklozenge et — —) 0,008 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et — —) 0,03 M; (\circ et · · - · · -) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (∇ et — —) 0,07 M; (\blacktriangle et ----) 0,08 M et (\bullet et — —) 40% de Mo sur l'électrode..... 172
94. Courbe de la capacité de la double couche en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C 173

INTRODUCTION

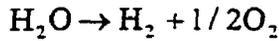
1. L'hydrogène comme combustible

Depuis le début des années 70, les gens s'entendent sur le fait que l'utilisation des sources d'énergie renouvelable devrait remplacer les combustibles actuels qui seront bientôt épuisés. L'hydrogène semble être la source et le porteur d'énergie idéal (1-3). Il est disponible en très grande quantité dans l'eau (2, 4, 5). Les produits de combustion sont non polluants car on régénère l'eau (4-9). Il amène à une meilleure utilisation des ressources ce qui signifie qu'on retire une plus grande quantité d'énergie comparativement à une même quantité des combustibles actuels (10). Il peut servir de moyen de transport et d'entreposage d'énergie (2, 4, 11).

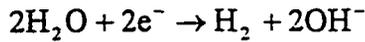
Les méthodes permettant de produire de l'hydrogène sont nombreuses. Les méthodes thermiques (7, 11-14), photochimiques (11-14), biologiques et biochimiques (13, 14) ainsi que les méthodes électrolytiques (13-16) sont utilisées pour le produire. Les ressources employées dans ces procédés sont l'eau (11-13, 15), le charbon (5, 8, 11, 13), les déchets solides (11, 13), la cellulose (13, 17) et la biomasse (13, 18).

2. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

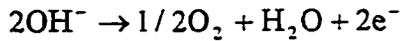
La production de l'hydrogène par électrolyse est une réaction qui se produit fréquemment dans les cellules industrielles. C'est la réaction principale lors de l'électrolyse de l'eau mais une réaction secondaire lors de la production de chlore et des procédés de l'industrie chlore-alkali (3, 16, 19-21). En milieu industriel, l'électrolyse de l'eau se fait en milieu très alcalin à des températures supérieures ou égales à 70°C (3, 13). La réaction globale acceptée lors de ce processus est la suivante (1, 3, 9):



où l'on observe la production d'hydrogène à la cathode selon:



et la production d'oxygène à l'anode selon la réaction suivante:



L'efficacité du processus d'électrolyse est déterminée par la mesure de la différence de potentiel de la cellule, ΔE , qui est exprimée de la façon suivante:

$$\Delta E = E_{r\acute{e}v} + \eta_a + \eta_c + \eta_\Omega + \eta_{c.s.}$$

où $E_{r\acute{e}v}$ est le potentiel réversible de la réaction d'électrolyse de l'eau, η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique respectivement, η_Ω est la chute ohmique entre l'anode et la cathode et $\eta_{c.s.}$ est la chute ohmique à travers les électrodes solides. Les valeurs de surtension dépendent du courant dans un rapport logarithmique. La chute ohmique varie linéairement avec le courant.

Les valeurs industrielles actuelles dépendent du type de cellule, du milieu, du type de membrane et de la température. Le potentiel de la cellule varie entre 1,7 et 2,1 V pour des courants de 1,5 à 10 kA m⁻² (3).

Pour améliorer l'efficacité de l'électrolyse, il faut minimiser tous les termes de l'équation précédente afin d'obtenir une valeur de ΔE le plus près possible du potentiel réversible, $E_{r\acute{e}v}$. Les paramètres η_a et η_c dépendent des conditions de l'électrocatalyse. La chute ohmique est plutôt un problème de cellule et peut être minimisée plus facilement. Pour réduire ΔE à un courant donné, et ainsi augmenter le degré d'efficacité énergétique, des surtensions plus faibles doivent être obtenues. Cela est possible si les électrodes sont préparées à partir de matériaux électrocatalytiques. Le tableau 1 montre les paramètres pouvant amener une meilleure efficacité de l'électrolyse (3, 22).

Une bonne électrode doit être peu coûteuse, avoir une bonne rigidité mécanique, être résistante à la corrosion, avoir une bonne stabilité à long terme même lorsque l'on inverse la polarité du système ou qu'on laisse le système en circuit ouvert, avoir une bonne conductivité électrique et thermique, être insensible aux poisons, montrer une grande surface réelle, avoir une bonne activité catalytique et être relativement facile à fabriquer (3, 23).

Tableau 1: Paramètres permettant d'augmenter le degré d'efficacité de l'électrolyse de l'eau.

A. Réduction de la chute ohmique par

- L'augmentation de la concentration de l'électrolyte
- L'augmentation de la température
- La diminution de l'épaisseur des composantes de la cellule
- La diminution de la distance entre les électrodes
- L'augmentation de la conductivité des matériaux
- La provocation, par un moyen adéquat, du départ des bulles de gaz de la surface de l'électrode
- L'amélioration des membranes séparant les compartiments de la cellule

B. Diminution des surtensions par

- L'emploi de meilleurs électrocatalyseurs
- L'augmentation de la température (activation thermique)
- L'augmentation de la pression

C. Diminution du potentiel réversible par

- L'augmentation de la température
-

3. Les électrodes à base de nickel et de molybdène

Les électrodes à base de nickel montrent des caractéristiques intéressantes pour en faire de bons matériaux à la fois comme cathode et comme anode. Le nickel combiné à différents métaux tels le molybdène (24-52), le tungstène (34, 41, 42), le vanadium (41, 42), le soufre (53-56), l'aluminium (49, 57-61), le zinc (34, 54, 56, 62-76), le fer (22, 34, 54, 68, 77-81), le cadmium (38), le cobalt (34, 78, 82-84), le chrome (34, 81) et l'étain (54, 62, 85) montrent parfois des activités très intéressantes.

Divers procédés de fabrication permettent l'augmentation de la surface réelle donc de la porosité des différents matériaux. Mentionnons, entre autres,

- a) l'électrodéposition (24-34, 37, 38, 43, 44, 47-51, 53-56, 62, 63, 68-80, 83-90),
- b) l'électrocodéposition de poudres en suspension dans une solution (45, 48, 58-60, 91),
- c) la décomposition thermique (36, 41, 42),
- d) la vaporisation au plasma ou à la flamme (35, 40, 49, 82, 92-95),
- e) le pressage à froid de poudres métalliques (39, 46, 52, 61),
- f) la liaison de poudres par un liant inorganique inerte (96-98),
- g) la déposition pulsée (99) et
- h) l'immersion ou la peinture (22, 40).

Les alliages à base de nickel et de molybdène ont reçu beaucoup d'attention depuis une quinzaine d'années. Les alliages de Ni-Mo sont employés soit seul ou avec l'ajout de différents métaux comme le V (48, 92), Al (35, 48), S (45), W (89), Cd (38, 47-49, 90), Zn (89), Re (24), Fe (36, 44, 88, 89, 92), Co (89), Cr (89, 92), Ti (92) ou Cu (89). Plusieurs auteurs se sont aussi intéressés aux alliages de Co-Mo (41, 46, 99) et de Fe-Mo (25-33, 41, 42, 100).

L'activité électrocatalytique apparente des alliages pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) dépend de leur mode de préparation. Raj et Vasu (34) rapportent une variation des effets électrocatalytiques dans l'ordre Ni-Mo > Ni-Zn > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni lorsque les alliages sont préparés par électrodéposition. La meilleure électrode de cette série, le Ni-Mo (75%Ni), présente une valeur de surtension à 300 mA cm⁻² de 200 à 185 mV lorsque la température varie de 30°C à 80°C dans le KOH 6 M. Les courbes de Tafel présentent deux pentes dont les valeurs varient très peu en fonction de la température. Une première pente d'environ 170 mV déc⁻¹ est observée pour de fortes densités de courant et une de 110 mV déc⁻¹ est obtenue à faibles densités de courant. D'autres études confirment la séquence d'activité observée par Raj et Vasu et y ajoutent des alliages. On obtient l'ordre suivant, dans le KOH 28% pour des températures de 25°C à 70°C: Ni-Zn = Ni-Co-Zn > Ni-Fe > Ni-S > Ni-Sn (54-56, 62, 63, 79, 80). Une pente de 60 mV déc⁻¹, indépendante de la température, est obtenue pour l'électrode de Ni-Zn préparée par électrodéposition et contenant 57% de Ni.

L'ajout de fer à l'alliage Ni-Mo ne modifie presque pas son activité (44, 89) mais les ajouts de Cu, Zn, W, Co et Cr pour former des alliages ternaires diminuent considérablement l'activité de l'alliage Ni-Mo (89). L'ajout de Cd à l'alliage Ni-Mo augmente considérablement son activité même avec seulement 1% de Cd dans le mélange (47, 90).

Les électrodes de Ni-Mo pressées à froid contenant 60% de Ni présentent des caractéristiques très intéressantes, soit une pente de Tafel de 50 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 58 mV dans le KOH 30% à 70°C (39). Dans le NaOH 1 M à 70°C, une électrode pressée contenant 30% de Ni donne une pente de 140 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 177 mV (52).

Une série d'alliages préparés par immersion-calcination montrent la séquence d'activité suivante: Ni-Mo > Ni-V = Co-Mo > Ni-W > Fe-Mo (41). L'électrode de Ni-Mo contenant 60% de Ni présente une valeur de η_{100} de 89 mV dans le KOH 30% à 70°C (41). Pour tous les

modes de préparation, la phase active de l'alliage Ni-Mo a été identifiée comme étant le MoNi_4 de structure en forme de tétragone (34, 39-42, 44). Les électrodes de Ni-Mo montrent une diminution de l'activité en fonction du temps qui a été attribuée à la lixiviation du molybdène durant l'électrolyse. Une perte de 80% du molybdène est rapportée après 25 heures d'électrolyse à une densité de courant cathodique de 400 mA cm^{-2} dans le KOH 10 M à 100°C (48).

4. Les électrodes de type Raney

Les alliages de Raney consistent en une combinaison d'un métal électrocatalytiquement actif tel le nickel, le cobalt ou le cuivre et d'un métal plus actif, soit l'aluminium ou le zinc. Ces derniers peuvent être facilement lixiviés dans un milieu basique (70, 101). Les alliages de Raney sont caractérisés par un grand facteur de rugosité (2800 à 4000) qui provient principalement de la lixiviation de l'aluminium (101-109).

Différentes techniques de préparation ont été étudiées. Pour la préparation d'électrodes à base de l'alliage Ni-Al, les techniques suivantes sont rapportées:

- i) électrocodéposition de poudre de nickel de Raney dans un bain de Watts (58-60, 91, 92, 103-109),
- ii) déposition par plasma (23, 49, 110-118),
- iii) roulage d'alliage de Ni-Al (23, 112, 119-121),
- iv) interdiffusion d'aluminium (57, 61),
- v) pressage de poudres (61, 122),
- vi) frittage (122, 123),
- vii) vaporisation à l'arc électrique (124) et
- viii) liaison de poudres dans une matrice de Téflon (125).

Les électrodes de Ni-Zn sont préparées par électrodéposition (34, 64-66, 69-75, 112, 119, 120, 126) ou par pressage de poudres de nickel et de zinc (67). Plusieurs chercheurs se sont aussi intéressés aux alliages de Raney modifiés ou dopés par l'ajout de un ou deux des métaux suivants: Mo, Cr, W, Fe, Cu, Ti, Zr et Ta (48, 108, 118, 127-133). L'ajout de Mo dans l'alliage de Raney augmente l'activité catalytique du nickel de Raney tant que le molybdène n'est pas dissout. Cette augmentation d'activité provient d'un effet synergique entre le Ni et le Mo (48).

Un mélange de poudres de nickel et d'aluminium pressées et chauffées à 700°C montre une grande activité (61). Une pente de 40 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 53 mV ont été observées dans le NaOH 1 M à 70°C et des valeurs de 99 mV déc⁻¹ et 137 mV sont obtenues à 25°C. Ce même mélange, sans chauffage, montre une activité beaucoup moins intéressante, soit une pente de 139 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 363 mV à 25°C. L'augmentation de l'activité sous l'effet du chauffage a été attribuée à la diffusion d'aluminium fondu dans le nickel et à la formation d'une phase de Ni₂Al₃ qui serait présente même après la lixiviation (57). Il est intéressant de noter que le mélange de poudres pressées de nickel et de zinc est moins actif que l'alliage Ni-Zn préparé par électrodéposition (65-67).

Les électrodes de nickel de Raney préparées par électrocodéposition montrent une activité catalytique importante. Dans le NaOH 1 M à 70°C, la pente de Tafel est de 60 mV déc⁻¹ et η_{250} est de 157 mV. Dans le KOH 30% à 85°C, une pente de 41 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 74 mV sont rapportées (103-109). La déposition par plasma est une méthode de préparation qui permet d'augmenter la surface et l'activité de l'alliage de Raney. Une valeur de η_{300} de 70-80 mV et une pente d'environ 100 mV déc⁻¹ ont été observées dans le NaOH 30% à 80°C (110-112). Si on ajoute du molybdène à l'alliage de Ni-Al, on augmente encore l'activité de l'électrode résultante (114-118, 127-129). Une pente de Tafel de 44 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{1000} de 70 mV sont obtenues dans le KOH 25% à 70°C (114, 115, 118). Le

roulage d'alliage de Ni-Al amène une valeur de la pente de Tafel de 133 mV déc^{-1} et une valeur de η_{250} de 66 mV dans le NaOH 30% à 80°C (112).

5. Les oxydes comme matériau d'électrode

Les oxydes de métaux sont de bons catalyseurs pour la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène et les réactions anodiques de dégagement d'oxygène et de chlore. Le problème de la faible stabilité fréquemment observée avec les oxydes en milieu basique explique la grande quantité de littérature sur le sujet et la multiplicité des techniques de préparation rapportées. Des performances intéressantes ont été rapportées pour les électrodes de nickel oxydé (95, 134-136), de TiO_2 (20, 136, 137), de IrO_2 (15, 137-146), de SnO_2 (15, 147-149), de ZrO_2 (136, 150, 151), de Co_xO_y (136, 141, 147, 152) et de RuO_2 (15, 20, 136-138, 141-173). Différents mélanges de deux ou plus de ces oxydes ont aussi montré des activités intéressantes et parfois même des effets synergiques. Parmi ces mélanges étudiés, mentionnons: $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ (143), IrO_2 et RuO_2 (145, 146), RuO_2 et TiO_2 (147), SnO_2 et Co_2O_4 (147), RuO_2 et SnO_2 (148, 149), RuO_2 et ZrO_2 (150, 151) et le mélange RuO_2 et Co_3O_4 (152). Ces oxydes ne sont toutefois pas nécessairement stoechiométriques.

Les techniques présentement utilisées pour préparer des électrodes à base d'oxydes ont été établies afin d'atteindre les objectifs suivants (20):

- i) un support peu dispendieux et hautement conducteur,
- ii) une couche de matériel actif assez mince pour réduire les coûts au minimum et ainsi réduire les risques de faible conductivité,
- iii) une technique facile et rapide de préparation et
- iv) une bonne stabilité mécanique de la couche active.

La décomposition thermique à faible température des composés appropriés répond à tous les critères pour la préparation d'une bonne électrode à base d'oxydes. La méthode de base

consiste à dissoudre le matériel de départ dans un solvant approprié. La solution obtenue est ensuite étendue sur le support puis le tout est chauffé à une température donnée. Le choix de la température dépend du matériel de départ et de la nature du support. De plus, le film d'oxyde peut montrer différentes caractéristiques selon la nature du matériel de départ. De manière générale, mentionnons que la température de chauffage doit être assez élevée pour assurer une décomposition maximale du réactif mais assez faible pour éviter un excès de frittage et la cristallisation du produit final.

La morphologie des films dépend d'un bon nombre de facteurs: de la technique utilisée pour étendre la solution sur le support, de la concentration de la solution, de l'épaisseur du film, de la température de décomposition, de la vitesse de chauffage, de l'atmosphère au-dessus de l'échantillon durant le chauffage. La solution peut être appliquée par brossage, par immersion ou par vaporisation. La nature du solvant a aussi certains effets. Les solvants non-aqueux s'étendent mieux que l'eau sur la surface et s'évapore à des températures plus faibles. Il est décrit comme une règle que la couche finale préparée de cette façon aura l'apparence d'une boue sèche. Les couches d'oxydes préparées à des températures pas trop élevées (<600°C) se comportent comme si elles étaient constituées de petits cristaux finement dispersés. Le contenu en chlore restant dans les oxydes préparés par décomposition des chlorures à faible température dépend de la température de chauffage. Il augmente lorsque la température diminue. Il dépend aussi de la durée du chauffage et de l'atmosphère durant la décomposition (20).

Notre intérêt s'est porté sur les oxydes de ruthénium. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour obtenir des électrodes de RuO₂ ayant différentes caractéristiques et des activités variées. Le ruthénium polycristallin ou électrodéposé peut être oxydé directement dans l'air à des températures assez faibles (138, 153). La déposition par vaporisation chimique de RuO₂ peut être réalisée sur différents supports (137). La précipitation chimique a été utilisée par Iwakura *et al.* (154). Un procédé de sol-gel donne aussi un matériau intéressant (170). Une

méthode fréquemment utilisée pour obtenir la poudre de RuO_2 est la décomposition thermique de RuCl_3 (155). La poudre résultante peut ensuite être déposée sur un substrat donné par immersion (156).

Plusieurs études ont été effectuées sur les électrodes à base d'oxyde de ruthénium pour leur utilisation principalement comme anode. Ces électrodes sont connues sous le nom d'anodes dimensionnelles stables dans l'industrie du dégagement de chlore (20, 141, 164). Elles sont aussi utilisées pour la réaction de dégagement d'oxygène (20, 137, 138, 142, 147, 150, 166) et comme condensateur (170).

Le RuO_2 montre une forte conductivité métallique. Des conductivités de l'ordre de 10^3 à $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ont été déterminées pour des films de RuO_2 sur des supports non-métalliques (167).

Un monocristal pur a une conductivité de 2×10^4 à $3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à la température de la pièce (20, 137). Une étude complète de l'effet de l'orientation cristalline des monocristaux sur la capacité d'adsorption de l'hydrogène a été réalisée par Hepel *et al.* (173).

Les électrodes à base d'oxyde de ruthénium montrent un très fort courant capacitif ce qui amène une grande rugosité de la surface (137, 145, 146, 150-152, 154-158, 171). Ce courant semble être une fonction de l'atmosphère présente lors du processus de chauffage durant la préparation des électrodes (158). Les valeurs de la capacité de la double couche obtenues varient de 5 mF cm^{-2} (144) à 97 mF cm^{-2} (163). La surface spécifique déterminée par B.E.T. dépend de la température de chauffage lors de la décomposition et varie de $5,64$ à $28,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour des températures comprises entre 90 et 850°C (154, 156, 171). Des valeurs aussi élevées que $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ont été obtenues pour des électrodes de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (137, 140). Il est toutefois suggéré que la surface spécifique déterminée par B.E.T. ne reflète pas la surface active électrochimiquement puisque les oxydes sont fortement hydratés en solutions aqueuses. Une surface 10 fois plus petite serait disponible pour les mesures électrochimiques (158).

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la voltampérométrie cyclique sur ces électrodes (146, 150, 155, 157, 158, 163, 171). Trois séries de pics réversibles sont visibles selon le domaine de potentiels étudiés, soient les transitions de Ru(III)→Ru(IV), Ru(IV)→Ru(VI) et Ru(VI)→Ru(VII), cette dernière étant observable seulement si le balayage est poussé vers des potentiels très positifs.

L'utilisation des électrodes de RuO₂ comme cathodes pour la réaction de dégagement d'hydrogène est plus récente mais gagne de plus en plus d'intérêt. Un des plus grands avantages de ces électrodes est le fait qu'elles soient insensibles à l'empoisonnement par les autres métaux (157). Mais les caractéristiques des électrodes résultantes sont fortement influencées par la technique de préparation. Le substrat semble aussi avoir une grande influence sur l'activité et la stabilité des électrodes. La plupart des publications présentent des résultats pour le RuO₂ préparé sur un support de titane. Le thallium (158, 160), le platine (158) et même des substrats non-métalliques (20, 167) ont également été employés.

Plusieurs études ont été effectuées dans les milieux acides sur des films minces de moins de 6 μm. Dans le HClO₄ 1 M à 25°C, une pente de Tafel de 60 mV déc⁻¹ est mentionnée (20, 146). Dans le H₂SO₄ 1 M à cette température, on rapporte deux pentes de 40 mV déc⁻¹ et 240 mV déc⁻¹ à faibles et fortes densités de courant, respectivement (144, 157). Une valeur de η₁₀₀ de 250 mV a été observée. Des valeurs de pente de 127 mV déc⁻¹ dans le HNO₃ 0,025 M et de 174 mV déc⁻¹ dans un tampon acétate sont aussi rapportées (156).

Dans les travaux réalisés en milieu basique, on remarque que les résultats dépendent de la technique de préparation des électrodes. Cornell et Simonsson (159) rapportent deux pentes de Tafel dans le NaOH 1 M à 25°C soit une de 40 mV déc⁻¹ à faibles densités de courant et une de 240 mV déc⁻¹ à plus fortes densités de courant sur un film de 1 à 3 μm d'épaisseur préparé par décomposition thermique. Des mesures de spectroscopie d'impédance et de courbes de polarisation stationnaire sur des électrodes de RuO₂ préparées par décomposition

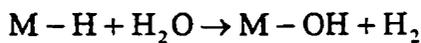
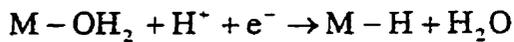
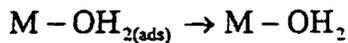
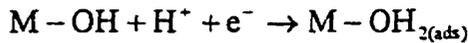
thermique d'une solution de chlorure de ruthénium chauffé à 450°C ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 20°C (163). Un film de 4,2 mg cm⁻² (~2,4 μm) a donné un facteur de rugosité de 651 par voltampérométrie cyclique à balayage. Des courbes ont été enregistrées dans la région de la double couche et la charge correspondante a été déterminée. Une augmentation de la charge de 68,77 mC cm⁻² pour une électrode fraîchement préparée à 98,37 mC cm⁻² après la RDH a été mesurée. Ce comportement a aussi été observé en solutions acides (146) et il est suggéré qu'il est causé par une augmentation de la surface active des électrodes causée par le dégagement d'hydrogène.

Le mouillage est favorisé par une grande production d'hydrogène et une plus grande surface serait disponible et active (139). Une pente de Tafel de 37 mV déc⁻¹ et un α (coefficient de transfert) de 1,57 à faibles surtensions, et une pente de 70 mV déc⁻¹ avec une valeur de α de 0,83 à forts courants ont été observées (163). La valeur de η₁₀₀ est de 115 mV. En spectroscopie d'impédance, les diagrammes dans le plan complexe montrent deux demi-cercles. La valeur moyenne de la capacité de la double couche est de 97 mF cm⁻² ce qui donne un facteur de rugosité de 683 considérant la capacité interfaciale du RuO₂ déterminée par voltampérométrie cyclique comme étant 142 μF cm⁻² (171). Le mécanisme de Volmer-Heyrovsky est suggéré comme approprié pour expliquer les résultats obtenus.

Certaines électrodes à base de ruthénium ont montré une augmentation de l'activité avec le temps (143, 157) mais ce phénomène d'activation ne cause pas de modification de l'état d'oxydation des atomes de Ru à la surface de l'électrode. Il est aussi rapporté que les électrodes d'oxyde de ruthénium perdent de l'activité lorsqu'elles sont retirées de l'électrolyte (143).

Des études de diffraction des rayons-X et de XPS suggèrent une réduction partielle ou une hydratation (138, 143, 145, 157, 160, 169, 170) mais aussi une réduction complète (172) de

l'oxyde de ruthénium. Plusieurs auteurs supportent l'hypothèse de l'hydratation et le mécanisme de dégagement d'hydrogène suivant:



où l'étape limitante est la deuxième étape qui est une désorption chimique (15, 138, 143, 145-147, 160, 169). Ce mécanisme permet d'expliquer des pentes de 40 mV déc⁻¹ et de 120 mV déc⁻¹ si on suppose un changement d'étape limitante (159). Si la troisième étape est celle qui est déterminante de la vitesse, la pente sera de 40 mV déc⁻¹. Si la première équation est limitante, la pente sera de 120 mV déc⁻¹ (15). Il est proposé qu'une pente de 240 mV déc⁻¹ s'explique par une valeur de $\alpha = \beta / 2$ dans l'expression de la pente de Tafel où β serait égal à 0,5 (159). Certains auteurs proposent plutôt le mécanisme Volmer-Heyrovsky pour expliquer le comportement des électrodes de RuO₂ (140, 144, 163).

L'électrocodéposition a été utilisée pour la préparation d'électrodes composites de nickel de Raney (174), amenant une technique intéressante pour l'obtention d'électrodes actives avec de grandes surfaces. Cette méthode a été employée par Iwakura *et al.* (162, 168, 169) pour préparer des électrodes de Ni/RuO₂. Ces électrodes électrocodéposées ont montré un facteur de rugosité de 50 et une valeur de η_{300} inférieure de 300 mV à celle du nickel poli dans le NaOH 10 M à 90°C (162). La spectroscopie d'impédance montre un seul demi-cercle dans le plan complexe. Un déplacement du potentiel vers des valeurs positives a été observé tout de suite après une période en circuit ouvert. Cette variation d'activité est accompagnée d'une grande augmentation de la capacité de la double couche. Il a été suggéré que le nickel de la matrice s'oxyderait pour former du Ni(OH)₂ et serait à l'origine de cette variation (59, 168, 169). Toutefois, des analyses par microscopie ne confirment pas cette hypothèse (169).

6. L'électrodéposition d'aluminium

Des études sur une interdiffusion d'aluminium fondu dans de la poudre de nickel ont montré une activité intéressante pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (61, 123). Il serait intéressant d'essayer d'obtenir cette interdiffusion à partir d'un dépôt d'aluminium sur un support de nickel solide. Il suffirait ensuite de fondre l'aluminium et de chauffer suffisamment longtemps et à une température assez élevée pour obtenir une interdiffusion de l'aluminium dans le nickel.

L'aluminium peut être obtenu par déposition dans des sels fondus (175, 176). Toutefois, ce type de déposition n'a pas vraiment d'intérêt dû à la complexité du procédé et à la mauvaise qualité des dépôts obtenus. Ces dépôts sous forme de poudre, cristaux, éponges ou dendrites sont non adhérents et non uniformes (177-179).

L'aluminium ne peut pas être électrodéposé en milieu aqueux ou dans tout autre solvant protique. Au potentiel où l'aluminium se dépose, il y a décomposition du solvant et beaucoup de dégagement d'hydrogène qui font que l'efficacité de courant est pratiquement nulle (177, 178, 180, 181). Des essais ont été faits afin de déposer l'aluminium en milieu aprotique polaire tel que dans l'acétonitrile, le diméthylformamide, la pyridine ou le carbonate de propylène sans résultats concluants. Puisque l'ion Al^{3+} est petit et fortement chargé, il est très fortement solvato et la réduction de l'électrolyte-support requiert moins d'énergie que la désolvatation de l'ion et l'électrodéposition du métal. C'est souvent le cas pour les molécules de solvant de la couche interne de solvation qui sont fortement polarisées par l'ion central (179).

Les recherches se sont donc tournées vers la déposition dans d'autres milieux. Les principaux solutés et solvants utilisés sont:

Solutés:

a) Halogénures d'aluminium (178, 182-201)

- b) Composés organo-aluminium (177)
- c) Hydrures ou borohydrures d'aluminium (176, 182)

Solvants:

- a) Halogénures d'éthyle avec ou sans hydrocarbures aromatiques (184-186, 191)
- b) Amines aromatiques (191, 201)
- c) Éthers (182, 190, 200)
- d) Amine ou amide avec ou sans éther (183)
- e) Hydrocarbures aromatiques (178, 182, 184, 186, 187-199, 201)

Toutefois, la plupart des solvants sont extrêmement réactifs, inflammables, extrêmement sensibles à l'humidité ou à l'oxygène, souvent toxiques et coûteux. Une solubilité limitée des composés métalliques amène aussi une faible conductivité donc un domaine de densités de courant applicable très faible. Toutefois, ce problème peut être partiellement résolu par l'ajout de sels conducteurs. La qualité du dépôt est souvent faible. Les auteurs s'entendent peu sur l'effet de la présence de l'eau dans le bain de placage (187, 188, 191, 193, 201).

Le solvant doit être suffisamment réactif chimiquement pour former, avec le soluté, un composé de coordination qui n'est pas trop stable. Parmi les solvants possibles on a les composés contenant de l'oxygène, ceux contenant de l'azote et les hydrocarbures insaturés. Les meilleurs choix semblent les éthers et les hydrocarbures aromatiques. Les autres semblent former des complexes trop stables avec le soluté (181).

Le système le plus prometteur pour la déposition semble être le bromure d'aluminium (AlBr_3) dans le mélange de solvants éthylbenzène-toluène. Le principal avantage de cet électrolyte est la simplicité de sa préparation, le faible coût des solvants qui sont de préférence de grade technique et la faible toxicité et l'inflammabilité des solvants.

Plusieurs alliages à base d'aluminium avec le Fe, le Zn, le Mn, le Cd, l'Ag, le Sn, le Ni, le Pb, le Hg ou le Cu (183, 184, 189, 190, 194, 197, 199) ont aussi été obtenus par électrodéposition en milieu organique.

Plusieurs travaux portent aussi sur l'étude des caractéristiques et du comportement des constituants du bain. Les propriétés électrochimiques, la conductivité, les phénomènes interfaciaux et les nombres de transfert (177, 202-208) ont été étudiés afin de mieux comprendre ce qui se passe lors de la déposition de l'aluminium en milieu organique. Aucune étude porte sur l'application de ces matériaux pour la réaction de dégagement d'hydrogène.

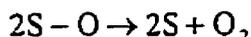
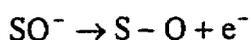
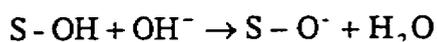
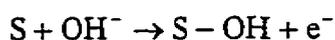
7. Les matériaux d'électrode utilisés pour la réaction de dégagement d'oxygène (RDO)

Cette section se veut un bref aperçu de ce qui est utilisé pour la réaction de dégagement de l'oxygène puisque cette thèse traite de cette réaction seulement une fois.

Le platine a reçu la plus grande attention au niveau des matériaux utilisés en dégagement d'oxygène (209-219). Dans le domaine de potentiel associé à la RDO, l'électrode de Pt est recouverte d'une couche d'oxyde et ce à tous les pH. La nature de cette couche d'oxyde dépend des conditions de préparation et du potentiel de l'électrode (220-222).

Quelques autres matériaux ont aussi été rapportés comme électrodes pour la RDO. Mentionnons entre autres l'iridium (210, 219, 223, 224), le rhodium (210, 217, 223), le nickel (217, 225, 226) et des oxydes de différents métaux tel le cobalt, le fer, le lanthane et le nickel (16, 227, 228). Les pentes de Tafel obtenues sur certains oxydes tels le IrO₂, le RuO₂ et le PdO₂ sont très faibles (40-50 mV déc⁻¹) comparativement aux valeurs très élevées observées sur le platine et les autres métaux nobles en solutions alcalines. Une différence dans l'étape déterminante semble expliquer la grande variation de la pente de Tafel.

Un des mécanismes souvent proposé pour la réaction de dégagement d'oxygène est le suivant (16, 223):



où S représente le substrat (métal ou oxyde). Ce mécanisme permet d'expliquer des pentes de 40 mV déc⁻¹ ou de 60 mV déc⁻¹ en solutions basiques.

8. Le but de cette recherche

Le but de ce travail est l'étude des propriétés catalytiques de différents matériaux d'électrode pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Différentes techniques de préparation sont utilisées afin de comparer l'activité des électrodes selon la méthode utilisée pour les obtenir.

Les matériaux étudiés sont le nickel-aluminium et le nickel-aluminium-molybdène préparés par la technique de déposition par plasma à faible pression, l'oxyde de ruthénium préparé par cycles d'immersion et de décomposition thermique l'oxyde de ruthénium électrocodéposé dans une matrice de nickel, l'aluminium déposé sur support de nickel en milieu organique et finalement l'alliage nickel-molybdène préparé à diverses concentrations par électrodéposition.

La cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène sera déterminée en utilisant la spectroscopie d'impédance et les courbes de polarisation stationnaires. La surface des matériaux sera caractérisée à l'aide de différentes techniques selon les électrodes et les besoins: la microscopie électronique à balayage, la fluorescence des rayons-X, l'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons-X, l'absorption atomique, la diffraction des rayons-X, le B.E.T. et la distribution des pores.

CHAPITRE 1

THÉORIE

1.1 La réaction de dégagement d'hydrogène

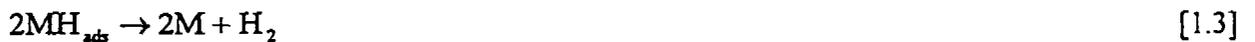
Il est bien établi que la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) en milieu alcalin implique les trois étapes suivantes (229-237): 1) l'adsorption électrochimique d'hydrogène qui est la réaction de Volmer



est suivie d'une ou des deux étapes de désorption, soit 2) la désorption électrochimique qui est la réaction de Heyrovsky



et 3) la désorption chimique qui est connue comme étant la réaction de Tafel



où M représente le métal à la surface d'une électrode et MH_{ads} représente l'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

La vitesse de la réaction de Volmer peut être représentée par la relation suivante, en supposant que l'isotherme de Langmuir s'applique:

$$v_1 = k_1^0 \alpha_{H_2O} (1 - \theta) e^{-\beta_1 f (E - E_1^0)} - k_1^0 \alpha_{OH^-} \theta e^{(1-\beta_1) f (E - E_1^0)} \quad [1.4]$$

où k_1^0 est la constante de vitesse standard, θ est la surface recouverte par l'hydrogène adsorbé, β est le coefficient de symétrie, E_1^0 est le potentiel standard, α_{H_2O} est l'activité de l'eau, α_{OH^-} est l'activité de l'ion OH et $f = F / RT$. Au potentiel d'équilibre, E_{eq} , $v_1 = 0$ ce qui conduit à

$$\alpha_{H_2O}(1-\theta_0)e^{-\beta_1 f(E_{eq}-E_1^0)} = \alpha_{OH^-}\theta_0 e^{(1-\beta_1)f(E_{eq}-E_1^0)} \quad [1.5]$$

où θ_0 est le taux de recouvrement de la surface au potentiel d'équilibre. En regroupant les termes semblables, on obtient

$$\frac{\alpha_{H_2O}(1-\theta_0)}{\alpha_{OH^-}\theta_0} = e^{f(E_{eq}-E_1^0)} \quad [1.6]$$

En incorporant l'équation [1.6] dans l'équation [1.4], on obtient

$$v_1 = k_1(1-\theta)e^{-\beta_1 f\eta} - k_{-1}\theta e^{(1-\beta_1)f\eta} \quad [1.7]$$

où $\eta = E - E_{eq}$

$$k_1 = k_1^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_1} \alpha_{OH^-}^{\beta_1} \left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0} \right)^{\beta_1} \quad [1.8]$$

et

$$k_{-1} = k_{-1}^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_1} \alpha_{OH^-}^{\beta_1} \left(\frac{1-\theta_0}{\theta_0} \right)^{1-\beta_1} \quad [1.9]$$

La vitesse de la réaction de Heyrovsky peut être écrite sous la forme

$$v_2 = k_2^0 \alpha_{H_2O} \theta e^{-\beta_2 f(E-E_2^0)} - k_{-2}^0 \alpha_{OH^-} p_{H_2} (1-\theta) e^{(1-\beta_2)f(E-E_2^0)} \quad [1.10]$$

qui, après l'application des équations similaires aux relations [1.5] et [1.6], donne

$$v_2 = k_2 \theta e^{-\beta_2 f\eta} - k_{-2} (1-\theta) e^{(1-\beta_2)f\eta} \quad [1.11]$$

où

$$k_2 = k_2^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_2} \alpha_{OH^-}^{\beta_2} p_{H_2}^{\beta_2} \left(\frac{1-\theta_0}{\theta_0} \right)^{\beta_2} \quad [1.12]$$

et

$$k_{-2} = k_{-2}^0 \alpha_{H_2O}^{1-\beta_2} \alpha_{OH^-}^{\beta_2} p_{H_2}^{\beta_2} \left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0} \right)^{1-\beta_2} \quad [1.13]$$

Pour l'équation de Tafel, l'expression de la vitesse est donnée par

$$v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1-\theta)^2 \quad [1.14]$$

où

$$k_{-3} = k_3^0 p_{H_2} \quad [1.15]$$

Seulement les étapes de Volmer (équation [1.1]) et de Heyrovsky (équation [1.2]) impliquent un transfert d'électrons, ce qui fait que le courant total est donné par la relation

$$i_f = Fr_0 = F(v_1 + v_2) \quad [1.16]$$

Dans les conditions d'état stationnaire, les vitesses d'adsorption et de désorption sont les mêmes, donc

$$r_1 = v_1 - v_2 - 2v_3 = 0 \quad [1.17]$$

Cette dernière relation amène la condition suivante:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{k_1^2 k_3}{k_{-1}^2 k_{-3}} = 1 \quad [1.18]$$

Il faut déterminer au moins quatre constantes de vitesse (k_1, k_{-1}, k_2, k_3) et deux coefficients de transfert de charge (β_1, β_2) pour résoudre la cinétique du processus.

La variation du taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé en fonction du temps est exprimée par

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{F}{\sigma_1} (v_1 - v_2 - 2v_3) \quad [1.19]$$

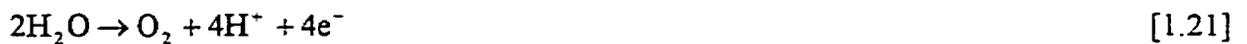
où σ_1 est la charge nécessaire pour obtenir une monocouche complète d'espèce adsorbée. Il est possible de calculer le taux de recouvrement en utilisant les constantes de vitesse dans la relation suivante:

$$\theta = \frac{\overline{k_1} + \overline{k_{-2}}}{\overline{k_1} + \overline{k_{-1}} + \overline{k_2} + \overline{k_{-2}}} \quad [1.20]$$

où $\overline{k_i} = k_i e^{-\beta_i f \eta}$ et $\overline{k_{-i}} = k_{-i} e^{(1-\beta_i) f \eta}$. Il n'est pas possible de déterminer θ directement par des méthodes électrochimiques. Les calculs du taux de recouvrement conduisent souvent à de larges erreurs (235).

1.2 La réaction de dégagement d'oxygène

La réaction globale de production d'oxygène en milieu acide est la suivante (209, 210):



et en milieu alcalin:



La réaction anodique de dégagement d'oxygène (RDO) se produit à des surtensions assez élevées et ce pour la plupart des matériaux d'électrode. Les caractéristiques suivantes s'appliquent à la RDO:

- 1) La réaction de dégagement d'oxygène peut se produire à partir de OH^- ou de H_2O .
- 2) En solution acide, la RDO se produit dans un domaine de potentiel dans lequel pratiquement aucun matériau ne résiste à la corrosion et même cette résistance est associée à une forte passivation. En milieu alcalin, la situation est un peu plus favorable surtout que la majorité des oxydes de métaux sont insolubles dans ce milieu.
- 3) L'interprétation des mécanismes est souvent très difficile dû aux changements de la surface du catalyseur. Le mécanisme de la RDO sur une surface recouverte d'oxydes est différent du point de vue mécanistique et cinétique de celui se produisant sur la surface réduite qui est accessible seulement dans la direction cathodique.
- 4) Un grand nombre de produits intermédiaires, tels le H_2O_2 ou l'espèce ionisée HO_2^- , sont possibles. Donc plusieurs mécanismes et plusieurs étapes déterminantes peuvent être proposés. Quelques-uns des produits intermédiaires peuvent être assez stables dans certains milieux pour être les produits finaux de la réaction.
- 5) La RDO est fortement affectée par les impuretés de substances oxydables tels les composés organiques, l'hydrogène et le peroxyde d'hydrogène.

Les caractéristiques spécifiques au transfert des électrons aux interfaces métal-oxyde et oxyde-électrolyte ne sont pas très bien comprises, principalement lorsque les oxydes sont partiellement hydratés et modifiés par le champ électrique. Il est très important d'un point de vue mécanistique de savoir si les atomes d'oxygène constituant la couche d'oxyde sur le métal participent à la RDO.

Les différents auteurs ne s'entendent donc pas sur le mécanisme de la RDO. Une multitude de mécanismes sont proposés en tenant compte de la présence d'oxydes à la surface, de la production d'intermédiaires tels le peroxyde ou diverses espèces radicalaires ou ioniques, de l'influence du métal, et ce pour expliquer les valeurs de la pente de Tafel obtenues.

Deux mécanismes principaux sont souvent proposés (16, 229, 231, 233, 238, 239):



où l'étape intermédiaire peut être remplacée par



où S représente le substrat qui peut être le métal ou un oxyde. Lorsque l'étape limitante est celle de l'adsorption de OH à la surface du métal, la pente de Tafel est de $2,3 \cdot 2RT/F$ (120 mV déc⁻¹) si on utilise l'isotherme de Langmuir. Si l'étape déterminante est celle de l'enlèvement d'un hydrogène (équation [1.24]), la pente est de $2,3RT/3F$ (20 mV déc⁻¹). Lorsque la désorption chimique est l'étape limitante (équation [1.25]), la pente est de $2,3RT/4F$ (15 mV déc⁻¹) à faible taux de recouvrement ($\theta \rightarrow 0$) et infinie à fort taux de recouvrement ($\theta \rightarrow 1$). Si l'étape déterminante est celle de l'équation [1.26], la pente est de $2,3RT/2F$ (30 mV déc⁻¹) lorsque $\theta \rightarrow 0$ et infinie lorsque $\theta \rightarrow 1$.

Pour la RDO sur certains oxydes de métaux, un autre mécanisme est proposé, soit (16, 209, 218, 231, 239):

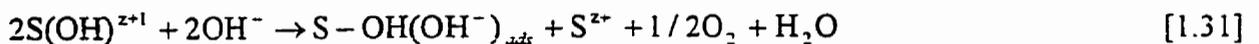


qui supporte les observations faites pour une pente de $2,3RT/F$ (60 mV déc⁻¹) à faibles densités de courant et une pente de $2,3*2RT/F$ (120 mV déc⁻¹) à plus fortes densités de courant.

Dans le cas des oxydes RuO₂, IrO₂ et PdO₂, dont la pente observée est d'environ 40-50 mV déc⁻¹, le mécanisme généralement accepté est le suivant (16, 20, 231), où S représente le métal dans l'oxyde:



suivi probablement par



qui indique un changement de S^{z+} à S^{z-1} dans l'état d'oxydation des sites catalytiques.

1.3 Les courbes de polarisation

Soit le processus général, $O + ne^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$ où

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad [1.32]$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^0)} \quad [1.33]$$

où k_f est la vitesse de la réaction directe et k_b est la vitesse de la réaction inverse. Le courant total est donné par la relation suivante:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad [1.34]$$

où n représente le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, $C_O(0,t)$ la concentration de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode au temps t et $C_R(0,t)$ la concentration de l'espèce réduite à la surface de l'électrode au temps t et A est la surface de l'électrode. En insérant les équations [1.32] et [1.33] dans l'équation de courant, on obtient la relation courant-potentiel complète:

$$i = nFAk^0 \left[C_O(0,t) e^{-\alpha n f (E - E^{\sigma'})} - C_R(0,t) e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\sigma'})} \right] \quad [1.35]$$

À l'équilibre, le courant net est nul et l'électrode se placera à un potentiel décrit par les concentrations des espèces O et R au sein de la solution (C_O^* et C_R^*) tel que prévu par l'équation de Nernst. On aura donc

$$nFAk^0 C_O(0,t) e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{\sigma'})} = nFAk^0 C_R(0,t) e^{(1-\alpha) n f (E_{eq} - E^{\sigma'})} \quad [1.36]$$

Lorsque les conditions d'équilibre s'appliquent, les concentrations de O et R au sein de la solution sont les mêmes qu'à la surface de l'électrode. Par conséquent,

$$e^{n f (E_{eq} - E^{\sigma'})} = C_O^* / C_R^* \quad [1.37]$$

qui est simplement la forme exponentielle de l'équation de Nernst.

Le courant net est nul à l'équilibre mais on peut définir comme le courant d'échange, i_0 , la composante qui est égale au courant cathodique ou au courant anodique, soit

$$i_0 = nFAk^0 C_O^* e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{\sigma'})} = nFAk^0 C_R^* e^{(1-\alpha) n f (E_{eq} - E^{\sigma'})} \quad [1.38]$$

Si on élève à la puissance $-\alpha$ les deux côtés de l'équation [1.37] et qu'on remplace dans l'équation [1.38] on obtient

$$i_0 = nFAk^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad [1.39]$$

et la densité de courant d'échange est donnée par $j_0 = i_0 / A$.

En introduisant le rapport i/i_0 , on élimine la constante de vitesse standard et le potentiel

standard qu'on remplace par la surtension, $\eta = E - E_{eq}$, qui est une mesure de la déviation du système par rapport à l'équilibre. On obtient la relation courant-surtension suivante:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right\} \quad [1.40]$$

Cette relation décrit les composantes cathodique et anodique du courant à chaque potentiel.

Si la solution est bien agitée et les courants sont maintenus si faibles ($i < 0,1 i_{limite}$) que les concentrations à la surface sont semblables à celles au sein de la solution, on peut négliger les effets du transfert de masse. On obtient alors l'équation de Butler-Volmer (240, 241):

$$i = i_0 [e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}] \quad [1.41]$$

À faible surtension, puisque $e^x \cong 1 + x$ pour des faibles valeurs de x , on obtient

$$i = i_0 (-n f \eta) \quad [1.42]$$

qui montre que le courant net est une fonction linéaire de la surtension dans un petit domaine de potentiel près de l'équilibre. La résistance de transfert de charge, R_{tc} , est définie comme

$$R_{tc} = -\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{n F i_0} \quad [1.43]$$

et permet d'évaluer la facilité d'une réaction. À forte surtension, un des deux termes du facteur exponentiel de l'équation [1.41] devient négligeable lorsque $\exp[-\alpha n f \eta] \gg \exp[(1-\alpha) n f \eta]$. Donc l'équation de Butler-Volmer devient

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta} \quad [1.44]$$

ou

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i = a + b \log i \quad [1.45]$$

qui est connu comme étant la relation de Tafel (242). Les paramètres b et j_0 ($=i_0/A$) sont utilisés pour comparer les performances électrocatalytiques des électrodes. En général, une électrode performante aura une pente faible et un j_0 élevé. Il est aussi courant de rapporter la

surtension à une densité de courant de 250 mA cm^{-2} , η_{250} , qui permet une comparaison de l'activité plus valable que celle basée sur les valeurs de la pente.

Cette forme de la relation de Tafel est valide quand la réaction inverse (processus anodique) contribue à moins de 5% du courant total, soit aux surtensions fortes où

$$\frac{e^{(1-\alpha)n_f\eta}}{e^{-\alpha n_f\eta}} = e^{n_f\eta} \leq 0,05 \quad [1.46]$$

qui implique, à 25°C , que $|\eta| > 0,077/n \text{ V}$. Lorsque la réaction inverse ne peut pas être négligée, on peut réarranger l'équation de Butler-Volmer [1.41] sous une forme qui permet de linéariser cette relation (243):

$$\log \frac{i}{1 - e^{n_f\eta}} = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad [1.47]$$

1.4 La spectroscopie d'impédance

1.4.1 Généralités

Un potentiel sinusoïdal peut être exprimé comme (244-249):

$$E = E_0 \sin \omega t \quad [1.48]$$

où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire et E_0 est l'amplitude. Ce potentiel est considéré comme un vecteur tournant de longueur E_0 et de fréquence de rotation ω . Le potentiel observé est la projection du vecteur sur un axe donné au temps t . Le courant sinusoïdal est aussi un vecteur tournant à la même fréquence que le potentiel. Ces deux vecteurs ne sont pas en phase et sont séparés par l'angle de phase, ϕ . Le courant est défini comme

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad [1.49]$$

Lorsque l'on place une résistance pure R dans un circuit alternatif, le courant et le potentiel

sont en phase et $E=IR$. En présence d'une capacité pure C , le potentiel est donné par $E = \frac{1}{C} \int Idt$ qui, après intégration, conduit à la relation suivante pour le courant

$$I = E_0 C \omega \cos(\omega t) = E_0 C \omega \sin(\omega t + \pi / 2) = \frac{E_0}{X_c} \sin(\omega t + \pi / 2) \quad [1.50]$$

où $X_c = 1 / \omega C$ est la réactance capacitive en Ω . Donc le courant montre un déphasage de $\pi/2$ ou 90° par rapport au potentiel.

Considérons maintenant une résistance R et une capacité C en série. Le potentiel appliqué sera égal à la somme des potentiels à travers chacune des composantes, soit

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_c) = IZ \quad [1.51]$$

où

$$Z = |Z|e^{j\alpha} \quad [1.52]$$

Le potentiel est donc relié au courant par le vecteur Z appelé impédance. La longueur du vecteur Z est définie comme

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_c^2} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad [1.53]$$

et l'angle de phase entre le potentiel et le courant est représenté par

$$\tan \phi = \frac{X_c}{R} = \frac{Z''}{Z'} \quad [1.54]$$

On définit les composantes du vecteur Z comme une partie réelle

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad [1.55]$$

et une partie imaginaire

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad [1.56]$$

donc

$$Z = Z' - jZ'' \quad [1.57]$$

et l'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y=1/Z$).

Le spectre d'impédance peut être représenté de diverses façons. On retrouve deux grandes classes de représentations. Le diagramme dans le plan complexe, communément appelé le diagramme de Nyquist, est une courbe de la partie imaginaire de l'impédance, Z'' , en fonction de la partie réelle de l'impédance, Z' , pour différentes fréquences. Le diagramme de Bode se retrouve sous deux formes. On porte en graphique soit l'impédance totale, $\log |Z|$, ou l'angle de déphasage, ϕ , en fonction du logarithme de la fréquence angulaire.

1.4.2 La spectroscopie d'impédance appliquée à la RDH

L'admittance faradique de la RDH peut être décrite en utilisant l'expression suivante (250):

$$Y_f = \frac{1}{Z_f} = A + \frac{B}{j\omega + C} \quad [1.58]$$

où

$$A = \frac{1}{R_{ic}} = -F \left(\frac{\partial \alpha_0}{\partial \eta} \right)_\theta \quad [1.59]$$

$$B = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \eta} \right)_\theta \left(\frac{\partial \alpha_0}{\partial \theta} \right)_\eta \quad [1.60]$$

$$C = -\frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \theta} \right)_\eta \quad [1.61]$$

$r_0 = v_1 + v_2$, r_1 est défini par l'équation [1.17], v_1 , v_2 et v_3 sont les vitesses des réactions de Volmer, de Heyrovsky et de Tafel (équations [1.1], [1.2] et [1.3], respectivement) et R_{ic} est la résistance de transfert de charge. Le circuit électrique total représentant ce modèle est montré à la figure 1. On retrouve la résistance de solution, R_s , en série avec une connexion parallèle de la capacité de la double couche, C_{dc} , et de l'impédance faradique, Z_f .

Ce modèle peut expliquer diverses courbes dans le plan complexe, soit un demi-cercle lorsque $A \gg B / (j\omega + C)$, deux demi-cercles capacitifs lorsque $B < 0$ ou un demi-cercle suivi d'une boucle inductive lorsque $B > 0$. Cependant, ce modèle fonctionne bien seulement pour les électrodes

liquides. Pour les électrodes solides, on observe souvent une déformation des diagrammes dans le plan complexe. Cet effet est dû à l'hétérogénéité de la surface. D'autres modèles ont donc été proposés afin d'expliquer le comportement de ces électrodes.

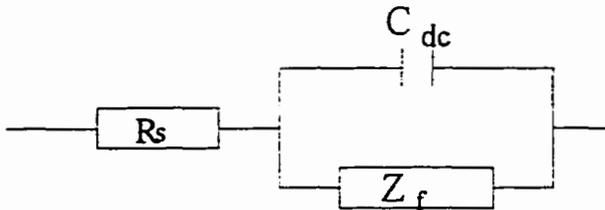


Figure 1. Circuit électrique équivalent de Randles.

1.4.2.1 Le modèle de l'EPC

Ce modèle prédit une rotation des demi-cercles dans le plan complexe. Cette rotation est d'un angle $90^\circ(1-\phi)$, où ϕ est le paramètre de rotation. Dans ce cas, le circuit électrique équivalent (figure 2) comporte un élément à phase constante (EPC) qui remplace la capacité de la double couche du circuit de Randles. L'impédance de l'EPC est donnée par (251):

$$Z_{EPC} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad [1.62]$$

où T est une constante reliée à la capacité de la double couche et possède des unités de $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$. Il a été proposé la relation suivante entre T , C_{dc} moyenne et $A(=1/R_{te})$:

$$T = C_{dc}^\phi (R_s^{-1} + A)^{1-\phi} \quad [1.63]$$

qui permet de déterminer une valeur moyenne de la capacité de la double couche.

L'impédance totale de l'électrode est donnée par la relation suivante:

$$Z_T = R_s + \frac{Z_{EPC} Z_f}{Z_{EPC} + Z_f} \quad [1.64]$$

Ce modèle fonctionne bien pour des électrodes relativement lisses. Lorsque les électrodes sont

plutôt poreuses, le modèle de l'EPC est souvent inadéquat. Mentionnons aussi que ce modèle s'applique seulement pour des valeurs de surtensions assez élevées. Lorsque la surtension est trop faible, les paramètres de l'EPC ne dépendent plus de la surtension.

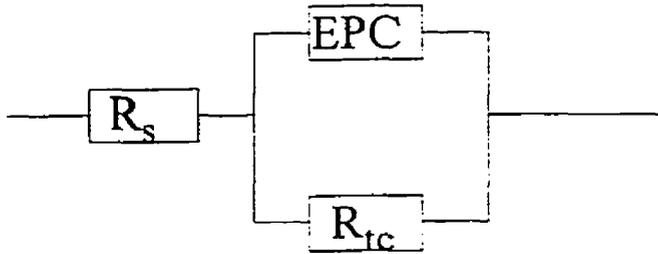


Figure 2. Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle de l'EPC.

1.4.2.2 Le modèle poreux

De Levie (252-255) a proposé un modèle de pores cylindriques profonds sur la surface de l'électrode. Son impédance est décrite par l'expression suivante:

$$Z = R_s + Z_p / n \quad [1.65]$$

où n est le nombre de pores. L'impédance d'un pore est donnée par

$$Z_p = (1/\pi r)(\rho Z_0 / 2r)^{1/2} \coth(2\rho l^2 / r Z_0)^{1/2} = (R_{\Omega,p} / \Lambda^{1/2}) \coth(\Lambda^{1/2}) \quad [1.66]$$

où

$$\Lambda = \frac{1 + A_p B_p j\omega}{A_p} \quad [1.67]$$

$A_p = aR_{tc}$, $B_p = C_{dc}/a$, $a = r/2\rho l^2$, r et l sont le rayon et la longueur du pore et ρ est la résistivité spécifique de la solution et Z_0 est l'impédance spécifique par unité d'aire de la surface plane

d'un pore cylindrique. Z_0 est représenté par une connexion parallèle de la résistance de transfert de charge, $R_{tc}=1/A$, et de la capacité de la double couche selon l'équation

$$Z_0 = R_{tc} / (1 + j\omega C_{dc}) \quad [1.68]$$

Gassa *et al.* (256) ont suggéré que Z_0 devrait plutôt être décrit par le modèle de l'EPC et serait représenté par l'équation suivante:

$$Z_0 = R_{tc} / [1 + (j\omega R_{tc} C_{dc})^\phi] \quad [1.69]$$

Il serait toutefois plus justifié d'utiliser l'équation de l'EPC (équation [1.63]) qui tient compte du modèle, tel que suggéré par Lasia (257). L'impédance d'un pore serait donc

$$Z_0 = R_{tc} / [1 + (j\omega)^\phi R_{tc} T] \quad [1.70]$$

Dans ce cas, l'équation [1.67] devient

$$\Lambda = \frac{1 + A_p B_p (j\omega)^\phi}{A_p} \quad [1.71]$$

et B_p est maintenant égal à T/a . On obtient donc une valeur moyenne de la capacité de la double couche à l'aide de l'équation [1.63].

Le modèle poreux prédit une ligne droite à hautes fréquences suivie d'un demi-cercle à plus faibles fréquences tel que montré à la figure 3a. À faibles fréquences (258), l'électrode se comporte comme une électrode lisse et la courbe obtenue est telle que prédite par le modèle de l'EPC (figure 3b). Ce comportement est observé pour les pores étroits et peu profonds où dans ce cas $\lambda \gg l$ où λ est la profondeur de pénétration du signal ac. À très hautes fréquences, les pores se comportent comme des pores de longueur semi-infinie ($\lambda \ll l$) et les équations [1.66], [1.69] et [1.70] se réduisent à

$$Z = R_s + R_{\Omega,p} \Lambda^{-1/2} = R_s + R_{\Omega,p} a^{1/2} (1 / R_{tc} + j\omega C_{dc})^{-1/2} \quad [1.72]$$

qui prédit une courbe telle que montrée à la figure 3c.

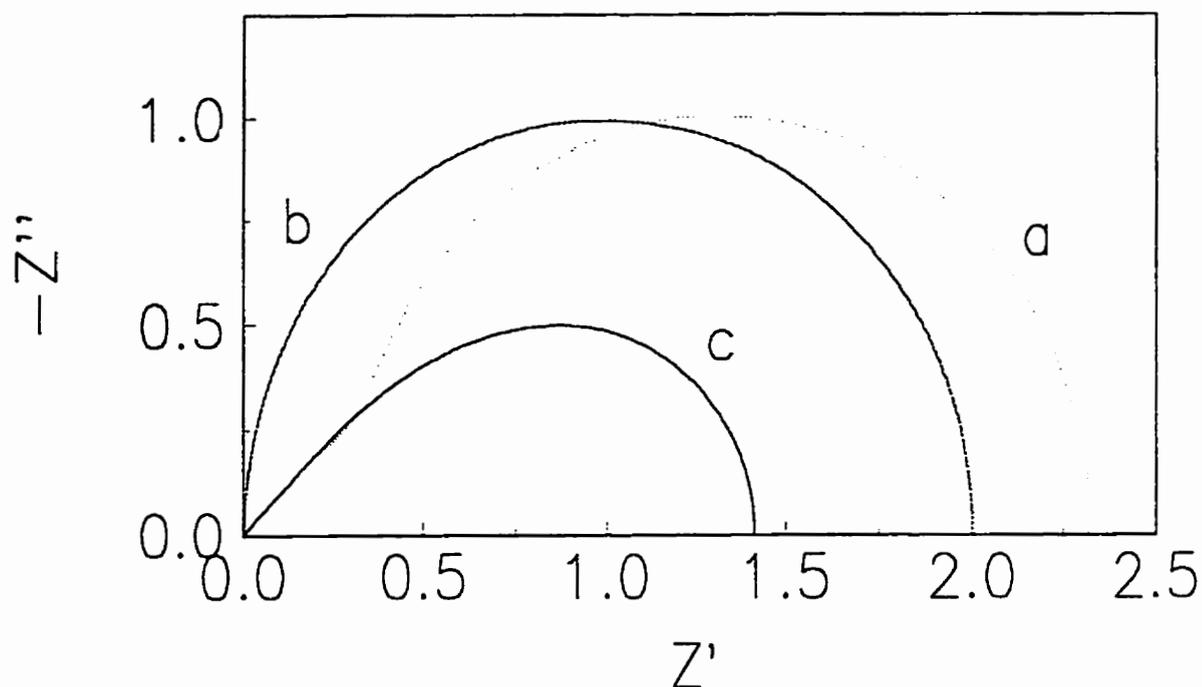


Figure 3. Diagramme dans le plan complexe pour une électrode poreuse: a) forme générale, équation [1.66]; b) pores étroits peu profonds, comportement d'une électrode lisse; c) pores infinis, équation [1.72].

1.4.2.3 Le modèle à deux EPC

Lorsque l'électrode est poreuse mais que les pores ont plutôt la forme d'une poire que d'un cylindre, le modèle poreux ne peut pas approximer les courbes expérimentales obtenues, soit la formation de deux demi-cercles dans le plan complexe. Keyser *et al.* (259) ont suggéré que la présence de pores en forme de poire pourrait expliquer la formation d'un demi-cercle à hautes fréquences au lieu d'une ligne droite tel que suggéré pour les pores cylindriques du modèle poreux.

Le modèle à deux EPC proposé par Chen et Lasia (67) permet d'expliquer le comportement de l'électrode lorsque le premier demi-cercle dans le plan complexe est indépendant de la

surtension. Ce demi-cercle est attribué à la porosité de l'électrode. Le circuit électrique équivalent (figure 4) se compose de la résistance de la solution en série avec deux EPC qui sont en parallèle avec deux résistances. Le premier des deux EPC est relié à la porosité de l'électrode (EPC_1-R_1) et le second est relié à la RDH (EPC_2-R_{tc}) comme dans le modèle de l'EPC simple.

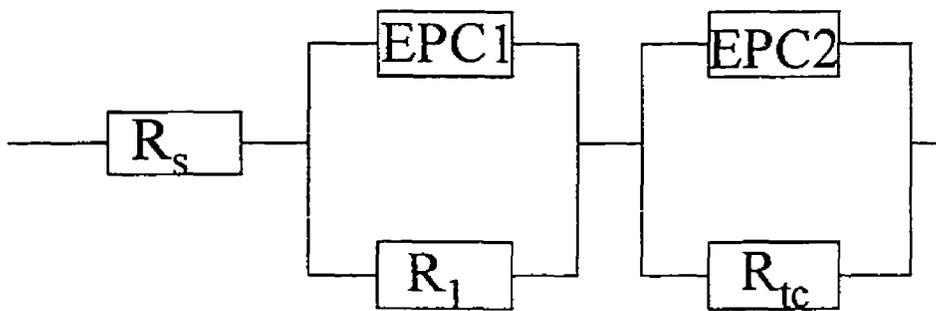


Figure 4. Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle des deux EPC.

Le modèle de l'EPC présenté précédemment dans la section 1.4.2.1 peut aussi expliquer la présence de deux demi-cercles dans le plan complexe. Toutefois, le premier demi-cercle représentant la résistance de transfert de charge et situé à hautes fréquences doit dépendre du potentiel, tel que montré dans les équations [1.58] et [1.61]. Donc, si le premier demi-cercle est fonction du potentiel, le modèle de l'EPC est plus adéquat pour faire l'approximation des courbes expérimentales. Par contre, si le premier demi-cercle est indépendant du potentiel, le modèle des deux EPC semble plus approprié pour approximer les courbes dans le plan complexe obtenues expérimentalement. Mentionnons aussi que ce modèle s'applique seulement pour des valeurs de surtensions assez élevées. Lorsque la surtension est trop faible, les paramètres de l'EPC ne dépendent plus de la surtension.

1.4.2.4 Modèle fractal

Ce modèle présenté à la figure 5 a été proposé par Nyikos et Pajkossy (260) et par de Levie (261-263). Il peut expliquer le comportement de surfaces fractales auto-similaires mais aussi de surfaces irrégulières et aléatoires sans grandes similarités.

Pour le modèle fractal, l'admittance de l'électrode est donnée par l'équation suivante:

$$Y_{ef} = 1/Z_{ef} = b(j\omega C_{dc} + A)^\phi \quad [1.73]$$

où le paramètre b dépend de la conductivité de la solution et de la géométrie de la surface de l'électrode. Ce paramètre est inaccessible par expérimentation. Le modèle fractal ne permet pas la détermination de la capacité de la double couche ni des constantes de vitesse (264).

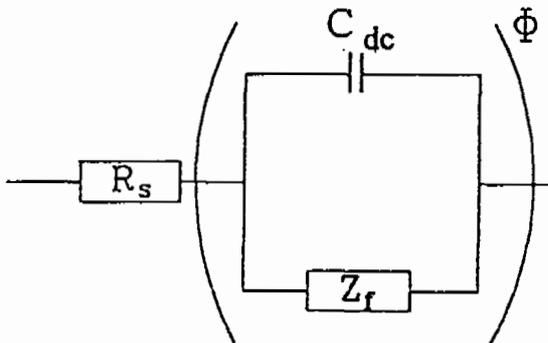


Figure 5. Circuit électrique équivalent pour la RDH: Modèle fractal.

Dans tous les cas, les paramètres déterminés expérimentalement sont multipliés par un facteur $b^{1/\phi}$. Il a aussi été observé que le comportement fractal influençait aussi les courbes de polarisation stationnaire et que les paramètres de Tafel obtenus étaient augmentés d'un facteur $1/\phi$ (265). Certains auteurs rapportent toutefois que les surfaces fractales peuvent produire le comportement de l'EPC (266-268).

1.5 La voltampérométrie cyclique à balayage

Lorsque le potentiel est balayé dans une seule direction, on appelle la technique voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel. Si la direction du balayage est inversée à un point donné, on parlera alors de voltampérométrie cyclique à balayage.

La voltampérométrie cyclique à balayage permet d'étudier les phénomènes d'oxydation et de réduction selon le sens du balayage et la zone de potentiel étudié. En présence d'un balayage de potentiel et en l'absence de réaction faradique, on observe la présence d'un courant capacitif défini selon l'équation suivante (269):

$$|i_c| = AC_{dc} \nu \quad [1.74]$$

Il est donc possible de déterminer la capacité de la double couche en mesurant le courant capacitif à différentes vitesses de balayage, ν . En traçant les valeurs de i_c en fonction de ν , on obtient une droite dont la pente est AC_{dc} .

En présence d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces en solution, on observera un ou des pics qui seront fonction de la réaction faradique. Le courant de pic, i_p en ampères, est donné par

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} \nu^{1/2} C_o^* \quad [1.75]$$

à 25°C pour A en cm^2 , D_o , la constante de diffusion de l'espèce O, en cm^2s^{-1} , C_o^* en mol cm^{-3} et ν en V s^{-1} .

Le potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, est donné par

$$E_{1/2} = E^{\circ} + (RT / nF) \ln(D_R / D_o)^{1/2} \quad [1.76]$$

Le critère décrivant un comportement nernstien peut être exprimé de deux façons, soient

$$E_p - E_{1/2} = -1,109 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad [1.77]$$

ou $|E_p - E_{p/2}| = 56,5 / n$ mV à 25°C.

Donc, pour une vague réversible, le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la vitesse de balayage et le courant de pic, de même que le courant en tout point, est proportionnel à $v^{1/2}$. Cette propriété du courant met en évidence le fait que le processus est contrôlé par la diffusion. Les paramètres d'intérêt sur ces courbes sont le rapport des courants de pic anodique et cathodique (i_{pa}/i_{pc}) et la séparation des potentiels de pic ($E_{pa}-E_{pc}$). Pour une vague nernstienne avec des produits stables, le rapport des courants de pic est égal à un et est indépendant de la vitesse de balayage, du potentiel d'inversion et des coefficients de diffusion. La séparation des potentiels de pic, ΔE_p , est légèrement fonction du potentiel d'inversion du sens de balayage (E_i) lorsque $E_i - E_p$ est faible mais est toujours très près de $2,3RT/nF$ ou $59/n$ mV à 25°C.

1.6 Les techniques d'analyse de la surface

1.6.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est largement utilisé pour examiner des surfaces (270-271). Une résolution de quelques milliers d'angströms est possible selon la nature de l'échantillon. La surface est balayée par un faisceau d'électrons et l'intensité des électrons secondaires est enregistrée. Le signal enregistré par le détecteur d'électrons secondaires peut être observé à l'aide d'un tube à rayon cathodique (écran de télévision) et la force de l'image en chaque point dépend de l'intensité de la production des électrons secondaires. La qualité de l'image repose sur une forte intensité du signal qui permettra une grande variation dans le signal donc de bons contrastes dans l'image. De plus, il faut avoir un grand nombre de lignes balayées ce qui donnera une bonne résolution de l'image. Le MEB est connu pour produire des images avec un grand domaine de contrastes ce qui permet de voir des détails dans les zones mêmes très blanches et très foncées. Les images ont aussi une grande profondeur de focalisation ce qui

donne des images nettes à différentes hauteurs de la surface. Cela permet d'obtenir des images très claires pour des surfaces très rugueuses et d'en voir la profondeur des pores.

1.6.2 Les techniques impliquant des rayons-X

La spectroscopie des rayons-X est basée sur la mesure de l'émission, de l'adsorption, de la fluorescence et de la diffraction de radiations électromagnétiques (272). De telles mesures donnent de l'information sur la composition et la structure de la matière.

Les rayons-X sont définis comme des radiations électromagnétiques de courtes longueurs d'onde produites par un ralentissement d'électrons à haute énergie ou par des transitions électroniques impliquant des électrons des orbitales internes de l'atome. Les rayons-X ont des longueurs d'onde comprises entre 10^{-5}\AA et 100\AA .

1.6.2.1 La fluorescence des rayons-X (FRX)

L'absorption de rayons-X produit des ions électroniquement excités qui retournent à leur état fondamental par des transitions qui impliquent des électrons à partir de niveaux d'énergie plus élevés. Donc, pendant l'absorption de rayons-X, un ion excité avec une coquille K vacante est produit. Après une courte période, l'ion retourne à l'état fondamental via une série de transitions électroniques caractérisées par l'émission de rayons-X (fluorescence) de longueurs d'onde identiques à celles qui résulte de l'excitation produite par bombardement d'électrons (272).

La fluorescence des rayons-X offre un nombre impressionnant d'avantages. Les spectres sont relativement simples. La méthode est non destructive. L'analyse peut être effectuée sur des échantillons de grosseurs variées, en un temps relativement court avec un minimum de

manipulations simples. On peut donc analyser une multitude d'éléments en peu de temps. La précision et l'exactitude des mesures sont aussi grandes que pour plusieurs autres techniques.

Parmi les désavantages, mentionnons la limite de détection qui est de l'ordre de quelques ppm dans le meilleur des cas mais plus généralement de l'ordre de 0,01%. La méthode est peu applicable pour les éléments plus légers que le vanadium même s'il reste possible d'analyser les éléments jusqu'à l'oxygène.

1.6.2.2 La diffraction des rayons-X (DRX)

Lorsque des rayons-X sont dispersés par un cristal ordonné, on assiste à de l'interférence constructive et destructive parmi les rayons dispersés parce que les distances entre les centres de dispersion sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la radiation. C'est ce qu'on appelle la diffraction (272).

La loi de Bragg régit les principes d'interférence et de diffraction. Lorsqu'un faisceau de rayon-X frappe la surface d'un cristal avec un angle θ , une partie est dispersée par les atomes de la couche de surface. La portion non dispersée du faisceau pénètre une seconde couche d'atomes où se produira encore la dispersion d'une partie et le reste passera à la troisième couche et ainsi de suite. L'effet cumulatif de cette dispersion à partir de centres régulièrement espacés du cristal est la diffraction du faisceau. Pour qu'il y ait diffraction, il faut que l'espace entre les couches d'atomes soit semblable à la longueur d'onde de la radiation et que les centres de dispersion soit distribués de façon régulière.

L'interférence constructive se produit lorsque le faisceau qui frappe le cristal avec un angle θ répond à la condition suivante:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [1.78]$$

et les rayons-X seront réfléchis seulement lorsque l'angle d'incidence du faisceau remplit cette condition. Dans tous les autres cas, il y a interférence destructive et aucun signal n'est perçu.

La diffraction des rayons-X permet la détermination de l'arrangement et de l'espace entre les atomes dans les matériaux cristallins. Il est possible de faire une identification qualitative des composés cristallins. Cette application provient du fait qu'un patron de diffraction est unique à une substance cristalline donnée. L'identification d'une espèce est basée sur la position des lignes et sur leur intensité relative. L'angle de diffraction 2θ est déterminé par l'espacement entre des séries de plans. Grâce à la loi de Bragg, la distance d entre les plans est calculée à partir de la longueur d'onde de la source et de l'angle mesuré. L'intensité des lignes dépend du nombre et du type de centres de réflexion qui existent dans chaque série de plans. Les spectres obtenus sont comparés à des patrons de diffraction ASTM (American Society for Testing Materials).

1.6.2.3 L'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons-X (EDX ou EDS)

Il est possible d'obtenir des analyses quantitatives en utilisant la microscopie électronique à balayage (271). Pour les métaux et les alliages, la technique ZAF est habituellement employée. Les métaux purs et les alliages de concentrations connues sont utilisés comme standards. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes pour les standards et pour les échantillons inconnus. La précision des analyses dépend des standards utilisés et des conditions d'opération, entre autres, le courant de sonde, la tension d'opération, le choix de la raie.

En 1951, Castaing (273) a introduit une méthode pour obtenir une analyse quantitative à l'échelle du micron pour un échantillon solide. Le nombre moyen d'ionisations, n , d'un élément i générées dans l'échantillon par un faisceau primaire d'électrons incident d'énergie E_0 est

$$n = \left(\frac{N_0 \rho C_i}{A_i} \right) \int_{E_0}^{E_c} \frac{Q}{-dE/dX} dE \quad [1.79]$$

où dE/dX est la variation moyenne d'énergie d'un électron qui parcourt une distance dX dans l'échantillon, N_0 est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du métal, A_i est la masse atomique de i , C_i est la concentration de l'élément i , E_c est l'énergie critique d'excitation de la raie caractéristique qui nous intéresse (K, L ou M de l'élément i) et Q est la coupe transversale d'ionisation définie comme la probabilité par unité de longueur qu'un électron d'une énergie donnée cause l'ionisation d'un électron d'une coquille particulière d'un atome de l'échantillon.

Le nombre moyen de rayons-X de l'élément i générés par électron incident, I , est proportionnel à n et à un facteur R qui permet de tenir compte des effets des électrons rétrodiffusés. Le facteur R est égal au rapport de l'intensité des rayons-X générés sur l'intensité qui aurait été générée si tous les électrons incidents étaient restés dans l'échantillon. En pratique, I est difficile à mesurer. Il est toutefois possible de mesurer le rapport $I_i / I_{(i)}$ où I_i et $I_{(i)}$ sont les intensités mesurées pour l'échantillon et le standard, respectivement. Si le standard est l'élément i pur, alors

$$C_i = I_i / I_{(i)} \quad [1.80]$$

La technique ZAF est une méthode de correction pour les effets suivants:

- 1) les différences entre l'échantillon et le standard pour réfléchir et retarder l'électron. L'effet est appelé l'effet du numéro atomique et est exprimé par le facteur Z
- 2) l'adsorption des rayons-X dans l'échantillon exprimée par le facteur d'adsorption A et
- 3) les effets de la fluorescence exprimés par le facteur de correction de fluorescence F .

L'ensemble de ces trois facteurs forme la correction ZAF. L'équation [1.80] sera donc modifiée en y ajoutant ce facteur de correction selon

$$C_i = (ZAF)_i k_i \quad [1.81]$$

où k_i est le rapport des intensités $I_i / I_{(i)}$.

1.7 Les isothermes d'adsorption électrochimiques

La relation entre la quantité de substance i adsorbée sur l'électrode par unité de surface, Γ_i , son activité dans la solution, a_i^b , et l'état électrique du système, E ou q^M , à une température donnée, est décrite par l'isotherme d'adsorption (269). Il est obtenu à partir des conditions d'égalité des potentiels électrochimiques des espèces i adsorbées et en solution à l'équilibre $\bar{\mu}_i^A = \bar{\mu}_i^b$ où les exposants A et b se rapportent à l'espèce i adsorbée et en solution, respectivement. Donc

$$\bar{\mu}_i^{0,A} + RT \ln a_i^A = \bar{\mu}_i^{0,b} + RT \ln a_i^b \quad [1.82]$$

où les termes $\bar{\mu}_i^0$ représentent les potentiels électrochimiques standards. L'énergie libre standard électrochimique d'adsorption, $\overline{\Delta G}^0$, est définie comme suit:

$$\overline{\Delta G}^0 = \bar{\mu}_i^{0,A} - \bar{\mu}_i^{0,b} \quad [1.83]$$

Donc

$$a_i^A = a_i^b e^{-\overline{\Delta G}_i^0/RT} = \beta_i a_i^b \quad [1.84]$$

$$\text{où } \beta_i = e^{-\overline{\Delta G}_i^0/RT} \quad [1.85]$$

L'équation précédente est une forme générale d'un isotherme d'adsorption où a_i^A est exprimé en fonction de a_i^b et β_i . Différents isothermes spécifiques résultent de différentes hypothèses ou modèles pour les relations entre a_i^A et Γ_i . Le plus fréquent isotherme rencontré est l'isotherme de Langmuir qui implique les hypothèses suivantes (274):

- a) pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode,
- b) pas d'hétérogénéité de surface et
- c) à fortes concentrations dans la solution, recouvrement jusqu'à saturation de l'électrode par l'adsorbat d'une quantité Γ_s .

Donc

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^b = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad [1.86]$$

si on représente l'isotherme en fonction du taux de recouvrement de la surface, $\theta = \Gamma_i / \Gamma_s$. L'isotherme de Langmuir peut être écrit en termes de concentration des espèces i en solution en incluant les coefficients d'activité dans le terme β . On obtient

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_s \beta_i C_i}{1 + \beta_i C_i} \quad [1.87]$$

On suppose que les interactions entre les espèces adsorbées compliquent le problème en faisant de l'énergie d'adsorption une fonction du taux de recouvrement. Les isothermes qui incluent cette possibilité sont l'isotherme de Temkin (275)

$$\Gamma_i = \frac{RT}{2g} \ln(\beta_i a_i^b) \quad [1.88]$$

qui est valide pour $0,2 < \theta < 0,8$ et l'isotherme de Frumkin (276)

$$\beta_i a_i^b = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} \exp \frac{2g\Gamma_i}{RT} \quad [1.89]$$

Le paramètre g exprime la manière par laquelle l'augmentation du recouvrement modifie l'énergie d'adsorption des espèces i . Si g est positif, les interactions entre les espèces i à la surface sont répulsives et si g est négatif, les interactions sont attractives. Si g tend vers zéro, l'isotherme de Frumkin s'approche de l'isotherme de Langmuir.

1.8 L'analyse de la porosité

Une des caractéristiques nécessaires pour une bonne activité catalytique d'un matériau d'électrode est une grande porosité. Il est donc important de caractériser cette porosité et de la quantifier en déterminant la surface spécifique du matériau afin de mieux comprendre et de mieux expliquer les résultats obtenus à l'aide des techniques électrochimiques.

Les pores sont caractérisés entre autres par leurs grosseurs. Les macropores ont un rayon

supérieur à 500 Å. Les pores dont le rayon n'excède pas 20 Å sont appelés micropores. Les mésopores sont les pores de grosseur intermédiaire. L'adsorption d'azote à 77 K permet d'évaluer la porosité de la plupart des matériaux solides.

L'aire de surface et la porosité de l'adsorbant peuvent être déterminés par l'acquisition d'un isotherme d'adsorption. Lorsqu'une quantité d'adsorbat sur une surface est mesurée sur un grand domaine de pressions relatives à température constante, on obtient un isotherme d'adsorption.

1.8.1 L'adsorption

Lorsque des molécules se retrouvent retenues à l'interface entre deux états de la matière on parle d'adsorption ou d'espèce adsorbée. Ce phénomène d'adsorption peut être décrit de façon simple par une équation de la forme $n=f(P,T)$ où n représente le nombre de moles adsorbées par gramme de support (270).

Tous les gaz tendent à s'adsorber sur la surface d'un solide lorsqu'ils sont maintenus sous leur température critique. Cette adsorption est due aux forces de van der Waals et est appelée physisorption ou adsorption physique. Cette adsorption peut modifier la structure de la surface de solides comme la glace, la paraffine et les polymères mais pas celle des surfaces à hautes énergies ou des solides réfractaires (la plupart des métaux, des oxydes de métaux et du charbon). L'équilibre de la physisorption est atteint très rapidement sauf lorsque la physisorption est limitée par le transfert de masse. La physisorption est aussi réversible, l'adsorbat pouvant être enlevé simplement en abaissant la pression. Lors de cette désorption, on observe parfois un phénomène d'hystérèse principalement en présence de solides poreux.

Lorsque l'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie de liaison chimique, on parle alors de chimisorption ou d'adsorption chimique. La chimisorption va modifier la surface des

solides par réaction chimique dans le cas des solides moléculaires ou par restructuration pour les réfractaires. La chimisorption peut être rapide ou lente et peut se produire au-dessus ou au-dessous de la température critique de l'espèce adsorbée. On la distingue de la physisorption par sa spécificité chimique et par sa plus grande énergie d'adsorption. Les gaz chimisorbés peuvent être très difficile à désorber et cette désorption peut amener des modifications chimiques de l'adsorbant et/ou de l'adsorbat. La chimisorption est limitée à une monocouche contrairement à la physisorption qui peut même se produire sur une espèce chimisorbée.

1.8.2 Le temps d'adsorption

De Boer (277) suggéra une discussion des phénomènes d'adsorption sur la base des temps d'adsorption. Considérons une molécule dans la phase gazeuse qui approche de la surface d'un solide. S'il n'y a aucune force d'attraction entre la molécule et le solide, le temps de résidence de la molécule près de la surface du solide sera de l'ordre du temps de vibration moléculaire soit d'environ 10^{-13} seconde et son coefficient d'accommodation serait de zéro. Cela signifie que la molécule conserve son énergie originale. Une molécule chaude qui frappe une surface froide devrait rebondir avec son énergie initiale et sa réflexion de la surface serait spéculaire. La définition du coefficient d'accommodation donnée par Knudsen (278) est la suivante:

$$\alpha = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} \quad [1.90]$$

où T_1 , T_2 et T_3 sont les températures des molécules de gaz avant qu'elles touchent la surface, de la surface et des molécules qui quittent la surface, respectivement.

Si des forces d'attraction sont présentes, le temps moyen de résidence d'une molécule à la surface est de

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad [1.91]$$

où τ_0 est 10^{-12} à 10^{-13} seconde et Q est l'énergie d'interaction c'est-à-dire l'énergie d'adsorption. Si τ est plus grand que plusieurs périodes de vibration, il devient raisonnable de considérer qu'il y a adsorption; un équilibre thermique entre les molécules et la surface se prépare et lors de la désorption la molécule quitte la surface dans une direction qui ne dépend pas de celle d'arrivée. On parle alors de coefficient d'adsorption égal à un.

La concentration de surface est donnée par $\Gamma = Z\tau$ où Z est exprimé en moles de collisions par centimètre carré par seconde et Γ est en moles par centimètre carré. L'hypothèse que le coefficient de condensation est de un, ce qui veut dire que toutes les molécules qui touchent la surface y adhèrent, est faite. Le tableau 2 montre une idée des valeurs de Q , τ et Γ pour les différents types d'adsorption. Ces valeurs de $\Gamma > 1$ n'ont pas de sens et viennent de l'hypothèse voulant que toutes les molécules qui touchent la surface y restent. Plus on approche d'une monocouche, plus les molécules auront tendance à rebondir de la surface. On aura donc recours, entre autres, à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

1.8.3 Les différents isothermes B.E.T.

Les isothermes d'adsorption des gaz sur les solides n'ont absolument pas tous la forme du type Langmuir. Brunauer (279) considéra qu'il existe cinq formes principales d'isothermes d'adsorption qui sont montrées à la figure 6.

Le type I est le type Langmuir qui est principalement caractérisé par sa montée monotone vers une valeur limite d'adsorption qu'on assume correspondre à une monocouche complète. Le type II est très couramment rencontré et correspond à une adsorption physique et à la formation de multicouches. Le point marqué B correspond à une monocouche. Le type III est assez rare et semble être caractérisé par une chaleur d'adsorption égale ou inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Les types IV et V sont considérés comme reflétant le

Tableau 2: Spectre d'adsorption exprimant les zones où il y a physisorption ou chimisorption.

Q (kcal mol ⁻¹)	τ , 25°C (sec)	Γ , net (mol cm ⁻²)	Commentaires
0,1	10 ⁻¹³	0	Pas d'adsorption, réflexion spéculaire et coefficient d'adsorption nul
1,5	10 ⁻¹²	0	Adsorption physique, coefficient d'adsorption égal à un
3,5	4×10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	
9	4×10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	
20	100	>>1	Chimisorption
40	10 ¹⁷	>>>>1	

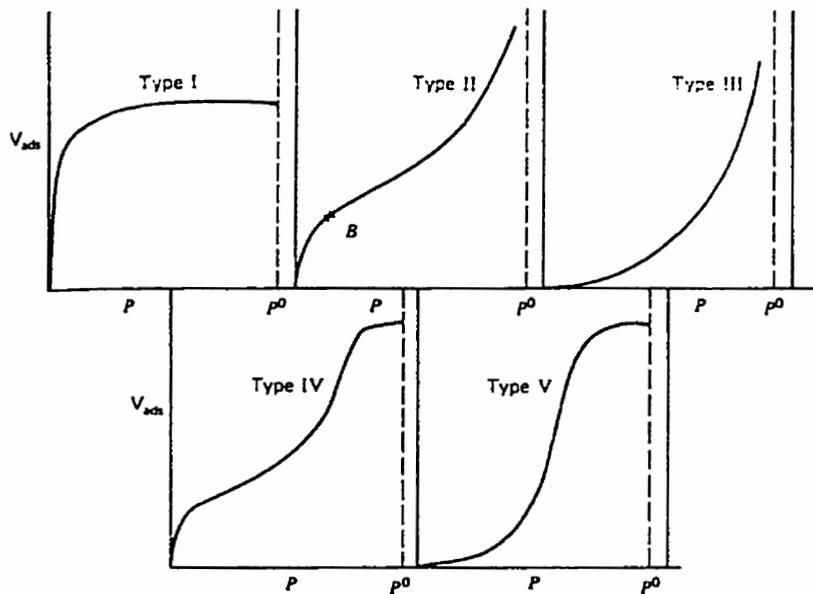


Figure 6. Les différents types d'isothermes d'adsorption de Brunauer.

phénomène de condensation capillaire. Les courbes montent très rapidement avant que la pression de saturation soit atteinte et montrent souvent des hystérèses (270).

Ces observations sont assez générales et certains commentaires supplémentaires sont nécessaires. Le plateau du type I n'a jamais été observé jusqu'à des pressions approchant P^0 et ce type d'isotherme est observé principalement en présence de chimisorption à des pressions assez loin de P^0 . Les types II et III approchent P^0 asymptotiquement. Expérimentalement, on observe ce comportement pour des poudres. Les types IV et V se retrouvent pour des solides poreux.

Lors de la désorption, il est très fréquent d'observer des hystérèses qui sont associés à différentes formes de pores (figure 7). L'hystérèse de type A est attribuée aux pores cylindriques. Le type B est associé à des pores en fentes. Le type C est produit par des pores de forme conique ouverts aux deux extrémités. Le type D provient des pores à col étroit. Le type E est attribué aux pores en forme de bouteille. De manière générale, toutes les boucles d'hystérèse se referment avant que soit atteinte la pression relative de 0,3 qui détermine la zone où l'équation de Brunauer, Emmett et Teller est applicable.

Brunauer, Emmett et Teller (280) ont montré comment appliquer l'approche de Langmuir à l'adsorption de multicouches. L'hypothèse de base est que l'équation de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. On ajoute le fait que l'énergie d'adsorption Q peut avoir une valeur différente pour la première couche mais égale à Q_v , la chaleur de condensation de l'adsorbat liquide, pour toutes les autres couches. De plus, on suppose que la condensation et l'évaporation se produisent seulement sur une surface vierge.

Supposons qu'une surface puisse comporter une ou des portions vierge, S_0 , et être aussi recouverte par une, S_1 , deux, S_2 , ou des couches, S_n . À l'équilibre, pour la surface vierge S_0 ,

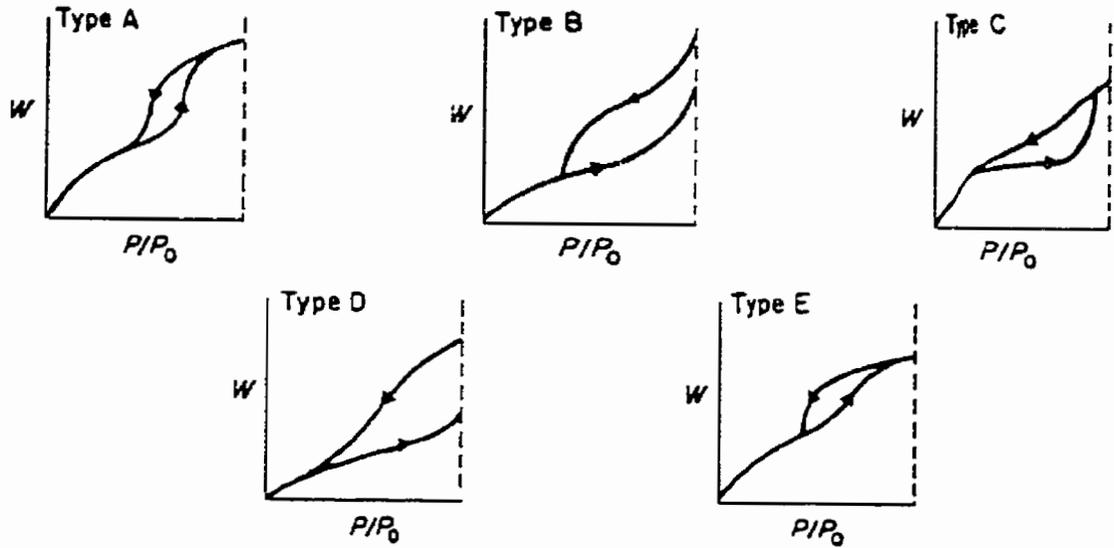


Figure 7: Différents types d'hystérèses observées durant le cycle adsorption-désorption.

on a

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad [1.92]$$

et pour toutes les surfaces subséquentes,

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_i/RT} \quad [1.93]$$

Soit

$$x = \frac{a_i}{b_i} P e^{-Q_i/RT}; \quad y = \frac{a_1}{b_1} P e^{-Q_1/RT} \quad \text{et} \quad c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \cong e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \quad [1.94]$$

on a donc que $S_1 = y S_0$; $S_2 = x S_1$ et

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0 \quad [1.95]$$

Donc

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = c S_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + S_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad [1.96]$$

où n_m est le nombre de grammes adsorbés pour former une monocouche et est égal à

$$n_m = \frac{S}{N_0 \sigma_0} \quad [1.97]$$

où S est la surface spécifique du solide et σ_0 est l'aire d'un site et N_0 est le nombre d'Avogadro. En calculant les sommes, on obtient

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx / (1-x)^2}{1 + cx / (1-x)} \quad [1.98]$$

qui peut être réarrangé sous la forme

$$\frac{v}{v_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \text{ avec } x=P/P^0 \quad [1.99]$$

où v est le volume de gaz adsorbé en cm^3 dans les conditions standards de température et de pression.

L'équation précédente peut être mise sous la forme d'une droite

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m} \quad [1.100]$$

en traçant $x/n(1-x)$ en fonction de x . On pourra ainsi déterminer les valeurs de c et de n_m à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente et calculer la surface spécifique de l'adsorbant à l'aide de l'équation [1.97] si on connaît σ_0 . Dans le cas d'adsorption de couches multiples, il est plus raisonnable de considérer la surface de l'adsorbat au lieu de l'aire d'un site d'adsorbant pour σ_0 .

L'équation précédente est équivalente à

$$\frac{l}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{l}{cW_m} + \frac{(c-1)}{cW_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [1.101]$$

où W est le poids de gaz adsorbé et W_m est le poids pour une monocouche complète adsorbée.

Si on porte en graphique $\frac{l}{W[(P_0/P)-1]}$ en fonction de P/P_0 on pourra déterminer W_m et c

grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine. Pour c , on obtient des valeurs comprises entre 50

et 250 pour la plupart des solides. La région qui est considérée comme linéaire est petite et se situe pour des valeurs de P/P^0 comprises entre 0,05 et 0,3 environ. À des pressions plus élevées ou plus faibles, les déviations sont trop importantes et l'erreur dans la détermination de la surface devient beaucoup trop élevée (figure 8).

La surface totale, S_t , de l'échantillon est donnée par

$$S_t = \frac{W_m N_0 A_{cr}}{M} \quad [1.102]$$

où M est la masse molaire de l'adsorbat et A_{cr} est l'aire d'une coupe transversale de l'adsorbat. Pour une monocouche d'azote compacte hexagonale à 77 K, $A_{cr}=16,2 \text{ \AA}^2$. La surface spécifique de l'échantillon est obtenue en divisant la surface totale par le poids de l'échantillon.

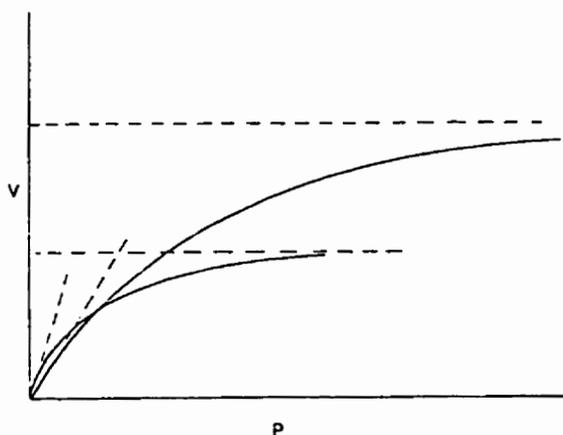


Figure 8. Isothermes d'adsorption caractéristiques montrant la déviation de la linéarité.

Le volume total des pores est obtenu à partir du volume de vapeur adsorbé à une pression relative près de un, en supposant que les pores sont alors remplis de liquide. Le volume

d'azote adsorbé, V_{ads} , peut être converti en volume d'azote liquide, V_{liq} , contenu dans les pores:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad [1.103]$$

où P_a et T sont la pression et la température ambiantes, et V_m est le volume molaire de l'adsorbant liquide, soit $34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour l'azote.

La grosseur moyenne d'un pore peut être évaluée à partir du volume de pores. Pour un pore cylindrique, le rayon moyen d'un pore est donné par

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad [1.104]$$

où S est la surface spécifique obtenue par B.E.T.

1.8.4 La distribution des pores

La distribution du volume des pores en fonction de leur grosseur est appelé distribution des pores. En général, l'isotherme de désorption est plus approprié que l'isotherme d'adsorption pour évaluer la distribution des pores d'un adsorbant. La branche de désorption montre une pression relative plus faible donc un état de plus faible énergie libre. Donc l'isotherme de désorption est plus près de la vraie stabilité thermodynamique.

Soit dV le volume de pores de rayon compris entre r et $r-dr$; dV sera relié à r par la fonction de distribution $D(r)$:

$$dV = D(r)dr \quad [1.105]$$

En considérant que

$$Pdr + r dP = 0 \quad [1.106]$$

on peut combiner les deux équations précédentes pour obtenir

$$dV = -D(r) \frac{r}{P} dP \quad [1.107]$$

On représente la distribution des pores par une courbe de dV/dr ($\text{cc g}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) en fonction du rayon en \AA . Pour les pores de dimensions moyennes, l'hypothèse de la présence de pores cylindriques est faite et l'équation de Kelvin est utilisée:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad [1.108]$$

où γ est la tension de surface de l'azote à son point d'ébullition ($8,85 \text{ ergs mm}^{-2}$ à 77K),

V_m est le volume molaire de l'azote ($34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$),

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T est la température d'ébullition de l'azote (77 K),

P/P_0 est la pression relative d'azote et

r_K est le rayon de pore de Kelvin (\AA).

En utilisant les valeurs appropriées, il est possible de réduire l'équation précédente pour obtenir

$$r_K = \frac{4,15}{\log(P_0/P)} \quad [1.109]$$

Le rayon de Kelvin est le rayon du pore pour lequel il y aura condensation à la pression relative P/P_0 . Comme il y aura adsorption sur les parois du pore avant qu'il y ait condensation, le rayon de Kelvin ne représente pas le rayon réel du pore. Le rayon du pore est donné par la relation suivante: $r_p = r_K + t$ où t est l'épaisseur de la couche adsorbée. Le paramètre t peut être considéré comme étant égal à $3,54 V_{ads}/V_m$ dans lequel $3,54 \text{\AA}$ est l'épaisseur d'une couche d'azote moléculaire.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 La préparation des électrodes

Au cours de ce travail, plusieurs électrodes ont été étudiées. Différentes méthodes de préparation ont été employées afin d'obtenir des électrodes ayant des caractéristiques et des activités différentes.

2.1.1 La préparation des électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo

Les électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo étudiées ont été préparées par Volker Borck du "German Aerospace Establishment" en utilisant la technique de déposition par plasma DC à faible pression (114-118). L'alliage de Ni-Al provient de la poudre commerciale de nickel de Raney (50% Ni) atomisée lors de la vaporisation. Le mélange Ni-Al-Mo provient d'un ajout de 10% de molybdène avec l'alliage de Raney avant l'atomisation dans la torche à plasma. Les couches d'alliage sont d'environ 200 μm .

L'alliage de Ni-Al a été déposé sur les deux côtés d'une feuille perforée de nickel de 0,50 mm d'épaisseur. Des morceaux de 1 cm^2 ont été coupés et utilisés comme électrodes donnant ainsi une surface géométrique active de 2 cm^2 . L'alliage de Ni-Al-Mo a été déposé sur la surface de cylindres de cuivre de 0,5 cm de diamètre. Un tube thermorétrécissant (Alpha Wire Corporation) recouvre les côtés du cylindre et isole la tige de cuivre utilisée comme fil conducteur. La surface géométrique considérée comme active durant les mesures électrochimiques subséquentes est donc de 0,196 cm^2 .

Avant les mesures électrochimiques, la lixiviation de l'aluminium a été réalisée dans une solution décrite à la section 2.3.3 (Les solutions). La lixiviation a été effectuée durant 4 heures à 70°C et ce pour les deux types d'électrodes.

2.1.2 L'électrodéposition d'aluminium

Tel que mentionné dans l'introduction, rappelons que les auteurs ne s'entendent pas sur la méthode à utiliser pour la préparation de dépôts d'aluminium sur différents supports. Plusieurs techniques différentes ont donc été employées. Toutefois, la plupart de ces méthodes n'ont pas permis l'obtention d'un dépôt assez important pour permettre la préparation d'alliages de Raney *in situ* et l'étude subséquente des électrodes.

Méthode A:

Solution préparée selon Capuano et Davenport (187):

AlBr₃ anhydre (Aldrich): 100 g

Xylène (Aldrich): 650 ml

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$

Méthode B:

Solution préparée selon Peled et Gileadi (178):

AlBr₃ anhydre (Aldrich): 2 M dans le xylène

Éthylbenzène (Aldrich): 3 %

KBr (Anachemia): 0,1 M

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$

Méthode C:

Solution préparée selon une combinaison de méthodes:

AlBr₃ anhydre (Aldrich): 2 M

Toluène:Éthylbenzène (Aldrich) dans un rapport 1:1

KBr (Anachemia): 0,5 M

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$

Méthode D:

Autre combinaison de différentes méthodes:

AlBr_3 anhydre (Aldrich): 2 M

Toluène (Aldrich): 75 ml

Éthylbenzène (Aldrich): 7,5 ml

KBr (Anachemia): 0,1 M

$j = 3 \text{ mA cm}^{-2}$

Tous les essais sont effectués à la température de la pièce. Le montage expérimental utilisé comporte différentes parties pour s'assurer qu'on soit dans un milieu sec. L'azote provenant du cylindre est d'abord passé à travers un tamis moléculaire pour enlever les traces d'eau puis dans un barboteur contenant le solvant principal utilisé pour la déposition selon les méthodes A à D. À la sortie de ce barboteur, l'azote entre dans la cellule où un débit de gaz est maintenu au-dessus de la solution et dans celle-ci. Un barboteur contenant de l'huile est placé à l'une des sorties de la cellule pour s'assurer d'un barbotage constant. Un tube contenant un agent séchant est placé à l'autre sortie de la cellule pour éviter une entrée de l'humidité de l'air.

Les électrodes ont été préparées sur des cylindres de nickel de 6,35 mm ou de 5 mm de diamètre (Aldrich 99,99%). Après la déposition, les électrodes ont été chauffées dans un four à 700°C durant une période de 48 à 120 heures sous atmosphère d'azote. Durant ce chauffage, les électrodes étaient maintenues en position verticale, la surface déposée pointant vers le haut. Avant les études électrochimiques, les électrodes ont été lixiviées dans une solution de NaOH 30% à 70°C durant 4 heures.

2.1.3 Les oxydes de ruthénium

Deux types d'électrodes à base d'oxyde de ruthénium ont été préparés en utilisant des techniques différentes, soient l'immersion et l'électrocodéposition.

2.1.3.1 Les électrodes de RuO₂ préparées par immersion

Les électrodes de RuO₂ ont été préparées sur des disques de titane de 6,35 mm de diamètre et de 0,75 mm d'épaisseur. Les disques ont été nettoyés dans une solution de HCl 6 N à 95°C durant 3 heures avant l'immersion dans une solution de chlorure de ruthénium, RuCl₃.H₂O (Aldrich) 1,5 M.

Les disques de titane ont été immergés dans la solution de chlorure de ruthénium et placés dans un bateau en quartz. Une goutte de solution recouvre alors complètement le disque. Le bateau est placé durant 20 minutes dans un four maintenu à 110°C. Les électrodes sont alors transférées dans un autre four pour un deuxième chauffage, cette fois-ci à 300°C durant 15 minutes. Ces trois étapes sont répétées pour un total de 5 fois amenant une couche de 10 à 15 µm. Le traitement final consiste en un chauffage dans l'air à 450°C durant 2 heures (155).

Les disques de titane ont été collés sur des cylindres de cuivre de même diamètre en utilisant de l'époxy d'argent (Epo-tek) pour assurer un bon contact électrique. Le tout est placé dans un four à 80°C durant 2 heures pour permettre un bon durcissement de la colle. Les côtés du cylindre sont ensuite recouverts de résine époxy (Struers). Un tube thermorétrécissant (Alpha Wire Corporation) recouvre finalement la résine et isole la tige de cuivre utilisée comme fil conducteur. La surface totale de l'électrode laissée libre après cette préparation est de 0,315 cm² et constitue la surface géométrique considérée comme active durant les mesures électrochimiques subséquentes.

2.1.3.2 L'électrocodéposition de Ni/RuO₂

La poudre de RuO₂ a été préparée par décomposition thermique du chlorure de ruthénium hydraté, RuCl₃.H₂O (Aldrich). Le chlorure est chauffé dans l'air à 450°C durant 10 heures. La poudre résultante est moulue à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Le support est un cylindre de nickel de 6,35 mm de diamètre (Aldrich 99,99 %). Les cylindres sont nettoyés en les trempant dans un mélange des acides concentrés suivants: HNO₃, H₃PO₄ et CH₃COOH dans un rapport 1:1:1.

Les électrodes ont été préparées par électrocodéposition dans un bain de Watts dont la composition est comme suit:

NiSO₄.6H₂O (BDH): 300 g L⁻¹

NiCl₂.6H₂O (Mallinkrodt): 45 g L⁻¹

H₃BO₃ (BDH): 30 g L⁻¹

Les particules de RuO₂ (20 g L⁻¹) sont ajoutées à ce bain (162). La température de la solution est maintenue constante à 45°C à l'aide d'un bain thermostaté. La densité de courant appliquée est de 20 mA cm⁻² et un total de 42 coulombs sont passés. Pour que la déposition soit possible, il a fallu placer le cylindre de cuivre de manière à ce que les particules en suspension tombe sur la surface pendant le passage du courant. La figure 9 montre la tige et la position du cylindre lors de la codéposition des particules de RuO₂. Il fallait aussi s'assurer que le cylindre soit dans le flot de solution afin de maximiser le passage des particules de RuO₂ sur la surface de cuivre et ainsi favoriser la codéposition d'une couche d'environ 65 µm.

2.1.4 L'électrodéposition de nickel et de molybdène

Lorsqu'il est question de la déposition du molybdène dans la littérature, la plupart des auteurs concentrent leurs efforts afin de trouver des bains de placage qui visent à augmenter la



Figure 9: Tige et cylindre de cuivre utilisés lors de la codéposition de nickel et de particules de RuO₂.

concentration de molybdène dans l'alliage de base Ni-Mo. Notre but était de minimiser cette concentration afin d'obtenir des alliages contenant entre 1 et 20% de molybdène.

Plusieurs bains de placage ont donc été utilisés afin d'obtenir des concentrations définies de Mo sur l'électrode. Le support utilisé est un cylindre de cuivre de 0,635 cm de diamètre. Une fois recouvert de tube thermorétractant, seule une surface de 0,315 cm² demeure accessible pour la déposition. Les bains utilisés sont les suivants:

Bain 1 (28):

NiSO₄.6H₂O (BDH): 30 g L⁻¹

Na₂MoO₄.2H₂O (Anachemia): 5 g L⁻¹ et 10 g L⁻¹

i= 12,5 mA et 25 mA; T= 90°C; pH= 7

Bain 2 (28):

NiSO₄.6H₂O (BDH): 30 g L⁻¹

Na₂MoO₄.2H₂O (Anachemia): 12,6 g L⁻¹

NaK tartrate, NaKC₄H₄O₆.4H₂O (Fisher): 100 g L⁻¹

i= 9,45 mA; T= 70°C; pH= 1

Bain 3 (30,31):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 60 g L^{-1}

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): 4 g L^{-1}

Acide citrique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Fisher): 66 g L^{-1}

$i = 6,3 \text{ mA}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4 \text{ et } 8$

Bain 4 (38):

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): $0,02 \text{ M}$

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): $0,04 \text{ M}$

NaHCO_3 (BDH): $0,89 \text{ M}$

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Baker): $0,13 \text{ M}$

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (Anachemia): $0,025 \text{ M}$

$i = 77,5 \text{ mA}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8$

Bain 5 (27):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): $0,3 \text{ M}$

$\text{Na}_3\text{citrate}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDH): $0,3 \text{ M}$

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): $0,2 \text{ M}$

NH_4OH (BDH): pour ajuster le pH

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 10,5$

Bain 6 (34, 44):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): $0,32 \text{ M}$

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): $0,002 \text{ M à } 0,08 \text{ M}$

$\text{K}_3\text{citrate}$, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Baker): 70 g L^{-1}

Na_2CO_3 : en excès ($\sim 30 \text{ g L}^{-1}$)

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11$

Bain 7 (30):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 60 g L^{-1}

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): $12,6 \text{ g L}^{-1}$

Acide citrique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Fisher): 66 g L^{-1}

$j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$

Bain 8 (28):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 18 g L^{-1}

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): 48 g L^{-1}

$\text{Na}_3\text{citrate}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 105 g L^{-1}

$j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 10,5$

Bain 9 (28):

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 18 g L^{-1}

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia): 30 g L^{-1}

$\text{Na}_3\text{citrate}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDH): 105 g L^{-1}

$j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 10$

2.2 La caractérisation physique des électrodes

Différentes méthodes sont utilisées pour caractériser physiquement les dépôts obtenus par les divers procédés utilisés pour la préparation des électrodes.

2.2.1 Le microscope électronique à balayage

Une étude de la surface des électrodes est effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage, MEB, modèle JEOL JSM 840A. Des micrographies de la surface sont obtenues

pour tous les types d'électrodes. Une caractérisation visuelle des différences entre les électrodes est ainsi possible.

2.2.2 La fluorescence des rayons-X

L'analyse de la composition des électrodes de nickel et de molybdène est réalisée à l'aide de la fluorescence des rayons X (Kevex 0700 XES Control). Des standards de poudres pressées de différentes compositions ont été utilisées comme référence.

2.2.3 La distribution des pores

La distribution des pores a été réalisée pour les deux types d'électrodes d'oxyde de ruthénium étudiées par des méthodes électrochimiques par la suite. On utilise les isothermes d'adsorption et de désorption et les expressions décrites à la section 1.8.4.

2.2.4 Le B.E.T.

La surface spécifique des électrodes est déterminée par la méthode développée par Brunauer, Emmett et Taylor (280). L'appareil est un Autosorb de Quantachrome. La technique utilisée est la mesure de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K. Des mélanges de gaz azote/hélium de différentes concentrations sont adsorbés et désorbés et la quantité d'azote retenu dans les pores est mesurée. On peut effectuer les calculs avec un, trois ou cinq points qui représentent différentes concentrations spécifiques d'azote. Pour la technique à un point, on considère seulement la mesure à 30% d'azote dans le mélange de gaz. Pour la technique à trois points, les concentrations sont de 10%, 20% et 30% d'azote. Lorsqu'on utilise la technique à cinq points, les valeurs sont de 10%, 15%, 20%, 25% et 30% d'azote dans l'hélium. Seulement les pores de grosseurs moyennes contribuent à la surface spécifique. Lorsque les pores sont trop gros, c'est comme si on était en présence d'une surface lisse ou

plane. Lorsque les pores sont plus petits que le diamètre de la molécule d'azote, celle-ci ne peut pas entrer dans le pore donc la surface n'est pas considérée.

2.2.5 L'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons-X

Une analyse de la composition des électrodes de nickel et de molybdène a été réalisée par la technique d'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons-X dans le microscope. Une standardisation a été effectuée par des analyses de standards de nickel (Aldrich 99,9%) et de molybdène (Fisher 99,8%). L'appareil utilisé est le Link AN 10000.

2.2.6 L'absorption atomique

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre pour l'absorption et l'émission de la compagnie Instrumentation Laboratory. Les électrodes de Ni-Mo déposées sur les supports de cuivre sont dissoutes dans une solution diluée d'acide nitrique. La solution résultante est analysée par la technique d'absorption atomique. Une série de standards est préparée dans des concentrations inférieures à 20 ppm pour le nickel et comprises entre 20 et 100 ppm pour le molybdène. Les solutions standards de molybdène sont préparées à partir du métal en poudre de 100 mesh (Fisher 99,8%) dissout dans l'acide nitrique concentré. Les solutions standards de nickel sont préparées à partir d'une solution standard commerciale de 1000 ppm (SCP Science).

2.3 L'appareillage pour les mesures électrochimiques

2.3.1 La cellule

La cellule utilisée pour les mesures électrochimiques est une cellule en H faite de verre. Elle est composée de deux compartiments séparés par une membrane renforcée de Nafion[®]

(DuPont de Neumours #324). L'électrode de référence est reliée au compartiment cathodique par un capillaire de Luggin et un pont dont les deux extrémités sont fermées par un disque de verre fritté de porosité moyenne. Un fil de platine est placé dans le pont afin d'assurer une bonne conductivité électrique en tout temps et pour réduire le bruit de fond durant les mesures. L'utilisation du capillaire de Luggin permet de minimiser la résistance de la solution. L'électrode de travail est placée à une distance d'environ 1 à 2 mm de la pointe du capillaire de Luggin.

2.3.2 Les électrodes

La contre-électrode utilisée est en nickel (Aldrich 99,9%) dans la plupart des cas, soit pour l'électrodéposition de Ni/RuO₂ et de Ni-Mo et pour toutes les mesures électrochimiques. Deux types sont utilisés, soit une bobine de fil de nickel de 60 cm de long et de 0,5 mm de diamètre ou une plaque de nickel d'une surface de 108 cm². Lors de la déposition d'aluminium, une feuille d'aluminium de 40 cm² est utilisée comme contre-électrode.

L'électrode de référence utilisée pour les mesures électrochimiques est une électrode de Hg/HgO dans une solution de NaOH 1 M maintenue à la température de la pièce. Les potentiels d'équilibre de l'électrode d'hydrogène sont mesurés à l'aide d'une électrode de platine platinisée préparée selon la technique décrite dans la section 2.3.4 et placée dans une solution donnée à une température donnée. Les potentiels mesurés sont de -930 mV dans le NaOH 1M à 25°C; de -895 à -898 mV dans le NaOH 1M à 70°C; de -945 mV dans le KOH 25% à 25°C et de -926 mV dans le KOH 25% à 70°C.

2.3.3 Les solutions

Les bains de placage sont préparés selon les descriptions énumérées précédemment. Les mesures électrochimiques sont faites dans des solutions de NaOH 1M (Aldrich, grade semi-

conducteur 99,99%) ou de KOH 25% (Aldrich, grade semi-conducteur 99,99%). La solution de lixiviation contient du KOH 25% (BDH, grade technique) et du NaKtartrate 10% (BDH) dans le cas des électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo préparées par plasma. Dans le cas des électrodes de Ni-Mo, la lixiviation est effectuée dans le KOH 25% (BDH, grade technique). L'eau déionisée (Barnstead Nanopure, résistivité de 17 M Ω cm) est utilisée pour la préparation des solutions.

2.3.4 La platinisation de l'électrode de Pt

La méthode employée pour la préparation de l'électrode de platine platinisé est très importante. Si l'électrode est bien préparée, son potentiel, lors des mesures en condition de circuit ouvert, sera stable pendant plusieurs heures. Une mauvaise préparation entraînera une fluctuation du potentiel et des erreurs dans les valeurs utilisées pour les calculs subséquents. De plus, il a été observé qu'une électrode sera stable si le platine platinisé n'est pas en poudre à la surface de l'électrode.

La préparation de la surface de l'électrode de platine qui doit être platinisée se fait par une immersion de courte durée dans un mélange 3:1:4 de HCl concentré: HNO₃ concentré: H₂O. L'électrode est ensuite immergée dans une solution de HNO₃ concentré pendant quelques secondes puis rincée à l'eau distillée.

Immédiatement avant la platinisation, on polarise l'électrode pendant 5 minutes dans une solution de H₂SO₄ 0,1 M en appliquant un courant cathodique de 500 mA cm⁻². L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée.

L'électrode est ensuite polarisée cathodiquement durant 20 à 30 minutes dans une solution d'acide chloroplatinique 2% dans le HCl 0,2 N à une densité de courant de 10 à 20 mA cm⁻². Un meilleur dépôt est obtenu pour un courant plus faible (281-283).

L'électrode est activée par une polarisation cathodique et anodique, 5 cycles de 15 secondes dans chaque direction, dans une solution de H_2SO_4 0,1 M à une densité de courant de 500 mA cm^{-2} . Il est important de terminer par la polarisation cathodique.

2.3.5 Les appareils

Les appareils utilisés pour les mesures électrochimiques sont les suivants:

- a) Potentiostat/Galvanostat EG&G PAR M273, M273A ou M263
- b) Amplificateur sélecteur de phase (Lock-in Amplifier) EG&G PAR M5208 ou M5210
- c) Ordinateur Commodore PC 10-II ou IBM compatible 386 avec carte d'interface GPIB-PCIIA

2.4 Les techniques électrochimiques

L'étude de l'activité des électrodes est effectuée à l'aide de différentes méthodes électrochimiques, soient les courbes de polarisation (Tafel), la spectroscopie d'impédance et la voltampérométrie cyclique à balayage.

2.4.1 Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont effectuées à l'aide du programme EIR9 (ANNEXE 1) lorsque les mesures sont effectuées à l'aide des potentiostats M273 ou M273A. Lorsque le M263 est utilisé, le programme TAF263 (ANNEXE 2), qui est une modification du programme EIR9, doit être employé. Ces programmes permettent l'acquisition de courbes en mode galvanostatique ou potentiostatique. Il est aussi possible de fixer plusieurs paramètres selon les électrodes. Les questions suivantes sont posées pour le mode galvanostatique qui est celui employé le plus fréquemment:

- a) Mode galvanostatique ou potentiostatique
- b) Correction pour la chute ohmique (oui ou non)
- c) Temps en circuit ouvert
- d) Temps d'activation
- e) Courant d'activation
- f) Nombre de fois où le courant est appliqué
- g) Nombre d'expériences
- h) Temps d'application du courant
- i) Courant initial (300 mA, 100 mA, 50 mA ou 12,5 mA)

Le courant est donc varié du courant initial jusqu'à une valeur de $0,01 \mu\text{A}$ et est appliqué durant le temps choisi. Les conditions habituelles sont de 30 minutes d'activation à une densité de courant de 75 à 100 mA cm^{-2} . Chaque courant est appliqué une fois durant 1 à 60 secondes. Toutefois, dans la majorité des expériences, le courant est appliqué durant 5 secondes à chaque valeur de courant puis le potentiel est mesuré. Une trentaine de courbes sont enregistrées avant le début des mesures de spectroscopie d'impédance pour permettre d'atteindre l'état stationnaire.

2.4.2 La spectroscopie d'impédance

Les mesures d'impédance sont effectuées après l'enregistrement des courbes de Tafel. Les programmes M388 version 2,9 et M398 version 1,10 de EG&G sont utilisés pour l'acquisition des courbes d'impédance. Les fréquences sont balayées de 10^4 Hz jusqu'à 5 Hz en prenant 10 points par décade. Pour l'acquisition des faibles fréquences, la technique de la transformée de Fourier est utilisée pour faire l'acquisition dans le domaine de 5 Hz à 0,01 Hz. Ces mesures sont effectuées pour plusieurs potentiels dans la région où le dégagement d'hydrogène se produit. L'approximation numérique des courbes obtenues en utilisant la méthode des moindres carrés complexes non-linéaires proposée par Macdonald (284) permet de

déterminer différents paramètres selon l'allure des courbes.

2.4.3 La voltampérométrie cyclique à balayage

La voltampérométrie cyclique à balayage est utilisée pour les électrodes d'oxyde de ruthénium afin de déterminer la capacité de la double couche. L'acquisition se fait à l'aide du programme M270 version 4,23 de EG&G. Le potentiel est balayé de 0,6 V à -1,2 V à différentes vitesses de balayage. Les vitesses utilisées sont de 20 à 1000 mV s⁻¹. Le courant capacitif est mesuré dans une région où la réaction faradique est inexistante. Les courbes de courant en fonction de la vitesse de balayage sont tracées pour chaque électrode à chaque température. La pente de ces courbes donne la capacité de la double couche. Chaque courbe est compensée automatiquement pour la chute ohmique par le programme d'acquisition.

2.5 L'analyse des données

Plusieurs programmes sont utilisés pour l'analyse des données et cette analyse dépend des courbes obtenues, des techniques utilisées et des informations qu'on désire en retirer.

Les courbes de Tafel sont analysées à l'aide des programmes Plot_xy préparé par Janusz J. Borodzinski ou Chemtaf préparé par Daniel Piché. Ils permettent d'obtenir directement les paramètres de Tafel, soient la pente, b , la densité de courant d'échange, j_0 , la surtension à 250 mA cm⁻², η_{250} , de même que l'erreur sur ces paramètres et le coefficient de corrélation r^2 .

Divers programmes peuvent être utilisés pour effectuer l'analyse des données obtenues par la spectroscopie d'impédance à tension sinusoïdale. Il faut toutefois commencer par la préparation des données expérimentales pour en faire l'approximation. Cette série d'étapes débute par la transformation des informations du langage binaire donné par les programmes d'acquisition M388 ou M398 en ASCII. Puis les chiffres sont placés en trois colonnes de

longueur bien définie comprenant la fréquence, la composante réelle de l'impédance, Z' , et la composante imaginaire de l'impédance, Z'' . Ensuite, un en-tête comportant 12 lignes est ajouté aux trois colonnes de résultats. Un fichier nommé "INFL" est obtenu (ANNEXE 3). Ce fichier comprend donc toutes les informations nécessaires à l'approximation des courbes expérimentales. Toute cette préparation des fichiers est effectuée à l'aide du programme "ASC2INFL" qui a été préparé par Janusz J. Borodzinski.

Si le diagramme dans le plan complexe (Nyquist) comporte un seul demi-cercle, le modèle de l'EPC est souvent utilisé. L'approximation des courbes se fait par le programme ACRA (ANNEXE 4). On obtient les paramètres A , T , φ et la résistance de la solution, R_s , qui sont reliés à la capacité de la double couche, C_{dc} , selon l'équation [1.63].

Si le diagramme dans le plan complexe comporte deux demi-cercles, le modèle des 2 CPE peut être approprié. Le programme ACRA2 (ANNEXE 5) permet l'approximation des courbes expérimentales. Les mêmes paramètres que pour le modèle ACRA sont obtenus sauf qu'on a une série de paramètres pour chaque demi-cercle, soit deux valeurs pour chacun des paramètres A , T et φ .

Le modèle de l'EPC, donc le programme ACRA, peut aussi être utilisé dans le cas où 2 demi-cercles sont observés dans le plan complexe. Les paramètres B et C sont alors accessibles par la simulation et permettent de décrire le second demi-cercle.

Dans certains cas, il est aussi possible d'utiliser le modèle poreux, soit le programme PORES1 (ANNEXE 6). Ce modèle permet d'obtenir les paramètres A_p , B_p , R_Ω , R_s et φ . De ces paramètres, il est possible d'obtenir A et T correspondants au modèle de l'EPC en utilisant les expressions décrites dans la section 1.4.2.2 qui traite du modèle poreux.

CHAPITRE 3

ÉLECTRODES PRÉPARÉES PAR PLASMA

3.1 Électrodes de Ni-Al-Mo

Les électrodes de Ni-Al-Mo préparées par plasma ont été étudiées pour leur performance en dégagement d'hydrogène. Avant l'étude des performances catalytiques, une lixiviation durant 4 heures à 70°C dans une solution de KOH 25% contenant aussi du NaK tartrate à 10% a été réalisée. Le tartrate est utilisé pour limiter la précipitation des oxydes dans les pores créés par la dissolution de l'aluminium. Des phases de Ni_2Al_3 , de NiAl_3 et de Mo_2NiAl_5 ont été identifiées dans l'alliage après la déposition par la technique de plasma (118).

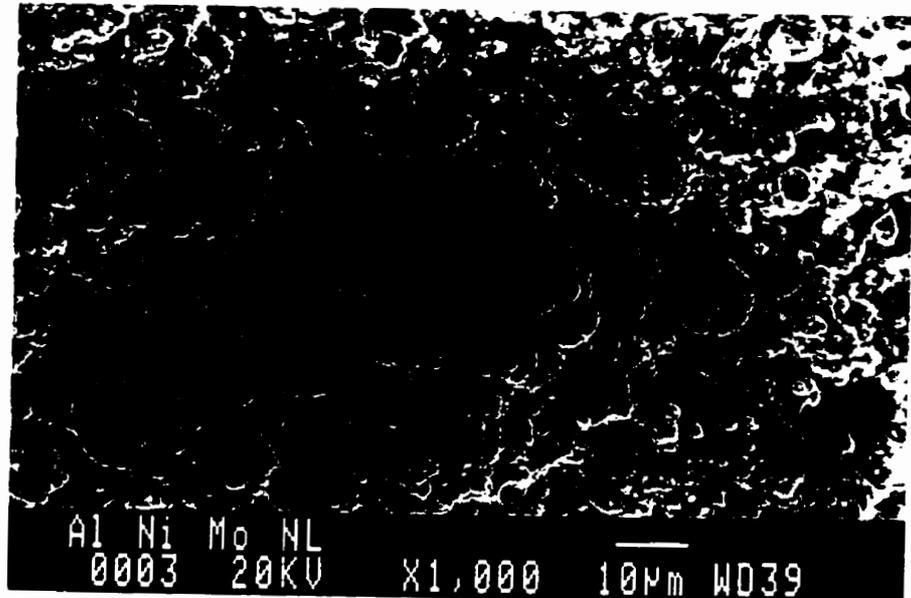
3.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB de la surface de l'électrode de Ni-Al-Mo sont montrées à la figure 10. Des différences importantes peuvent être observées sur la surface de l'électrode avant et après la lixiviation. Avant la lixiviation, figure 10 a, la surface présente des structures sphériques et autres formes diverses. Après la lixiviation, figure 10 b, la surface montre une structure semblable à celle d'un chou-fleur. On voit très bien une augmentation de la porosité et ce de manière assez importante.

3.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation donnent une appréciation de l'activité catalytique des électrodes et des informations importantes sur les caractéristiques d'un matériau d'électrode en comparant les valeurs obtenues pour les paramètres qu'on extrait de ces courbes.

a)



b)

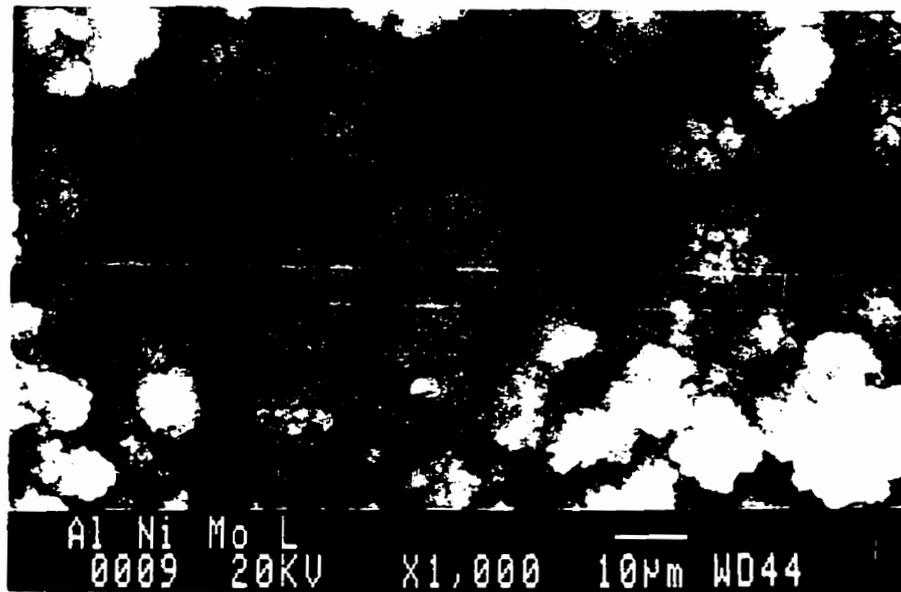


Figure 10. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al-Mo préparée par plasma: a) avant lixiviation et b) après lixiviation. Le grossissement est de 1000X.

3.1.2.1 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C

La figure 11 montre les courbes de polarisation obtenues sur l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C. Le tableau 3 contient les paramètres cinétiques. On note un déplacement du potentiel de circuit ouvert vers des potentiels anodiques dans les deux électrolytes. En regardant les valeurs contenues dans le tableau 3, on note que l'activité de l'électrode augmente avec la concentration en ions hydroxyles. La pente de Tafel est plus faible dans le KOH 25% et ce d'environ 60 mV déc⁻¹. De plus, la surtension à 250 mA cm⁻² est pratiquement deux fois plus élevée dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. Même la densité de courant d'échange montre que l'électrode de Ni-Al-Mo est plus active dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M, étant plus élevée lorsque la concentration en OH⁻ est plus forte.

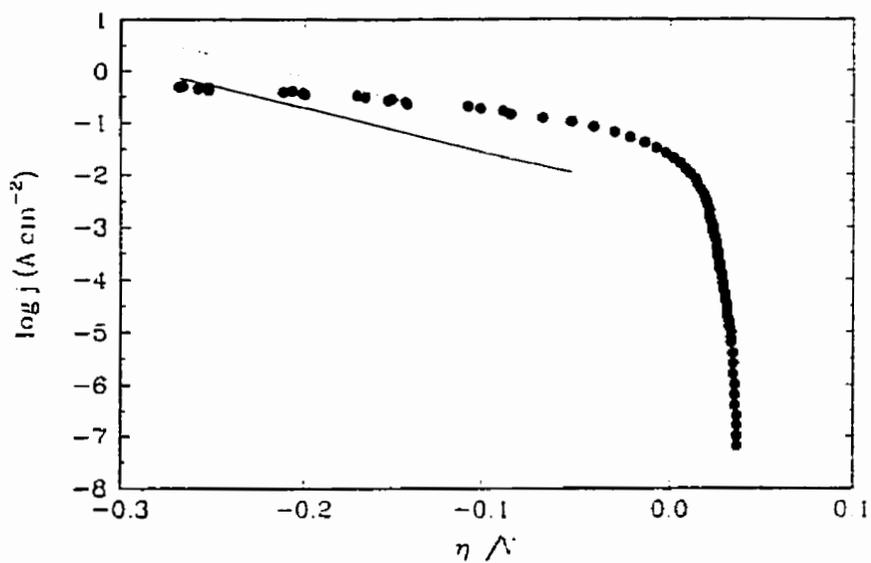
Tableau 3. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.

Solution	Température °C	Pente, b mV dec ⁻¹	j_0 mA cm ⁻²	η_{250} mV
NaOH 1 M	25	252	55	165
	70	71	2	148
KOH 25%	25	191	94	81
	70	51	9	74

3.1.2.2 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C

Les courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C sont montrées à la figure 12. Le tableau 3 présente les paramètres

a)



b)

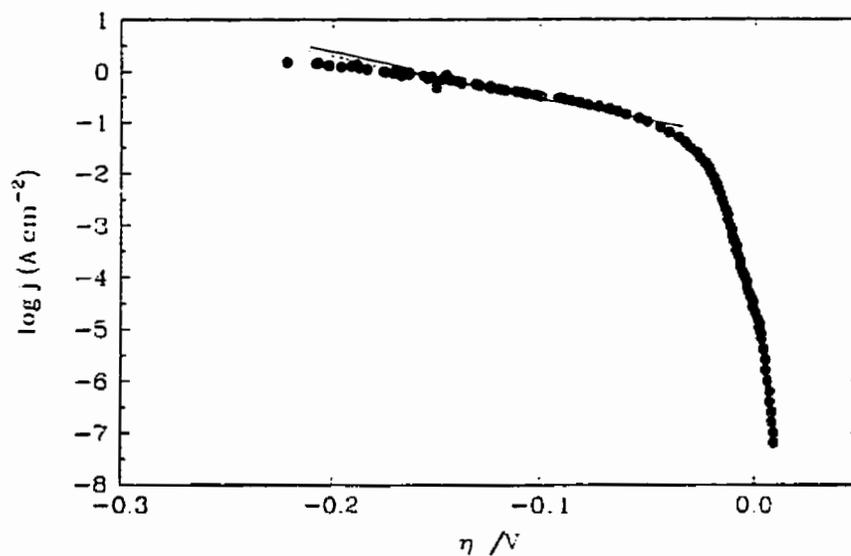
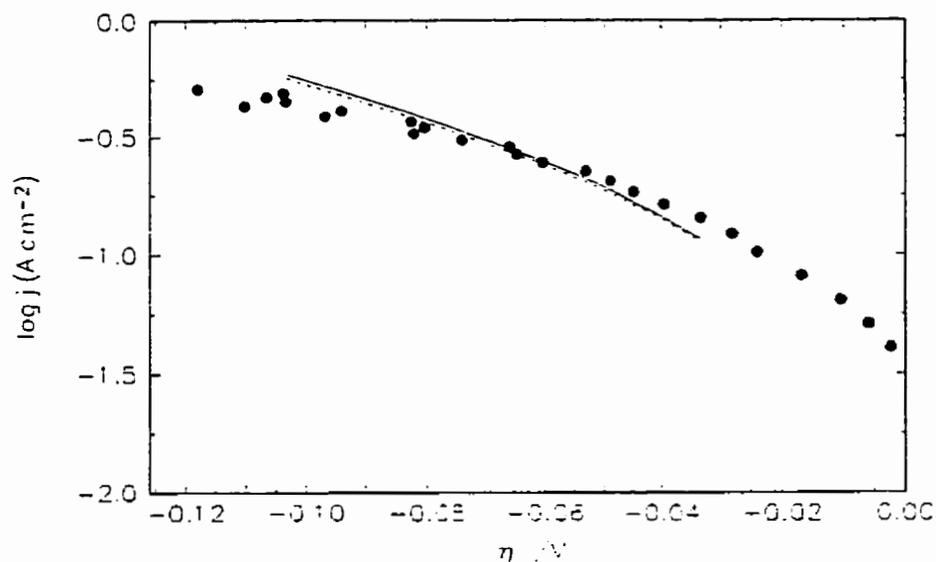


Figure 11. Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al-Mo à 25°C: a) dans le NaOH 1 M et b) dans le KOH 25%. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (•••) et le modèle à deux EPC (—).

a)



b)

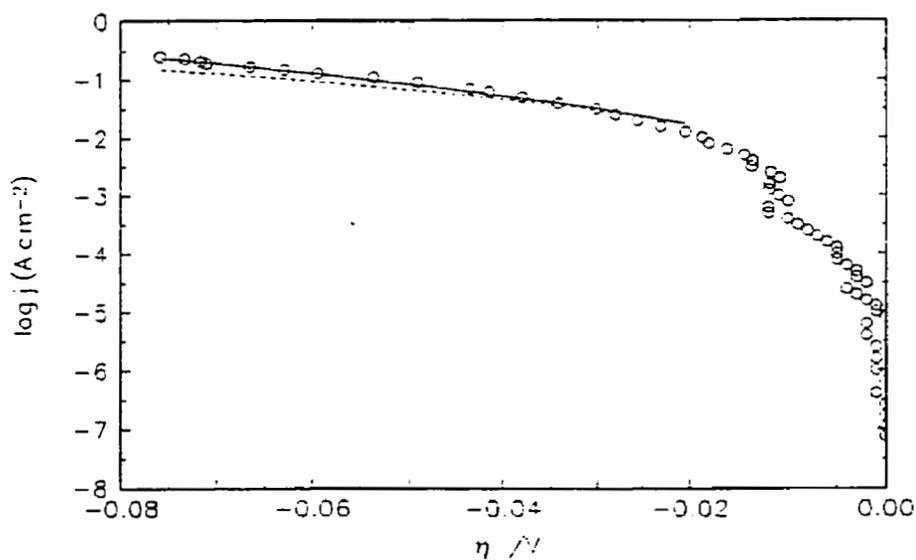


Figure 12. Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al-Mo à 70°C: a) dans le NaOH 1 M et b) dans le KOH 25%. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (---) et le modèle à deux EPC (—).

cinétiques correspondants. Un déplacement du potentiel de circuit ouvert dans la direction anodique est observé dans le NaOH 1 M. L'activité de l'électrode augmente avec la concentration en ions hydroxydes. La valeur de la surtension à 250 mA cm^{-2} est deux fois plus petite dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M. La plus grande activité de l'électrode dans la solution plus concentrée en ions hydroxydes est aussi montrée par une pente de Tafel plus faible et par une densité de courant d'échange plus élevée.

3.1.3 La spectroscopie d'impédance

Dans le but d'étudier l'activité des électrodes, la spectroscopie d'impédance a aussi été utilisée. Cette technique permet la détermination de la capacité de la double couche qui donne accès au facteur de rugosité. Il est ainsi possible de comparer différents matériaux d'électrodes sur le plan de l'augmentation de la surface réelle active pour la réaction de dégagement d'hydrogène.

3.1.3.1 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C

La figure 13 montre les diagrammes d'impédance obtenus pour l'électrode de Ni-Al-Mo à 25°C dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25%. On note que dans les deux cas, il y a deux demi-cercles sur les diagrammes dans le plan complexe et ce à tous les potentiels étudiés. On remarque aussi que le premier demi-cercle est faiblement dépendant du potentiel.

Deux modèles ont permis l'approximation des courbes expérimentales, soient ceux comportant un EPC (premier demi-cercle dépendant de la surtension) et deux EPC (premier demi-cercle indépendant de la surtension). Ces modèles sont décrits dans les sections 1.4.2.1 et 1.4.2.3 du chapitre 1 sur la théorie. Les courbes expérimentales ont été approximées aussi bien par les deux modèles et autant de façon statistique que visuelle, il n'a pas été possible de déterminer lequel des modèles approxime le mieux les résultats expérimentaux.

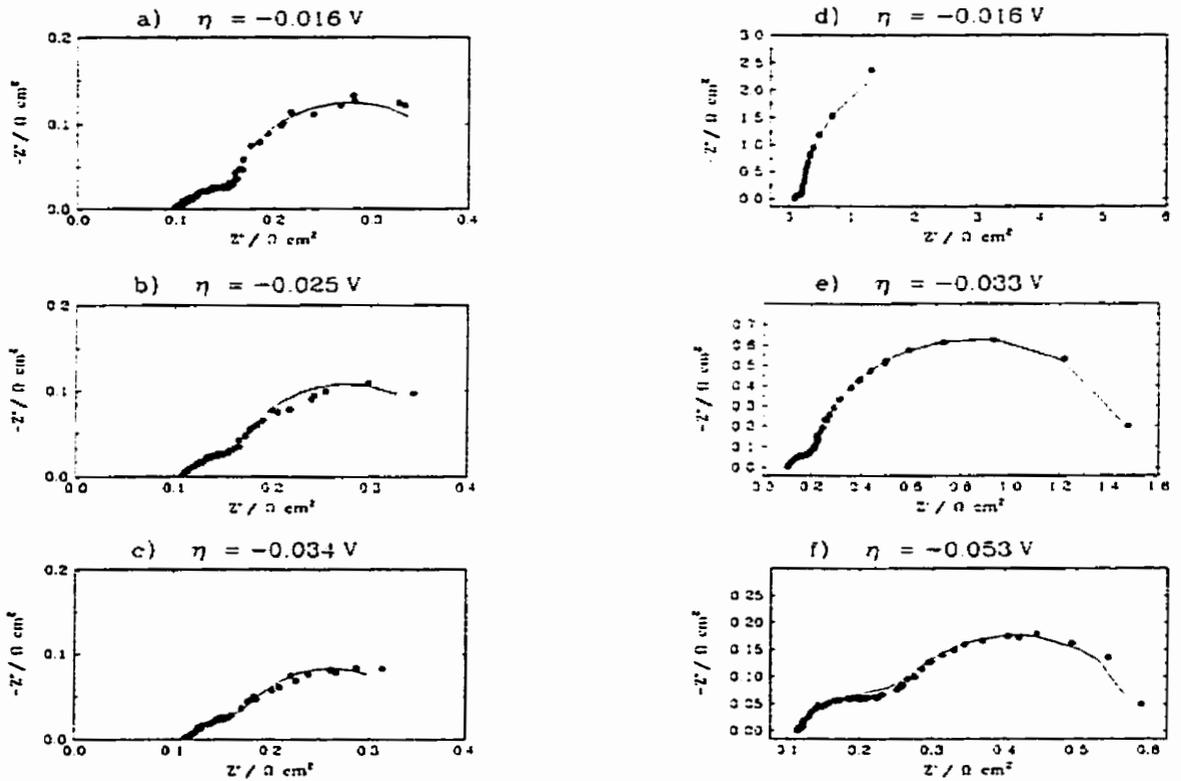


Figure 13. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M à 25°C (a-c) et dans le KOH 25% à 25°C (d-f).

La figure 14 montre les valeurs du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension. On remarque que lorsque le modèle à deux EPC est employé, les valeurs de ϕ obtenues lors de l'approximation sont plus élevées que lorsque le modèle à un seul EPC est utilisé. On note aussi que dans le cas du modèle à deux EPC, il n'y a presque pas de différence entre les valeurs obtenues dans les deux solutions et les valeurs sont pratiquement constantes à $\sim 0,95$. Lorsque le modèle à un seul EPC est utilisé, la situation est très différente. Dans le KOH 25%, la valeur de ϕ est constante à $\sim 0,85$. Dans le NaOH 1 M, les valeurs sont plus faibles que dans le KOH 25% et varient légèrement en fonction de la surtension passant de 0,6 à 0,8 sur le

domaine de potentiels étudiés.

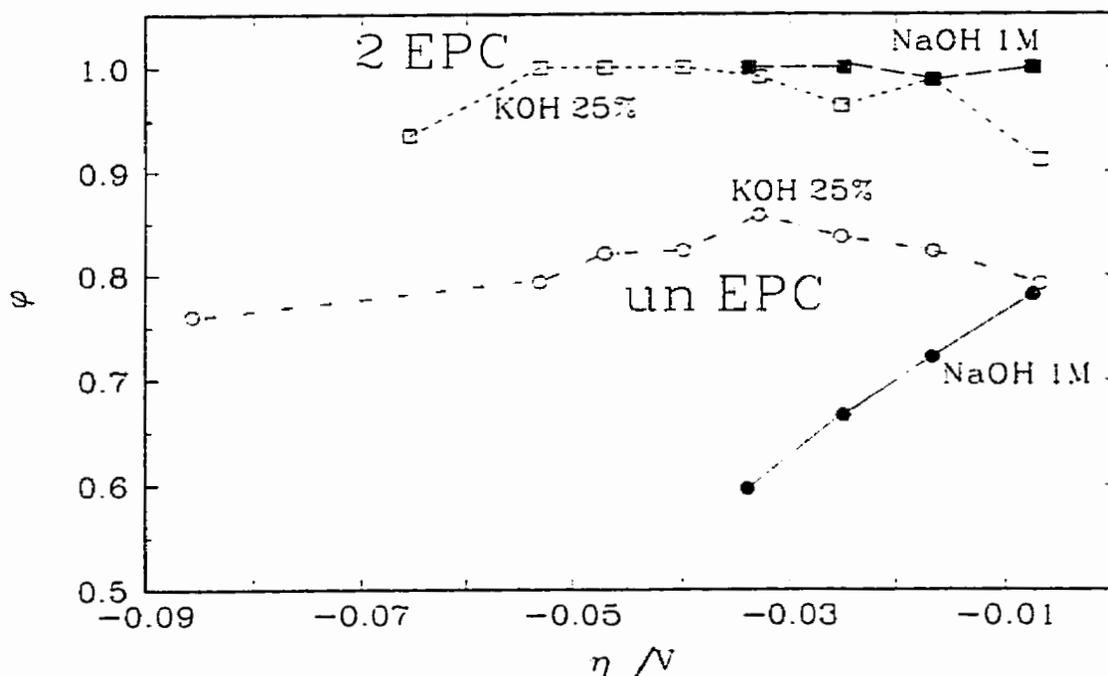


Figure 14. Courbe de la dépendance du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C.

La variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension est montrée à la figure 15. La valeur de C_{dc} est calculée à partir des valeurs de A , T , ϕ et R_s obtenues des approximations des courbes d'impédance en utilisant l'équation [1.63] de la section 1.4.2. En regardant la figure 15, différentes observations peuvent être réalisées. D'abord, notons que les valeurs obtenues lors de l'utilisation du modèle à deux EPC sont plus élevées que celles observées lorsque le modèle à un EPC est employé. Comme dans le cas de l'angle ϕ , un des modèles donne des valeurs pratiquement identiques de capacité de double couche peu importe l'électrolyte. Toutefois, contrairement au paramètre ϕ où c'est le modèle à deux EPC qui donnait des valeurs très semblables selon le potentiel, cette fois-ci c'est le modèle à un EPC qui donne une valeur de C_{dc} constante en fonction de la surtension. Une valeur de C_{dc} de 0,25

$F \text{ cm}^{-2}$ est obtenue dans les deux cas. Si le modèle à deux EPC est employé, les valeurs de capacité obtenues sont plus élevées dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. La solution de NaOH 1 M étant moins visqueuse permet une plus grande accessibilité de la surface. Une valeur constante en fonction de la surtension est observée dans le NaOH 1 M ($\sim 5 F \text{ cm}^{-2}$) alors que dans le KOH 25%, la capacité varie de 1,5 à 4 $F \text{ cm}^{-2}$ en fonction de la surtension.

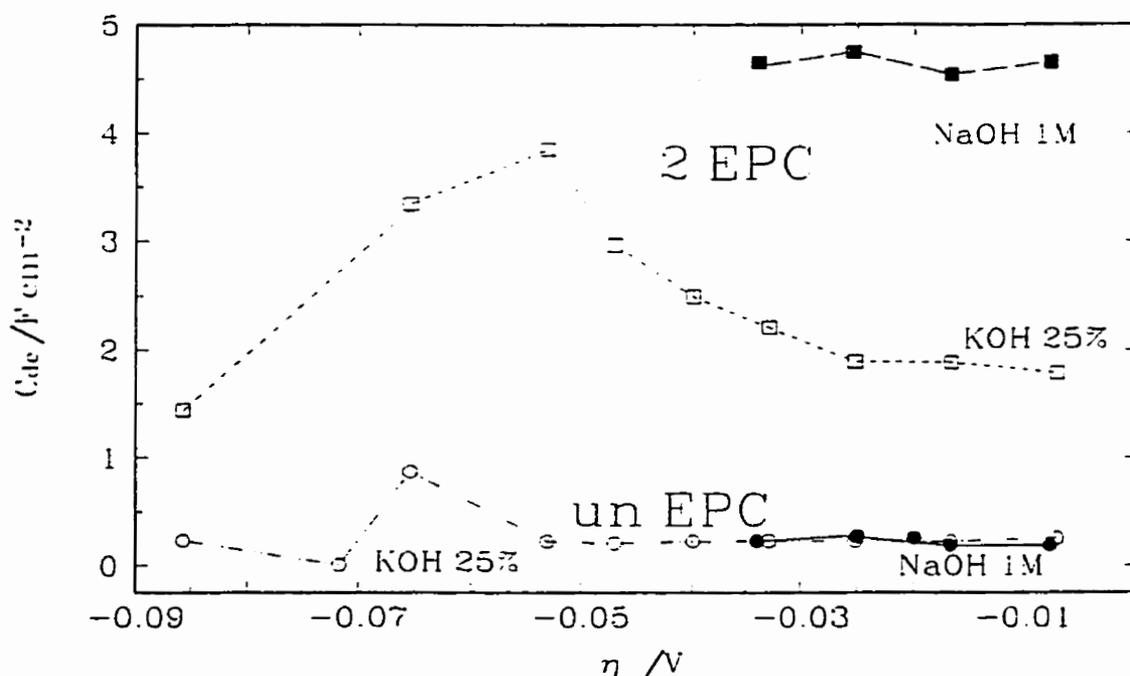


Figure 15. Variation de la capacité de la double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C.

La figure 16 montre la variation du paramètre A en fonction de la surtension. Le premier demi-cercle est indépendant du potentiel tel qu'on peut l'observer sur la figure 16. Les valeurs de $\log A$ sont pratiquement indépendantes de la surtension dans les deux électrolytes lorsque le modèle à un EPC est utilisé. Si on se sert du modèle à deux EPC, on note que les valeurs de $\log A_2$ sont plus élevées dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. Les valeurs de $\log A_2$ diminuent lorsque la surtension devient moins négative c'est-à-dire lorsque $|\eta|$ diminue. En

d'autres termes, A augmente donc R_{tc} diminue lorsque $|\eta|$ augmente. On peut aussi remarquer ce comportement en observant les diagrammes d'impédance, la résistance de transfert de charge étant le rayon du demi-cercle relié à la réaction de dégagement d'hydrogène.

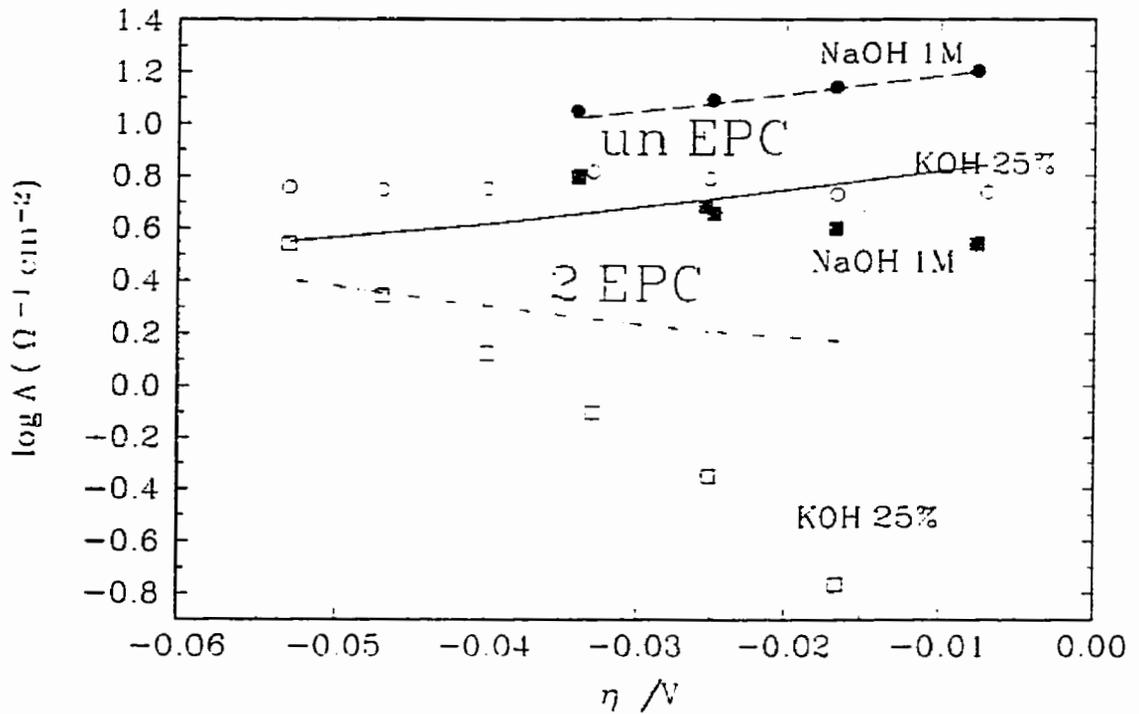
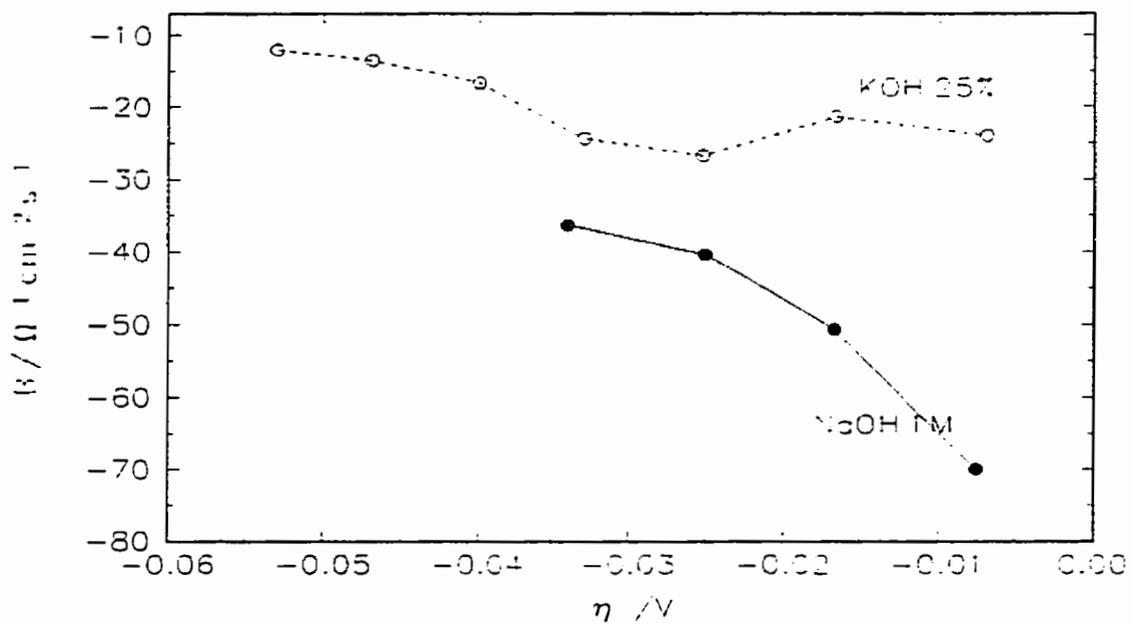


Figure 16. Dépendance du $\log A (=1/R_{tc})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C. Les lignes sont obtenues à partir des constantes de vitesse montrées dans le tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC ou le modèle à deux EPC.

La figure 17 montre la variation des paramètres B et C en fonction de la surtension. Notons d'abord que les valeurs de B sont négatives et sont plus élevées dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M. Dans le cas de C , les valeurs sont plus élevées dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. On remarque ensuite que B diminue lorsque la surtension devient moins négative

a)



b)

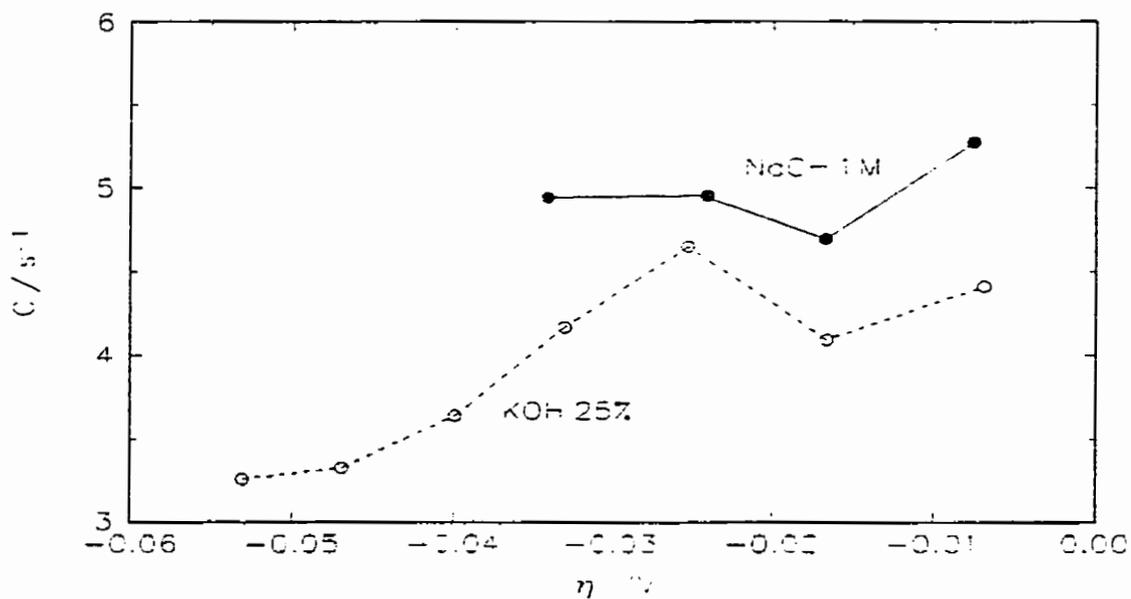


Figure 17. Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C: a) B et b) C .

($|\eta|$ diminue). Les valeurs du paramètre C varient de manière inverse, donc C augmente lorsque $|\eta|$ diminue. Les paramètres B et C peuvent être déterminés seulement lorsque le modèle à un seul EPC est utilisé. Leur présence cause l'apparition du deuxième demi-cercle.

3.1.3.2 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C

Deux demi-cercles ont été observés dans les deux électrolytes à tous les potentiels étudiés. Les diagrammes dans le plan complexe sont montrés à la figure 18. Il est intéressant de noter que le premier demi-cercle est pratiquement indépendant du potentiel dans les deux électrolytes tandis que le second décroît lorsque la surtension augmente. Cette observation est semblable à celle faite pour les électrodes de poudres pressées de Ni-Zn (67) et de Ni-Al (61).

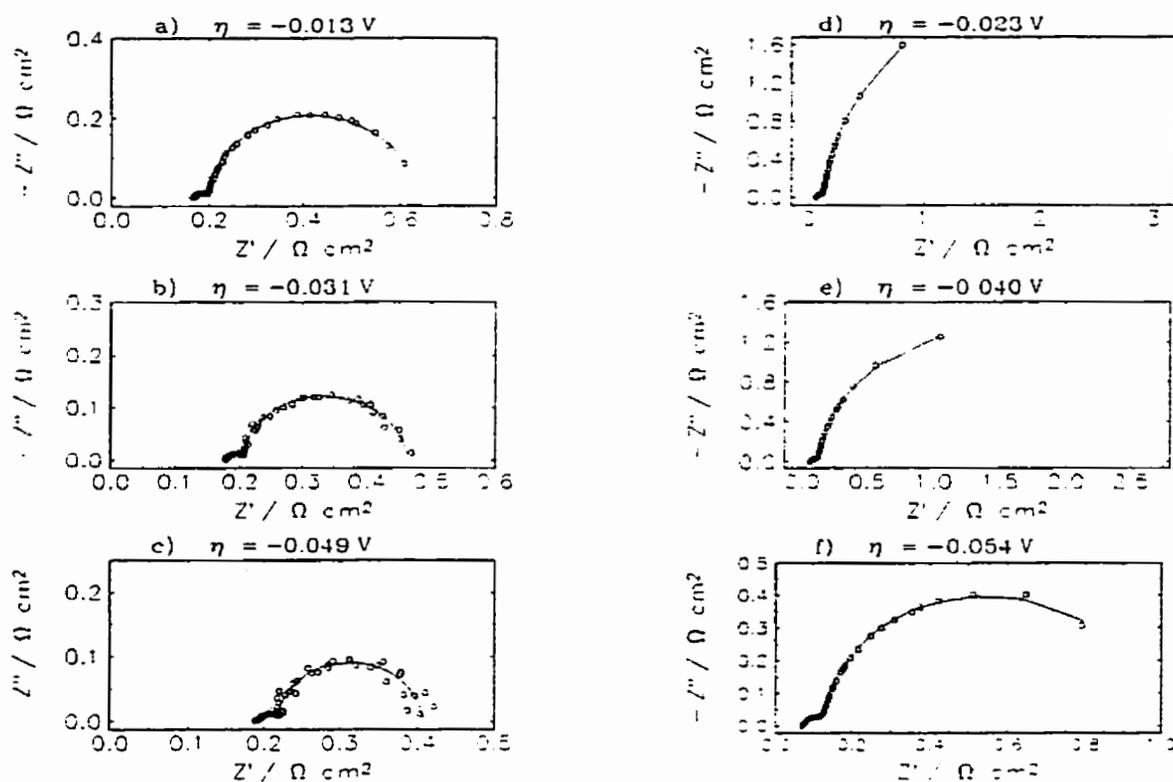


Figure 18. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M à 70°C (a-c) et dans le KOH 25% à 70°C (d-f).

L'analyse des courbes a été effectuée à l'aide des modèles à un EPC et à deux EPC. Aucune différence statistique n'a permis de distinguer entre les deux modèles. Les modèles fractal et poreux n'ont pas permis d'approximer les courbes expérimentales.

La dépendance du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension est présentée à la figure 19. On remarque que le paramètre ϕ est pratiquement indépendant du potentiel et est égal à $\sim 0,8$ dans le KOH 25% et $\sim 0,75$ dans le NaOH 1 M pour le modèle à un EPC. Dans le cas du modèle à deux EPC, la valeur de ϕ pour le deuxième demi-cercle est la même pour les deux solutions et est égale à $\sim 0,95$.

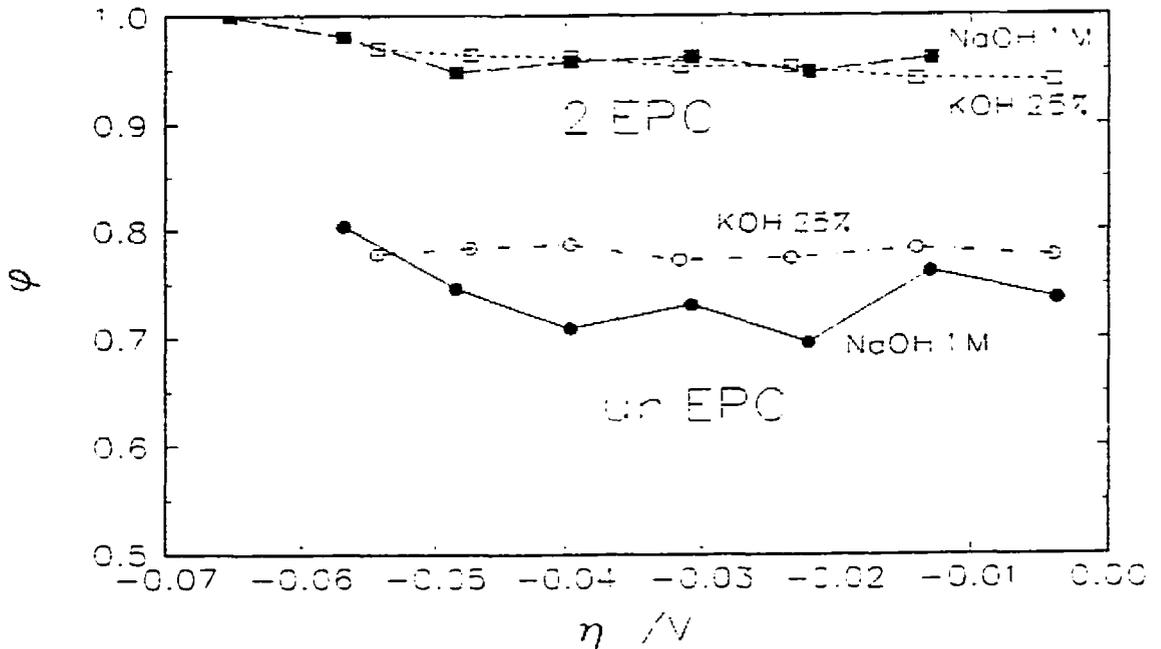


Figure 19. Dépendance du paramètre ϕ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C.

En utilisant les valeurs de T et les angles de phase pour chaque potentiel, la capacité de la double couche peut être calculée. Les valeurs obtenues sont montrées à la figure 20. L'allure des courbes est semblable à la dépendance du paramètre T sur la surtension. En observant les

courbes, on remarque que les valeurs de la capacité de la double couche calculées par le modèle à un seul EPC sont beaucoup plus faibles que celles obtenues en utilisant le modèle avec deux EPC. De plus, on remarque que, dans les deux cas, la capacité de la double couche est légèrement plus élevée dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M.

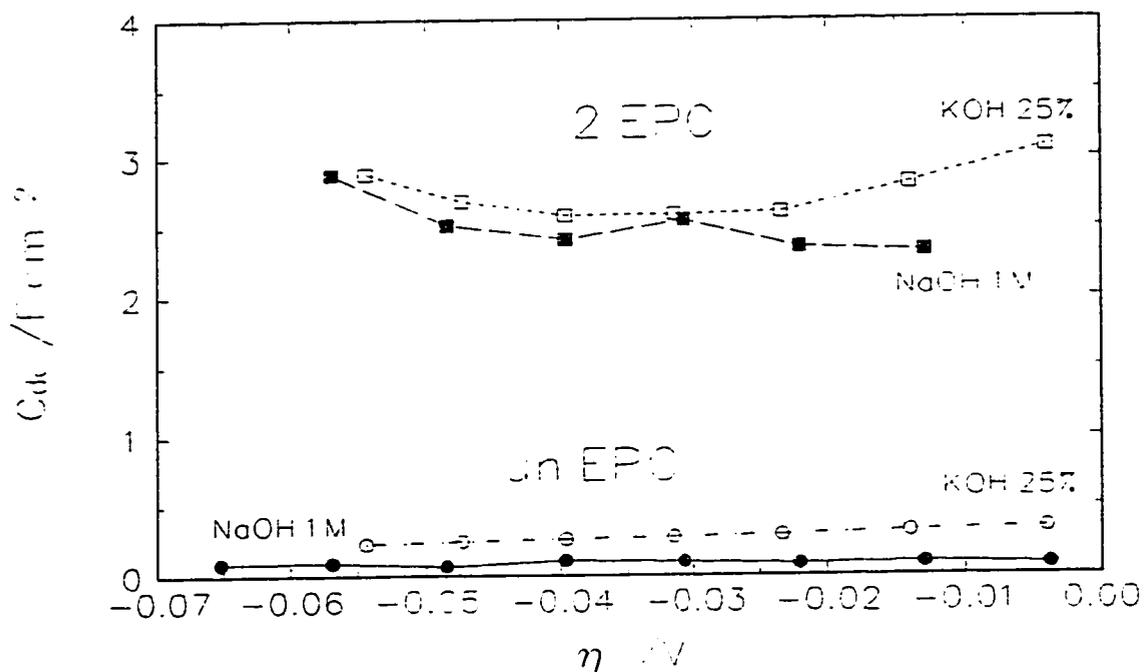


Figure 20. Graphique de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C.

La figure 21 montre la variation du $\log A (=1/R_{ct})$ en fonction de la surtension. On remarque que dans le cas du modèle à un seul EPC, les valeurs de $\log A$ sont pratiquement indépendantes de la surtension dans les deux solutions. La variation du $\log A$ avec le potentiel est différente lorsque le modèle à deux EPC est utilisé. On note que les valeurs de A sont plus faibles lorsque le modèle à deux EPC est employé. On observe aussi que les valeurs de $\log A$ diminuent linéairement lorsque la surtension devient moins négative ($|\eta|$ diminue) et ce quelque soit l'électrolyte en présence mais ce phénomène est plus marqué dans le KOH 25%.

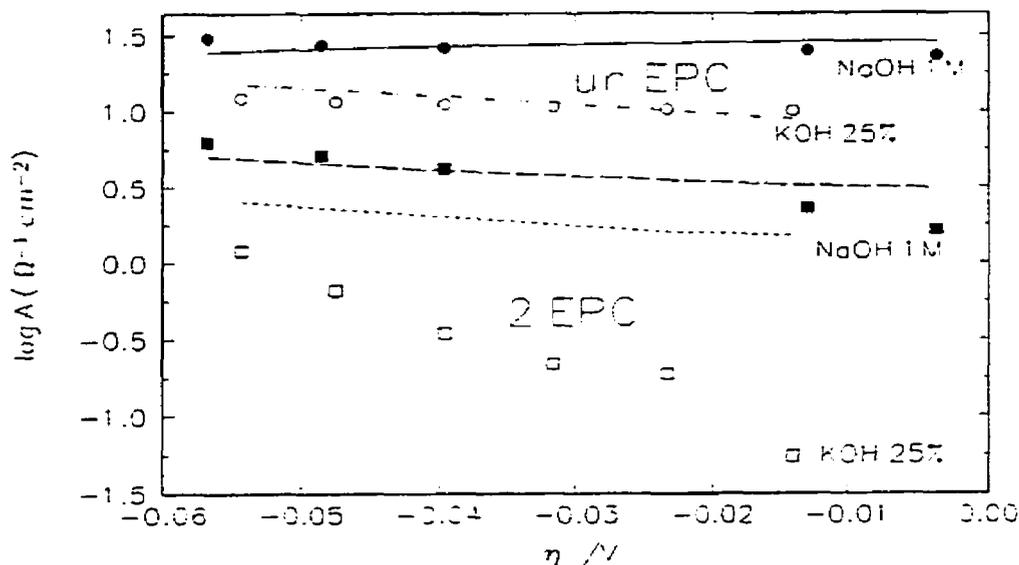


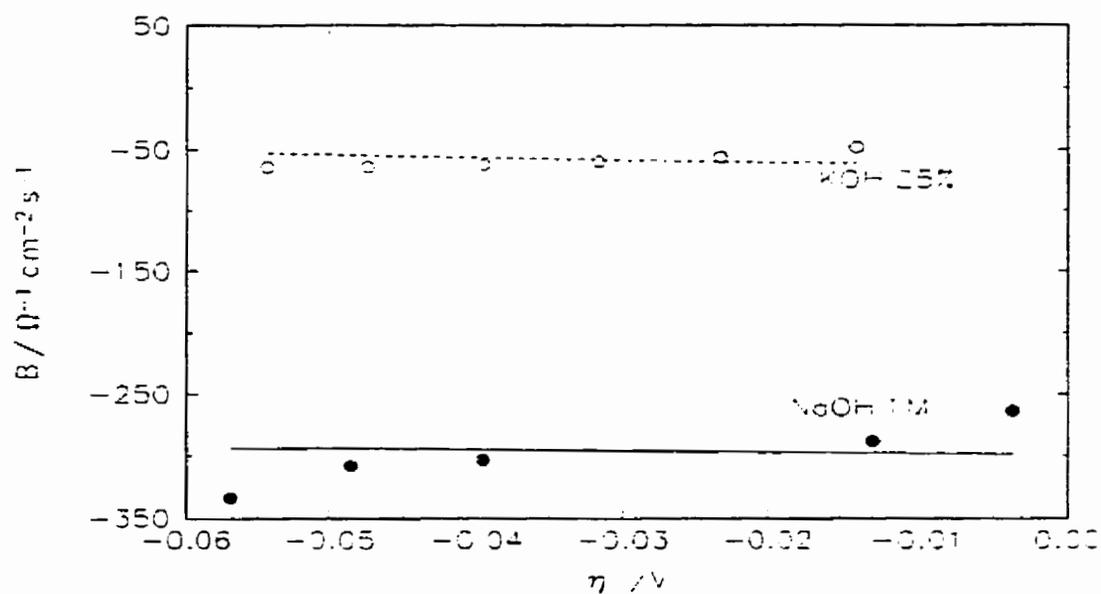
Figure 21. Dépendance du $\log A (=1/R_{tc})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5.

Lorsque le modèle à un EPC est utilisé, les paramètres B et C sont déterminés. La variation de ces paramètres en fonction de la surtension est montrée à la figure 22. Les valeurs de B sont négatives et sont pratiquement indépendantes de la surtension dans les deux solutions. On note aussi que les valeurs sont plus élevées, en valeur absolue, dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. Les valeurs de C augmentent légèrement avec la surtension ($|\eta|$ augmente) et sont plus faibles dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M. Les valeurs des paramètres B et C sont responsables de l'apparition et de la présence du second demi-cercle qui est absent lorsque $A \gg |B/C|$.

3.2 Électrodes de Ni-Al

Les performances des électrodes de Ni-Al préparées par plasma sont étudiées dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C. Avant les études électrochimiques, les électrodes

a)



b)

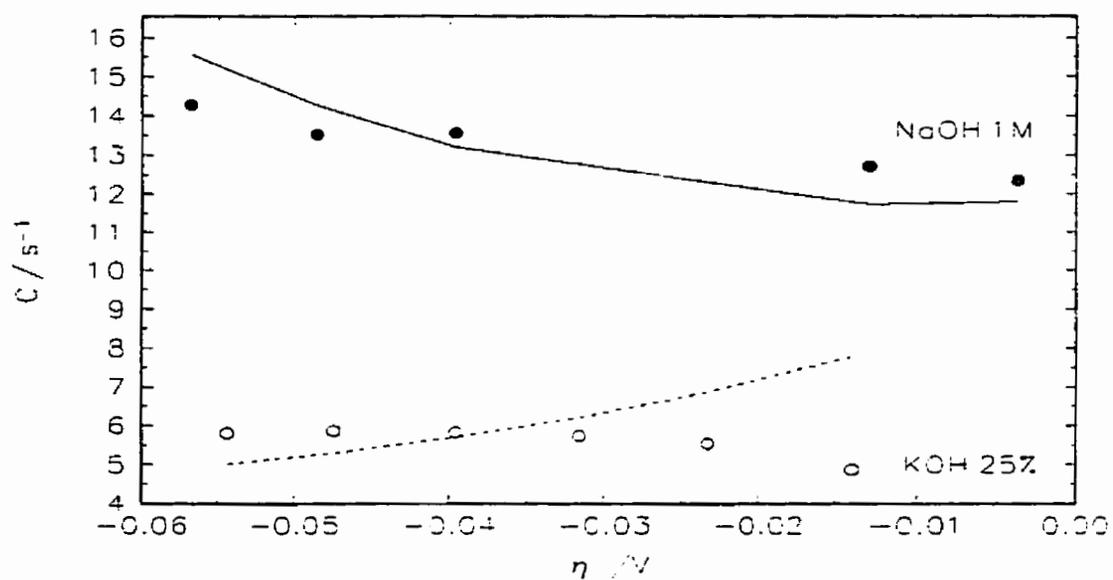


Figure 22. Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C: a) B et b) C . Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5.

sont lixiviées durant 4 heures à 70 °C dans une solution de KOH 25% contenant aussi du NaK tartrate à 10%. Des phases de Ni_2Al_3 et de NiAl_3 ont été identifiées dans l'alliage après la déposition (114, 115, 118).

3.2.1 Microscopie électronique à balayage

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage sont montrées à la figure 23 a) avant lixiviation et b) après lixiviation. La différence entre les surfaces n'est pas très grande. Avant la lixiviation, on remarque plusieurs particules de grosseurs et de formes variées. Après la lixiviation, la plupart de ces particules sont disparues. Toutefois, la porosité ne semble pas beaucoup modifiée.

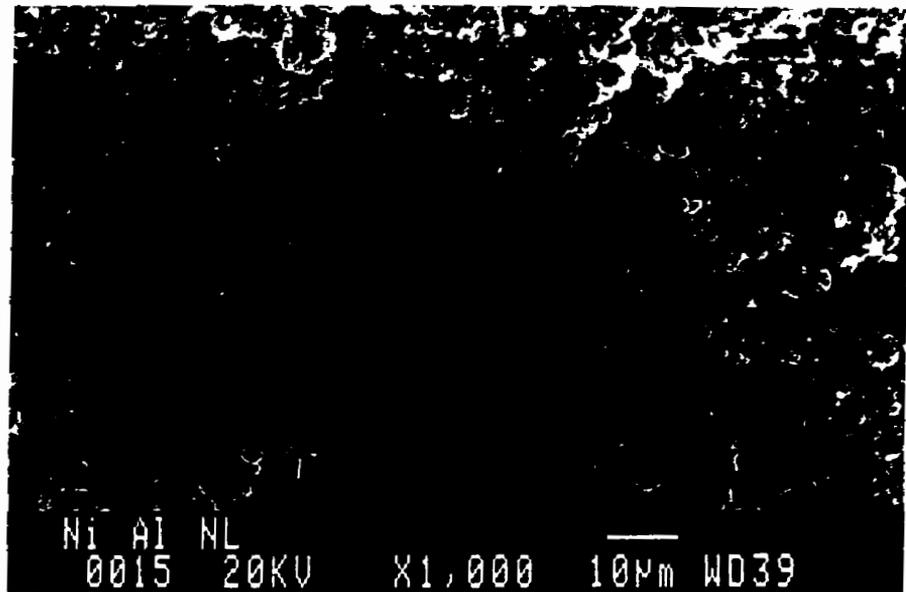
3.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation permettent la détermination de l'activité catalytique pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Il est possible de comparer les électrodes selon les valeurs des paramètres obtenus par l'analyse des courbes. Les électrodes de Ni-Al ont été étudiées à l'aide des courbes de polarisation dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.

3.2.2.1 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C

La figure 24 montre les courbes de polarisation obtenues sur l'électrode de Ni-Al à 25°C. Le tableau 4 contient les paramètres cinétiques. Contrairement aux observations faites pour l'électrode de Ni-Al-Mo, le déplacement du potentiel en circuit ouvert se fait vers des potentiels plus négatifs. Le comportement des électrodes de Ni-Al est aussi différent du point de vue des paramètres cinétiques. Aux deux températures étudiées, l'électrode de Ni-Al-Mo était plus active dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M. Pour le Ni-Al, la situation est

a)



b)

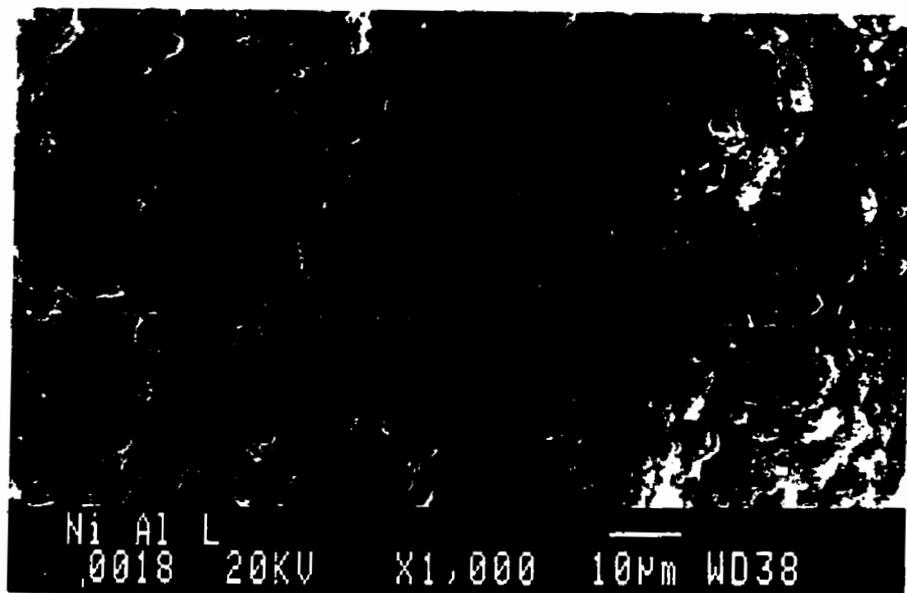
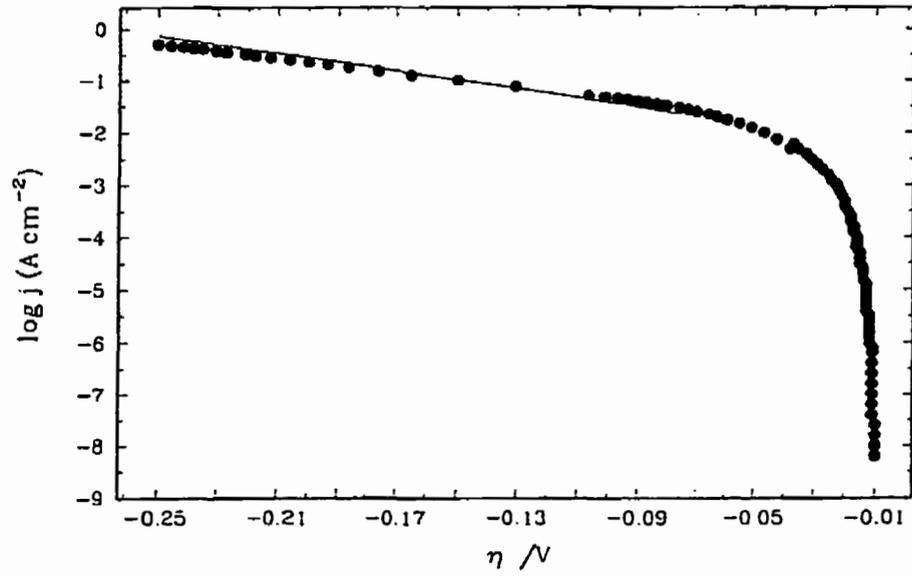


Figure 23. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al préparée par plasma: a) avant lixiviation; b) après lixiviation. Le grossissement est de 1000X.

a)



b)

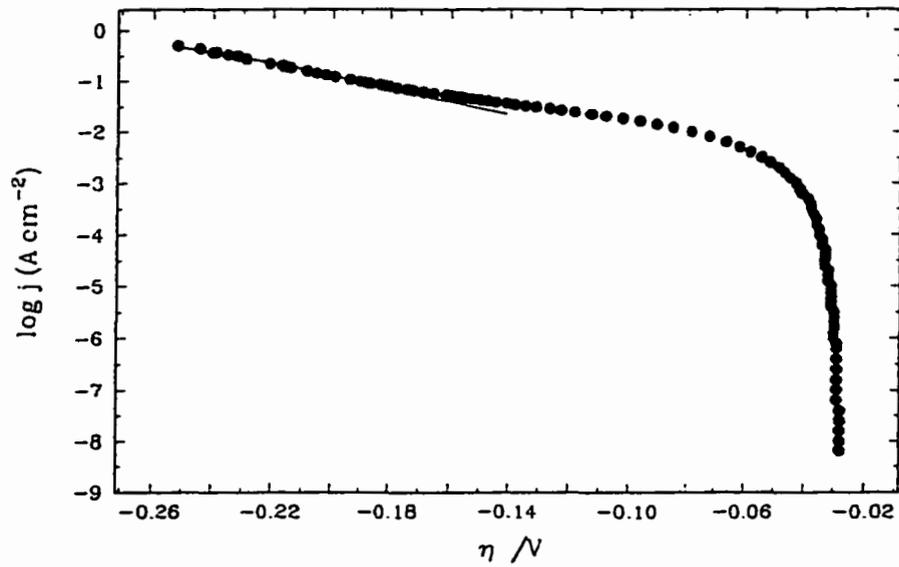


Figure 24. Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al à 25°C: a) dans le NaOH 1 M et b) dans le KOH 25%. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5.

différente. Lorsque l'on regarde les valeurs de la pente de Tafel à 25°C, l'électrode de Ni-Al a une pente plus faible dans le KOH 25% que dans le NaOH 1 M. Toutefois, vu la grande différence dans les valeurs de courant d'échange favorisant le NaOH 1 M au détriment du KOH 25%, l'activité réelle qui est déterminée par la surtension à 250 mA cm⁻² montre que l'électrode de Ni-Al est un peu plus active dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%.

Tableau 4. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C et à 70°C.

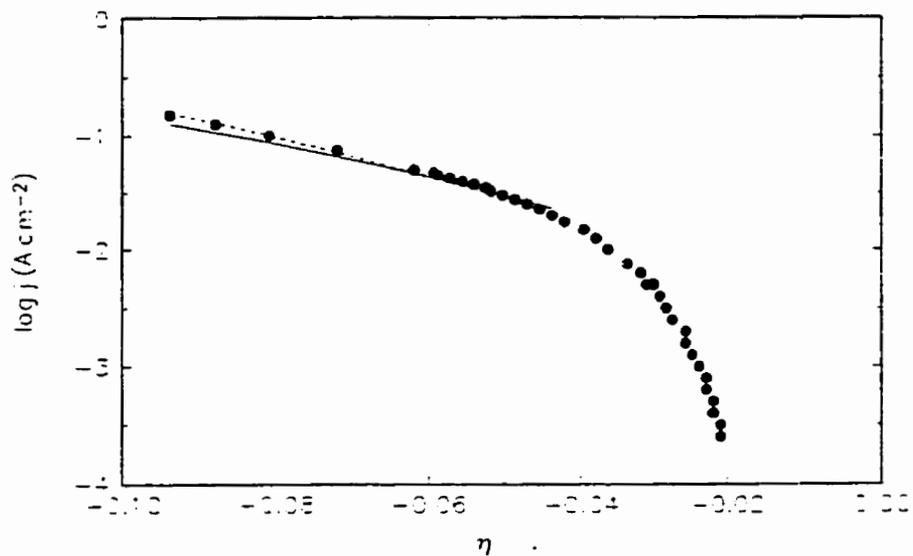
Solution	Température °C	Pente, b mV dec ⁻¹	j_0 mA cm ⁻²	η_{250} mV
NaOH 1 M	25	142	9	206
	70	59	4	105
KOH 25%	25	95	1	226
	70	84	9	119

3.2.2.2 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C

Les courbes de polarisation obtenues sur l'électrode de Ni-Al à 70°C sont montrées dans la figure 25. Un déplacement du potentiel de circuit ouvert vers des valeurs négatives est observé. Ce déplacement a aussi été observé pour certaines électrodes de nickel et de nickel de Raney (96-98, 122, 123). Les paramètres cinétiques sont montrés dans le tableau 4. Une diminution de l'activité avec une augmentation de la concentration en ions hydroxydes est observée. Ce comportement est contraire à celui observé pour l'électrode de Ni-Al-Mo préparée par plasma. Cette diminution d'activité a déjà été observée pour les électrodes de nickel de Raney (97, 104-107).

À 70°C, l'électrode de Ni-Al montre une meilleure activité que l'électrode de Ni-Al-Mo dans

a)



b)

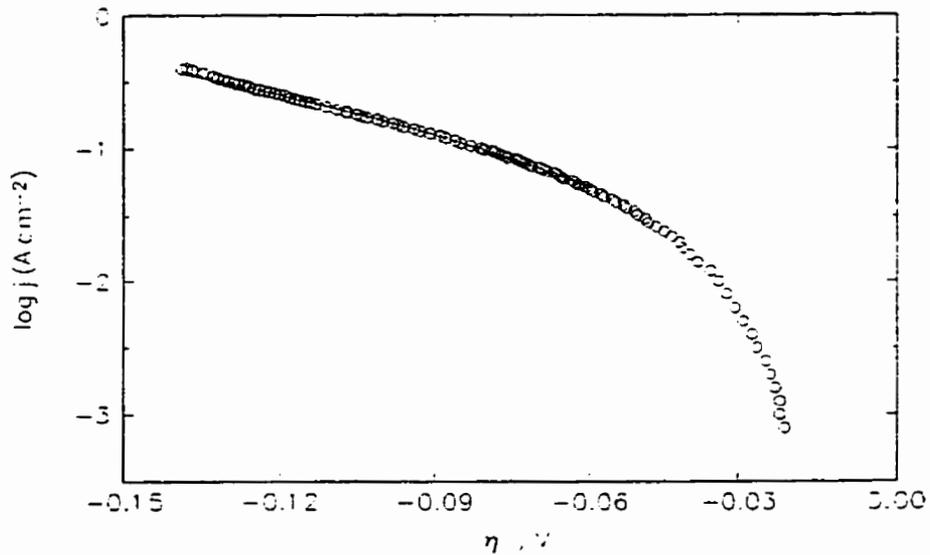


Figure 25. Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode de Ni-Al à 70°C. a) dans le NaOH 1 M et b) dans le KOH 25%. Les droites sont obtenues à partir des constantes de vitesse du tableau 5 en utilisant le modèle à un EPC (—) et le modèle à deux EPC (••).

le NaOH 1 M. Toutefois, le contraire est observé dans le KOH 25%. Les deux électrodes sont plus actives que les électrodes de poudres pressées de Ni-Zn (67) et de Ni-Mo (52) et que l'alliage Ni-Zn préparé par électrodéposition (65). Leur activité est toutefois plus faible que l'électrode de poudres de Ni-Al chauffée à 700°C (61).

3.2.3 La spectroscopie d'impédance

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les électrodes de Ni-Al dans des solutions de NaOH 1 M et de KOH 25% à 25°C et à 70°C. Différents paramètres ont été déterminés.

3.2.3.1 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C

La figure 26 montre les diagrammes dans le plan complexe obtenus à quelques surtensions dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% pour l'électrode de Ni-Al à 25°C. On remarque que deux demi-cercles bien visibles sont obtenus dans le NaOH 1 M. Dans le KOH 25%, il est beaucoup moins évident que deux demi-cercles sont présents. Toutefois, l'analyse par le modèle à un seul EPC n'a pas été possible; les approximations étant très mauvaises. Donc, il semble que deux demi-cercles soient présents; le premier étant très petit et indépendant de la surtension.

La variation du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension est montrée à la figure 27. On remarque que la valeur de ϕ diminue légèrement lorsque la surtension diminue et ce dans les deux électrolytes. Dans le NaOH 1 M, les valeurs passent de $\sim 0,95$ à $\sim 0,8$ pour des surtensions de -120 mV à -40 mV alors que dans le KOH 25%, la variation est de $\sim 0,9$ à $\sim 0,7$ pour des surtensions passant de -160 mV à -55 mV.

En comparant les valeurs de ϕ obtenues dans les deux électrolytes avec celles obtenues

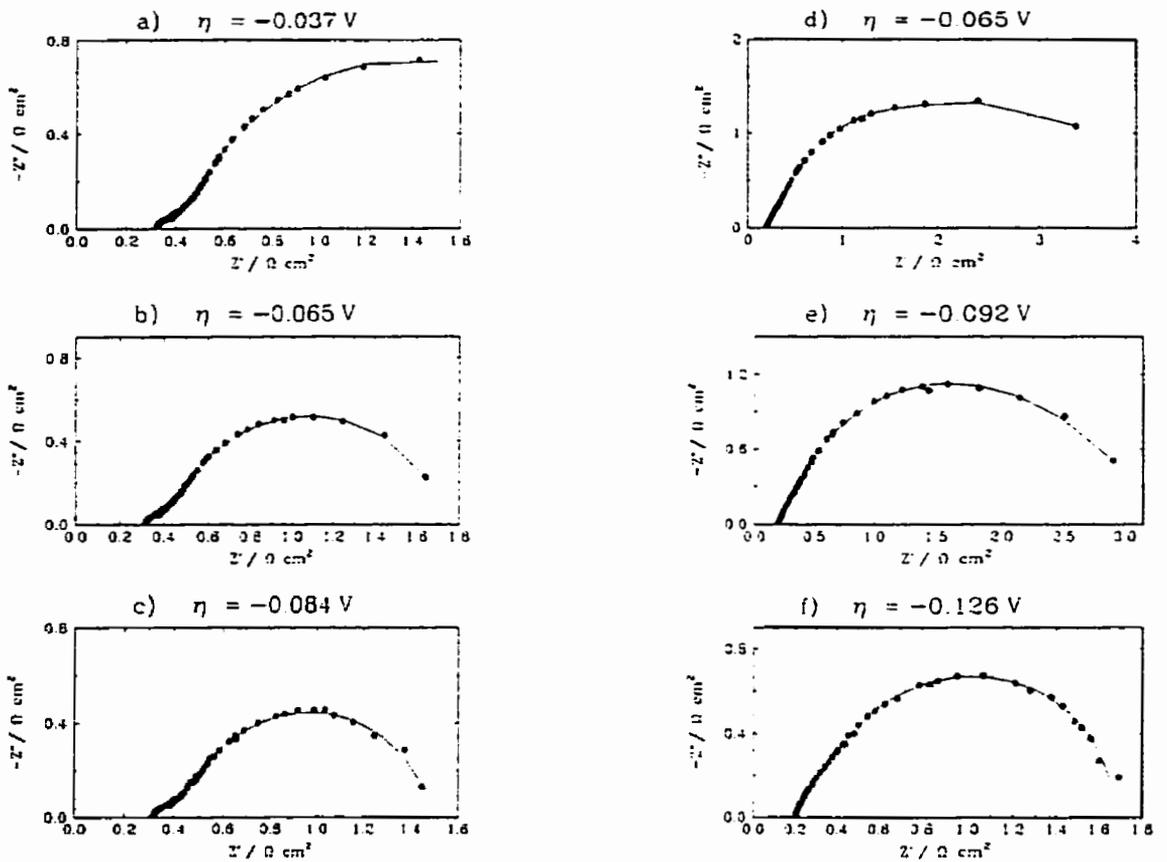


Figure 26. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M à 25°C (a-c) et dans le KOH 25% à 25°C (d-f).

pour l'électrode de Ni-Al-Mo (figure 14), on remarque que les valeurs du paramètre φ sont plus petites pour l'électrode de Ni-Al. Les valeurs pour l'électrode de Ni-Al-Mo sont de $\sim 0,95$ dans les deux électrolytes lorsque le modèle à deux EPC est utilisé. De plus, une différence presque négligeable existe entre les deux solutions pour l'électrode de Ni-Al-Mo alors qu'une différence très visible est obtenue pour l'électrode de Ni-Al.

La figure 28 présente la dépendance de la capacité de la double couche en fonction de la surtension. Notons d'abord que les valeurs de C_{dc} sont plus élevées dans le NaOH 1 M que

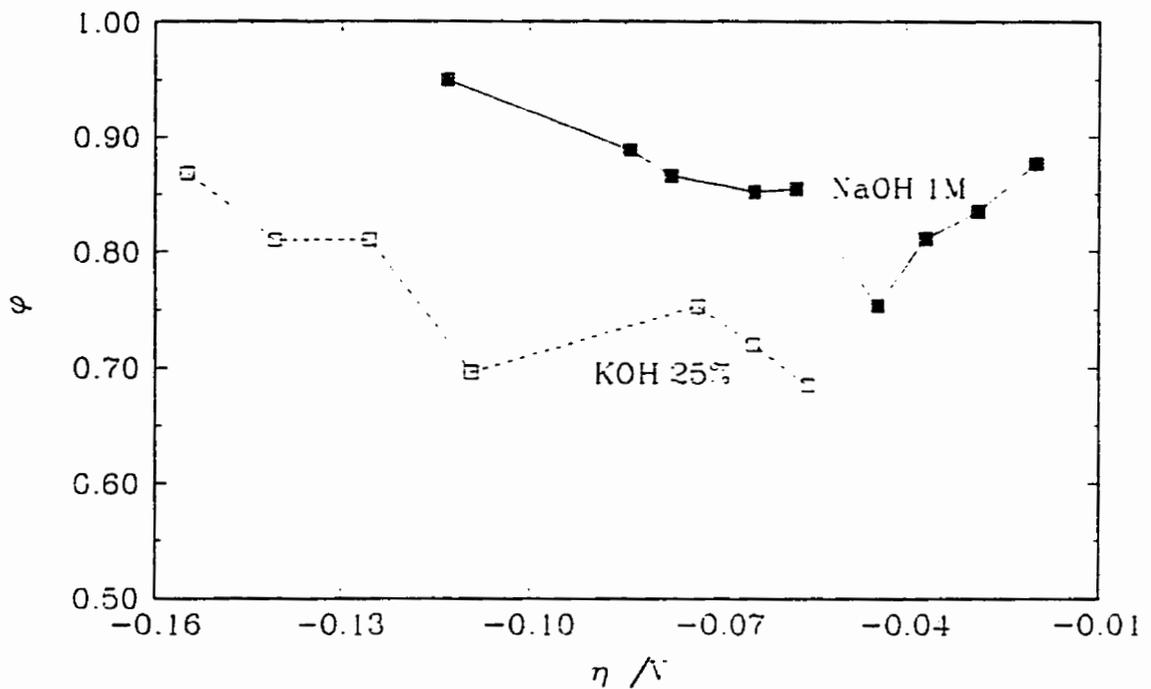


Figure 27. Variation du paramètre ϕ de l'EPC pour le deuxième demi-cercle en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C.

dans le KOH 25%. Ce comportement est le même que celui observé pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans les mêmes conditions. De plus, les valeurs de C_{dc} sont beaucoup plus faibles pour l'électrode de Ni-Al que pour l'électrode de Ni-Al-Mo. Pour l'électrode de Ni-Al dans les deux solutions, on remarque que la C_{dc} augmente légèrement lorsque la surtension diminue. Dans le KOH 25%, la valeur de capacité de double couche passe de 0,2 à 0,6 F cm⁻² lorsque la surtension passe de -160 à -55 mV. Dans le NaOH 1 M, la variation est un peu plus importante, C_{dc} passant de 1 à 1,8 F cm⁻² pour des surtensions allant de -125 à -20 mV.

La figure 29 montre la variation de $\log A$ en fonction de la surtension. Les valeurs de $\log A$ diminuent lorsque la surtension diminue. On remarque aussi que les valeurs de $\log A$ sont plus élevées dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. Cette observation est consistante avec

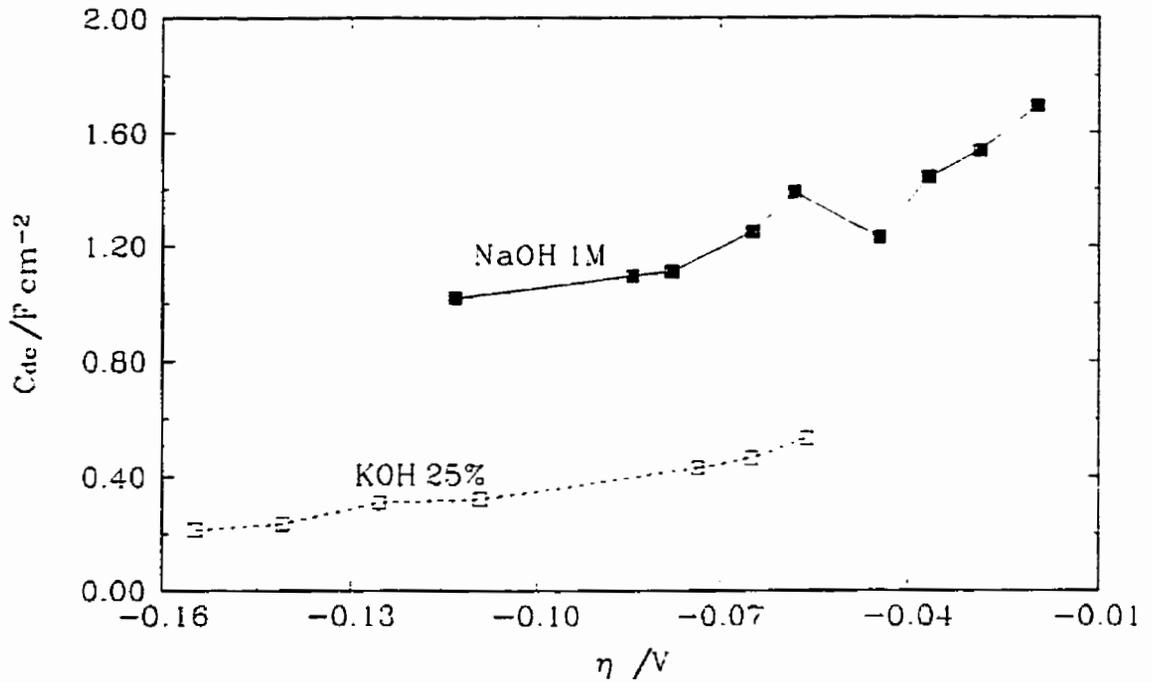


Figure 28. Variation de C_{dc} en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C. Les valeurs de C_{dc} sont obtenues à partir du deuxième demi-cercle.

celle faite pour l'électrode de Ni-Al-Mo dans les mêmes conditions.

3.2.3.2 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C

Les diagrammes dans le plan complexe pour quelques surtensions sont présentés à la figure 30. Deux demi-cercles sont observés dans les deux solutions. Le premier demi-cercle varie en fonction du potentiel donc le modèle à un EPC devrait être le plus adéquat. Ce comportement est différent de celui décrit précédemment dans ce chapitre pour les électrodes de Ni-Al-Mo où le premier demi-cercle dépendait peu du potentiel. Deux modèles ont aussi été utilisés pour expliquer les diagrammes d'impédance. Comme dans le cas des électrodes de Ni-Al-Mo, il n'y avait pas de différences entre ces deux modèles.

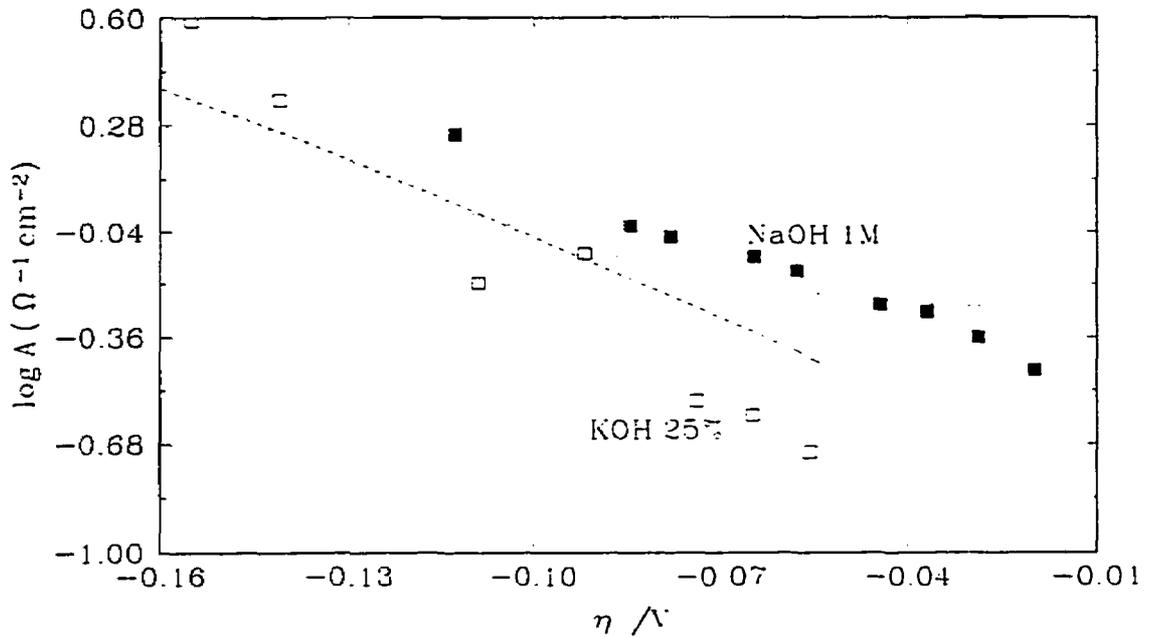


Figure 29. Dépendance du $\log A (=1/R_{ic})$ en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C. Les valeurs sont celles du deuxième demi-cercle et sont obtenues en utilisant le modèle à deux EPC.

La figure 31 montre la dépendance du paramètre ϕ en fonction de la surtension. Selon le modèle à un seul EPC, les valeurs moyennes de ϕ sont semblables dans les deux solutions et sont égales à $\sim 0,8$. Pour le modèle à deux EPC, ces valeurs passent de ~ 1 à $\sim 0,85$ lorsque la surtension devient plus négative.

La variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension se retrouve à la figure 32. Les valeurs de la capacité sont pratiquement indépendantes de la surtension dans tous les cas, soit pour les deux modèles et dans les deux solutions. Toutefois, les valeurs de C_{dc} sont plus élevées dans le NaOH 1 M que dans le KOH 25%. Ce phénomène est différent de celui observé pour l'électrode de Ni-Al-Mo. Les valeurs de capacité sont de 10 à 15 fois plus élevées lorsque le modèle des deux EPC est utilisé.

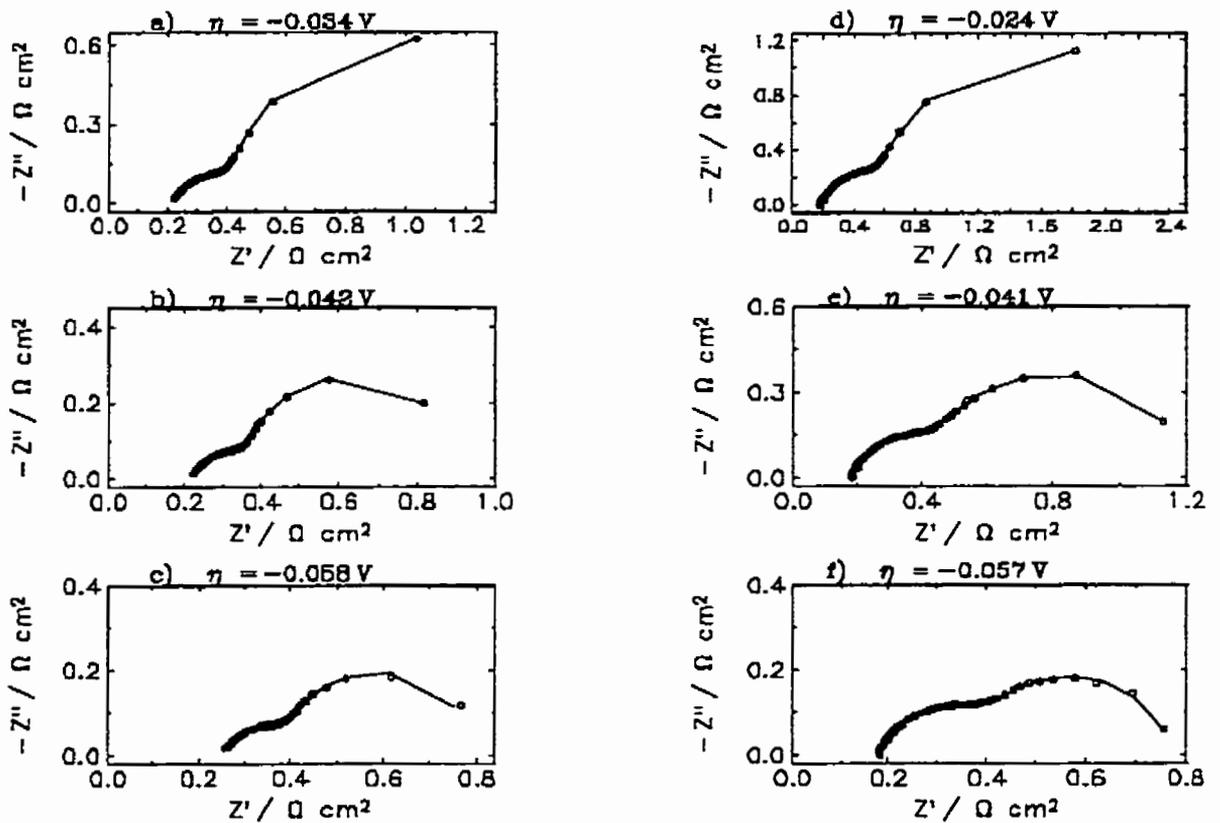


Figure 30. Diagrammes dans le plan complexe obtenus sur une électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M à 70°C (a-c) et dans le KOH 25% à 70°C (d-f).

Dans la figure 33, on retrouve la dépendance du $\log A$ en fonction de la surtension. On remarque que le $\log A$ augmente lorsque la surtension devient plus négative. En considérant le modèle à un seul EPC, les valeurs de $\log A$ sont plus faibles dans la solution de KOH 25% que dans la solution de NaOH 1 M. Ce phénomène vient appuyer les résultats obtenus pour les courbes de polarisation qui sont contenus dans le tableau 4. Toutefois, la différence est légère pour les fortes surtensions et plus prononcée pour les potentiels plus faibles.

La variation des paramètres B et C est montrée à la figure 34 a et b. Le paramètre B est négatif et $|B|$ et C augmentent lorsque la surtension devient plus négative. Les valeurs

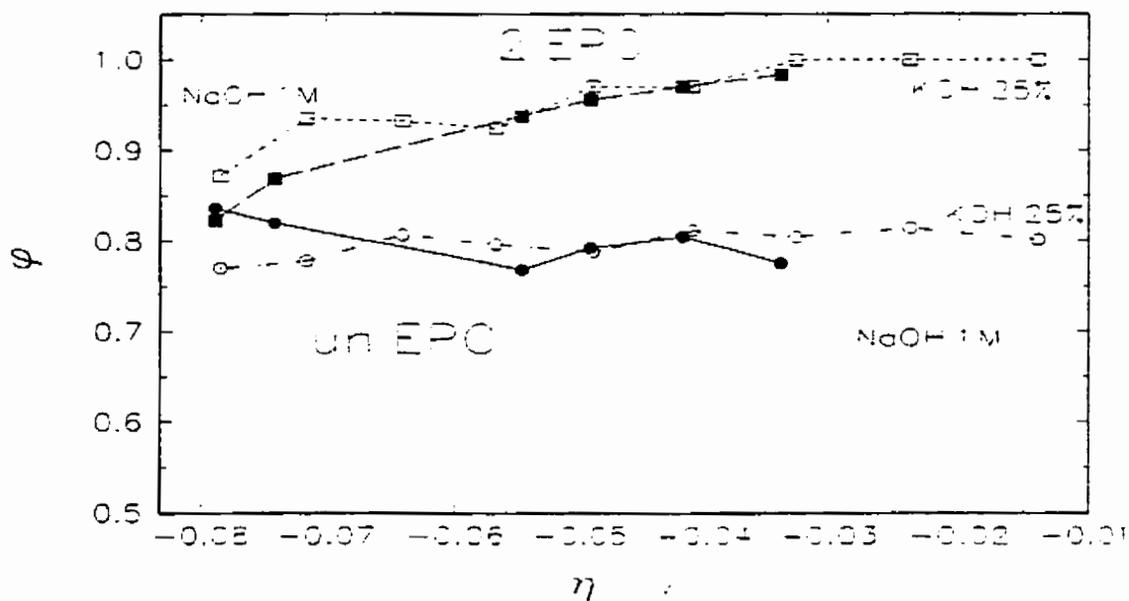


Figure 31. Variation du paramètre ϕ de l'élément à phase constante en fonction de η pour l'électrode de Ni-Al dans les solutions de NaOH 1 M et de KOH 25% à 70°C.

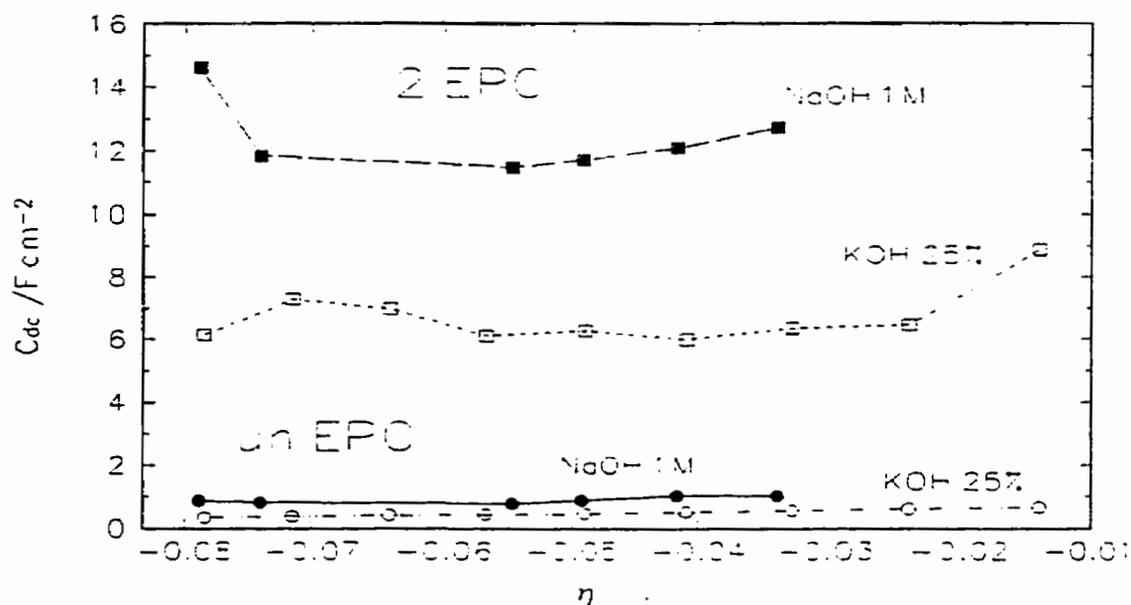


Figure 32. Variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans les solutions de NaOH 1 M et de KOH 25% à 70°C.

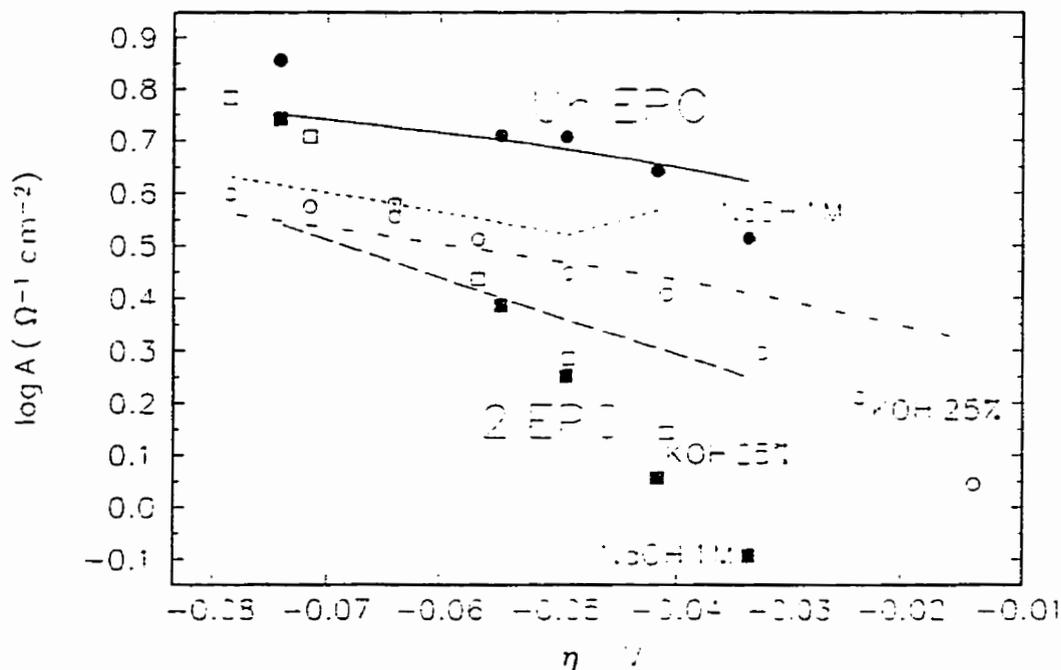


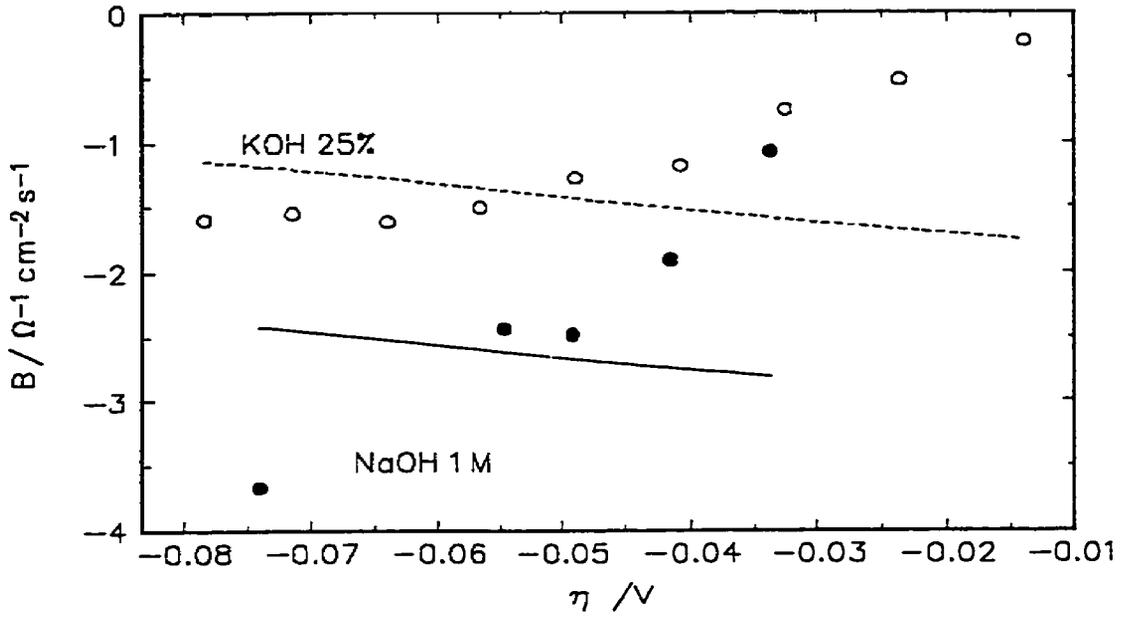
Figure 33. Dépendance du $\log A$ ($=1/R_{ic}$) en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C.

de $|B|$ sont environ 100 fois plus petites que celles observées pour l'électrode de Ni-Al-Mo. Ce phénomène est confirmé par le fait que le deuxième demi-cercle des diagrammes dans le plan complexe est plus petit pour l'électrode de Ni-Al que pour l'électrode de Ni-Al-Mo. Les valeurs de C augmentent avec la surtension négative pour les deux solutions. Les valeurs du paramètre C sont ~ 5 à 15 fois plus faibles que pour l'électrode Ni-Al-Mo.

3.3 Constantes de vitesse

Les constantes de vitesse pour la RDH ont été calculées en utilisant la méthode des moindres carrés non-linéaires pour l'approximation des résultats expérimentaux en supposant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Les calculs ont été effectués avec les résultats obtenus pour chacun des modèles utilisés pour l'approximation des diagrammes dans le plan complexe.

a)



b)

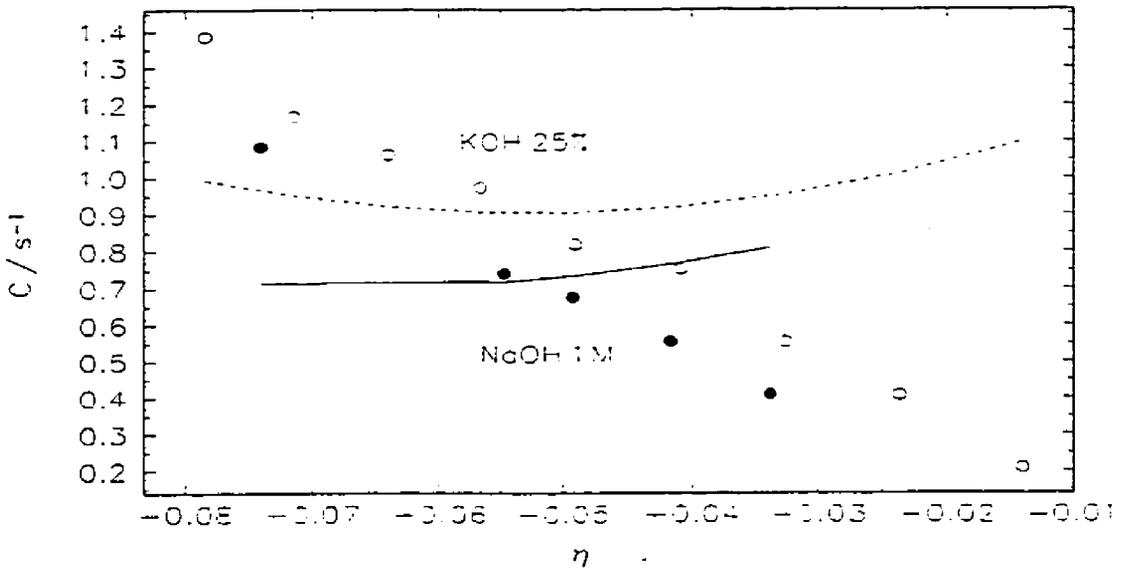


Figure 34. Variation des paramètres en fonction de la surtension pour l'électrode de Ni-Al dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C: a) B et b) C .

3.3.1 Études dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 25°C

Les courbes approximées lors du calcul des constantes de vitesse sont présentées aux figures 11, 16, 24 et 29. Dans la figure 11, les lignes pointillées représentent les résultats de la simulation avec les paramètres obtenus du modèle à un EPC et les lignes pleines pour ceux obtenus à l'aide du modèle à deux EPC. Pour l'électrode de Ni-Al, seul le modèle à deux EPC a pu approximer les diagrammes dans le plan complexe, donc une seule approximation des constantes de vitesse a pu être effectuée.

Les constantes de vitesse obtenues sont montrées dans le tableau 5. On remarque que les erreurs sont plus grandes pour certaines constantes que les valeurs calculées ce qui signifie que les constantes ne peuvent pas être déterminées sauf celle de l'étape limitante. On peut aussi constater que les approximations ne sont pas très bonnes (figures 11 et 16) et sont pires lorsque le modèle à deux EPC est utilisé. On peut donc supposer que le modèle à un EPC est plus adéquat pour l'approximation des diagrammes d'impédance (figure 13) mais que l'erreur dans la détermination des paramètres A , T et φ demeure assez grande pour causer des imprécisions très importantes lors de l'approximation des constantes de vitesse. Dans le cas de l'électrode de Ni-Al, les approximations sont assez bonnes. Les constantes de vitesse obtenues à 25°C sont semblables à celles obtenues à 70°C. Ces meilleurs résultats pour les constantes peuvent provenir d'une meilleure approximation des diagrammes d'impédance tel que montré à la figure 26.

3.3.2 Dans le NaOH 1 M et dans le KOH 25% à 70°C

Pour le modèle à un seul EPC, les valeurs de A , B , C et i ont été utilisées pour déterminer les constantes de vitesse et les résultats obtenus sont présentés au tableau 5. Les résultats des simulations sont présentés aux figures 12, 21 et 22 dans le cas du Ni-Al-Mo et aux figures 25, 33 et 34 pour l'électrode de Ni-Al.

Pour le modèle à deux EPC, les paramètres A du deuxième demi-cercle de même que les valeurs de i obtenues des courbes de polarisation ont été utilisés pour déterminer les constantes de vitesse. Les courbes approximées sont présentées aux figures 25, 33 et 34 pour l'électrode de Ni-Al et dans les figures 12, 21 et 22 dans le cas de l'électrode de Ni-Al-Mo. Il est à noter que les approximations sont bonnes pour les courbes de Tafel peu importe le modèle utilisé. Pour ce qui est des paramètres d'impédance, les approximations ne sont pas très bonnes et sont pires pour les électrodes de Ni-Al que pour celles de Ni-Al-Mo. Cela indique donc que le modèle à un seul EPC est plus approprié pour décrire les résultats expérimentaux.

Tableau 5. Paramètres cinétiques obtenus à partir des mesures de spectroscopie d'impédance et des courbes de polarisation stationnaire pour les électrodes de Ni-Al-Mo et de Ni-Al. Les calculs sont effectués en supposant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Les constantes ont été obtenues en utilisant les paramètres du modèle à un EPC.

Solution	Température/ °C	k_1 / mol cm ⁻² s ⁻¹	k_{-1} / mol cm ⁻² s ⁻¹	k_2 / mol cm ⁻² s ⁻¹
(Ni-Al)				
NaOH 1 M	25	$(3,5 \pm 0,7) \times 10^{-8}$	$(1,7 \pm 1,9) \times 10^{-8}$	$(1,7 \pm 1,4) \times 10^{-7}$
	70	$(2,3 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	$(9 \pm 1) \times 10^{-7}$
KOH 25%	25	$(4,2 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-8}$
	70	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	$(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
(Ni-Al-Mo)				
NaOH 1 M	25	$(8 \pm 1) \times 10^{-8}$	$(1,2 \pm 0,9) \times 10^{-6}$	$(3 \pm 4000) \times 10^{-3}$
	70	$(5,8 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	$(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
KOH 25%	25	$(21,0 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-6}$	$(8 \pm 2000) \times 10^{-3}$
	70	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

Pour $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

Dans le tableau 5, l'ordre des constantes est choisi de façon à ce que k_r soit la plus faible mais il y a deux solutions possibles. Il est impossible par les méthodes utilisées de déterminer si c'est l'étape de Volmer ou celle de Heyrovsky qui est l'étape limitante de la réaction.

3.4 Rugosité

La rugosité de la surface obtenue pour les électrodes préparées par déposition au plasma est présentée au tableau 6. Le facteur de rugosité est calculé en divisant les valeurs de capacité de la double couche moyenne obtenues des mesures de la spectroscopie d'impédance par la capacité de la double couche d'une surface métallique lisse qui est de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ (123). Le facteur de rugosité est plus faible pour l'électrode de Ni-Al-Mo que pour l'électrode de Ni-Al et ce peu importe la concentration ou la température de l'électrolyte. De plus, la variation de la rugosité en fonction de la concentration en ions hydroxydes est différente selon l'électrode. Pour l'électrode de Ni-Al, la rugosité décroît lorsque la concentration en OH^- augmente et ce aux deux températures. Cette observation est en accord avec une diminution de l'accessibilité de la surface lorsque la viscosité augmente. Pour l'électrode de Ni-Al-Mo, c'est pratiquement l'inverse qui se produit. À 25°C , la rugosité est la même dans les deux électrolytes alors qu'à 70°C , on note une grande augmentation du facteur de rugosité lorsque la concentration en ions OH^- augmente.

À 70°C , le changement du facteur de rugosité est en accord avec la variation d'activité électrochimique donnée par les paramètres de Tafel (Tableaux 3 et 4). L'activité de l'électrode de Ni-Al diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente alors que l'activité de l'électrode de Ni-Al-Mo augmente avec l'augmentation de la concentration en ions OH^- . À 25°C , il n'y a pas vraiment de corrélation entre l'activité électrochimique et la rugosité des électrodes.

On note aussi que le facteur de rugosité diminue avec une augmentation de la température

pour les deux électrodes dans le NaOH 1 M alors que dans le KOH 25%, le facteur de rugosité augmente avec la température. Le comportement des deux électrodes dans le NaOH 1 M est contraire à ce qui a été observé pour les électrodes de poudres pressées de Ni-Al (61) et est difficilement explicable. On peut espérer une augmentation du facteur de rugosité en fonction de la température puisque dans ce cas, la viscosité de la solution diminue donc les pores doivent être plus accessibles. C'est ce qui semble se produire dans le KOH 25% pour les deux électrodes.

Tableau 6. Rugosité, R , de la surface obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance pour les électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo.

Solution	Température /°C	R
(Ni-Al)		
NaOH 1 M	25	70000
	70	45000
KOH 25%	25	15000
	70	25000
(Ni-Al-Mo)		
NaOH 1 M	25	12500
	70	4000
KOH 25%	25	12500
	70	14000

3.5 Conclusions pour les électrodes préparées par plasma

L'étude de l'activité électrochimique des électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo préparées par plasma a été effectuée à l'aide des techniques de spectroscopie d'impédance et des courbes de polarisation stationnaire. Deux modèles de circuits électriques ont été utilisés pour décrire les résultats expérimentaux. Les approximations ont permis de déterminer que le modèle à un seul EPC, où les paramètres B et C décrivent le deuxième demi-cercle, est le plus approprié pour décrire les résultats sauf pour l'électrode de Ni-Al à 25°C où le modèle à deux EPC s'est avéré le seul modèle permettant l'approximation des résultats.

L'électrode de Ni-Al-Mo a montré une plus grande activité dans le KOH 25% alors que l'électrode de Ni-Al s'est avérée un peu plus active dans le NaOH 1 M. La rugosité de l'électrode de Ni-Al est plus élevée que celle de l'électrode de Ni-Al-Mo mais l'activité est inversée. Cela démontre une plus grande activité intrinsèque du matériau initial. C'est le premier exemple d'une augmentation significative de l'activité catalytique intrinsèque d'une électrode à base de nickel. Jusqu'à maintenant, toutes les électrodes de nickel avaient des activités intrinsèques similaires (235, 257).

La détermination des paramètres cinétiques est moins précise dans le cas du Ni-Al que pour le Ni-Al-Mo. Cette observation est due au support qui était une grille pour le Ni-Al et un cylindre de Cu pour le Ni-Al-Mo. Une imprécision dans la surface géométrique entraîne une certaine erreur dans la correction par unité de surface réelle. L'adhérence du dépôt sur le cuivre était plus faible que sur la grille de nickel. Il faut noter aussi que les calculs de la capacité de la double couche ne sont pas très précis lorsque les valeurs du paramètre ϕ sont faibles. Une grande erreur est alors introduite dans les calculs. Donc, il en découle une grande erreur sur la capacité de la double couche et par conséquent sur les facteurs de rugosité.

La présence de molybdène dans l'alliage entraîne une différence dans la structure du dépôt.

Les grains sont plus petits et il y a enrichissement de la surface en phase de Ni_2Al_3 (23). La présence d'îlots de molybdène a aussi été observée. La présence de ces structures augmente l'activité et la stabilité des électrodes. L'augmentation de l'activité du nickel par l'ajout de molybdène est rapportée dans la littérature (117).

Une autre observation intéressante est la grande augmentation de la rugosité de l'électrode de Ni-Al-Mo en passant du NaOH 1 M au KOH 25% alors que pour l'électrode de Ni-Al, la rugosité diminue. Ce phénomène est en accord avec l'activité catalytique observée. Toutefois, le comportement de l'électrode de Ni-Al-Mo est contraire à la plupart des résultats rapportés jusqu'à présent sur des matériaux de type nickel de Raney. Ces résultats indiquent que la structure et la surface obtenue après la lixiviation sont responsables de la grande activité des électrodes de Ni-Al-Mo.

CHAPITRE 4

ÉLECTRODES D'ALUMINIUM SUR NICKEL

L'électrodéposition d'aluminium sur des cylindres de Ni pour la préparation d'alliages de Ni-Al a été effectuée selon différentes conditions décrites dans le chapitre 2 (Partie expérimentale). La méthode D. décrite dans la section 2.1.2, est celle qui a donné les électrodes ayant les meilleures propriétés physiques. C'est en fait la seule méthode qui a permis l'obtention d'un dépôt assez uniforme et adhérent pour permettre l'utilisation des électrodes pour des études électrochimiques subséquentes. Une couche d'aluminium d'environ 2 à 3 μm était déposée.

Deux séries d'électrodes ont été préparées pour les études électrochimiques. Une première série comportait quatre électrodes qui ont été chauffées à 700°C sous atmosphère d'azote durant des temps différents, soit 48, 72, 96 et 120 heures. Une autre série comportait 6 électrodes toutes chauffées durant 120 heures. Les résultats des deux séries sont très différents. C'est pourquoi seulement quelques résultats sont présentés ici et l'étude n'a pas été poussée plus loin dû au manque de reproductibilité des résultats et à la faible activité des électrodes.

4.1 Microscopie électronique à balayage

Des électrodes chauffées durant 120 heures ont été observées à l'aide de la microscopie électronique à balayage avant et après les mesures électrochimiques (figure 35). Avant la lixiviation, on remarque des îlots brillants recouvrant toute la surface de l'électrode de manière assez uniforme. Après la lixiviation et les mesures électrochimiques, la plupart de ces sphères sont disparues et la surface est maintenant recouverte par des trous. On peut donc penser que

a)



b)

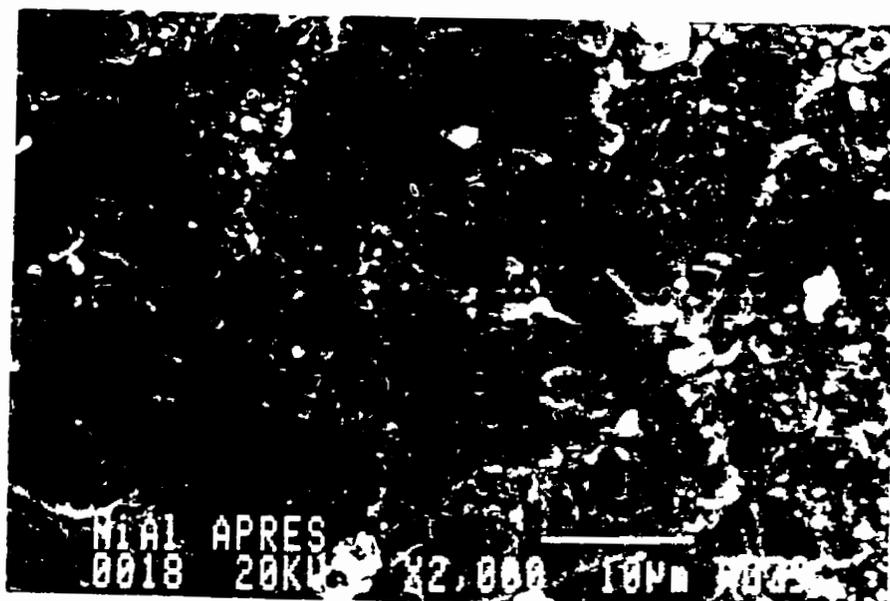


Figure 35. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une électrode de Ni-Al préparée par électrodéposition d'Al sur support de Ni: a) avant lixiviation et b) après lixiviation. Le grossissement est de 2000X.

ces sphères étaient composées en majorité d'aluminium qui a été lixivié ou d'une phase très riche en aluminium mal attachée à la surface qui se serait détachée lors de la lixiviation.

4.2 Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X a été effectuée sur une électrode chauffée durant 120 heures à 700°C avant la lixiviation et après l'utilisation pour les mesures électrochimiques (figure 36). On remarque la disparition complète des pics caractéristiques de l'aluminium sur le patron de diffraction après les mesures électrochimiques. Ce phénomène confirme l'observation faite par la microscopie électronique à balayage soit la disparition des îlots brillants recouvrant toute la surface de façon assez uniforme avant la lixiviation et disparaissant après les mesures. Aucune autre phase n'a été identifiée car tous les pics pouvaient être attribués soit au nickel soit à l'aluminium dans des phases pures.

4.3 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues dans le NaOH 1M à 25°C sont présentées aux figures 37 et 38. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont montrés dans le tableau 7. Un déplacement du potentiel de circuit ouvert vers des potentiels positifs est observé dans quelques cas. Ce déplacement atteint jusqu'à 500 mV pour l'électrode chauffée durant 120 heures.

En observant les courbes, on remarque d'abord que le comportement des électrodes après 48 et 96 heures de chauffage est assez similaire. Les courbes présentent deux pentes, soit une près de 360 mV déc⁻¹ et l'autre d'environ 130 mV déc⁻¹. On constate aussi que la valeur de la surtension à 250 mA cm⁻² est la même dans les deux cas, soit de 710 mV. L'électrode chauffée durant 72 heures a un comportement un peu différent des deux précédentes mais on retrouve quand même deux pentes. La plus élevée est assez différente (266 mV déc⁻¹) de celle

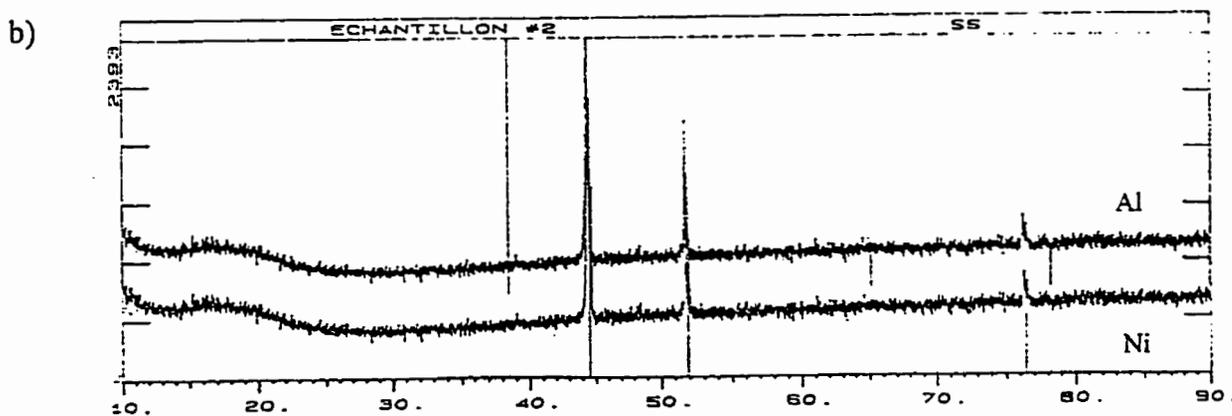
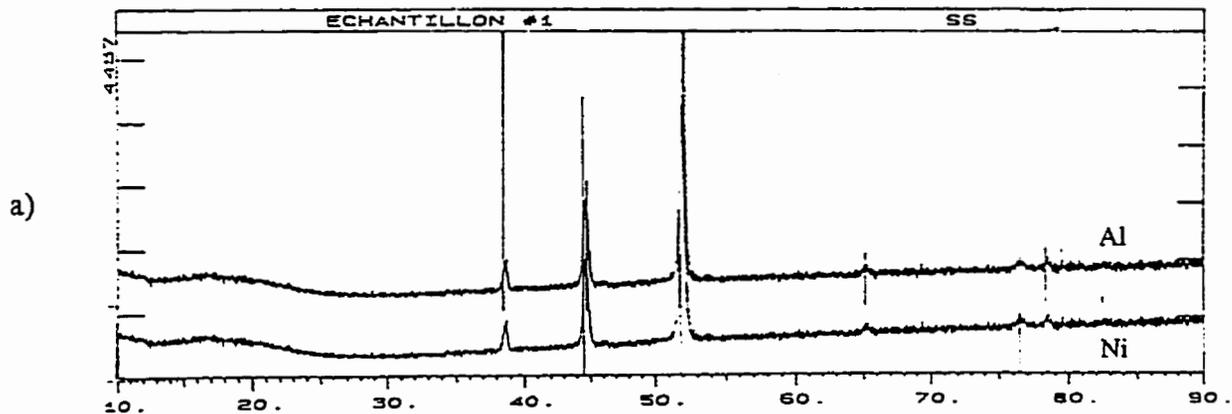


Figure 36. Patrons de diffraction des rayons-X obtenus pour l'électrode d'aluminium sur nickel: a) avant l'utilisation; b) après la lixiviation et les mesures électrochimiques.

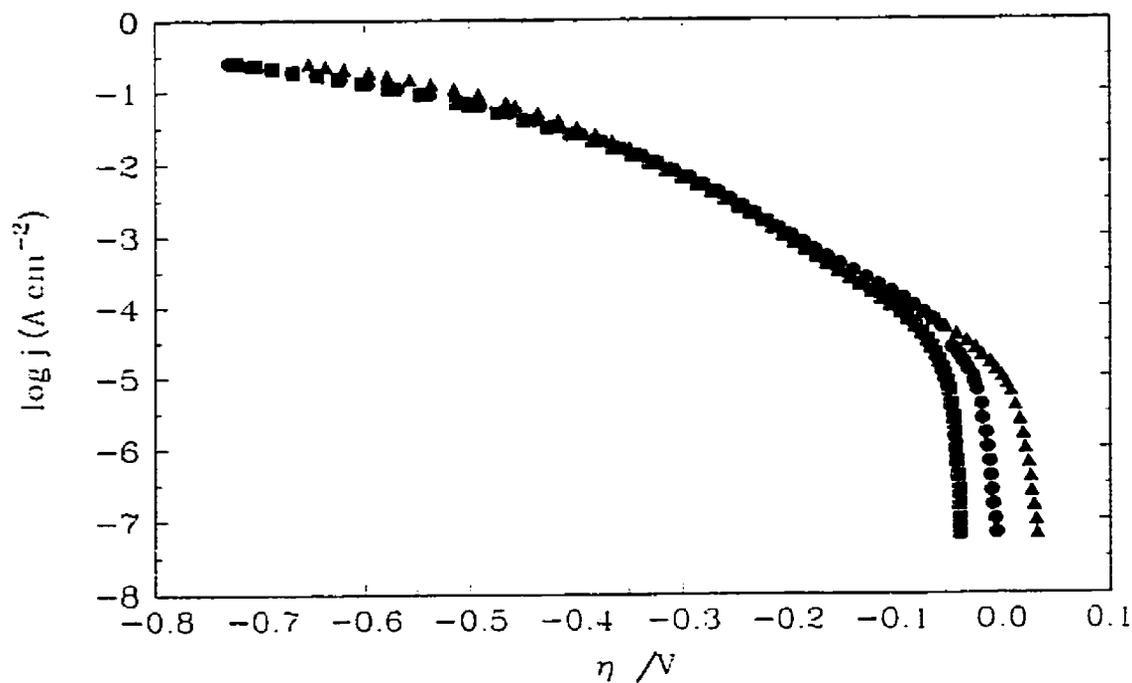


Figure 37. Courbes de polarisation obtenues sur des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 48 heures; (▲) 72 heures; (■) 96 heures.

Tableau 7. Paramètres cinétiques obtenus pour des électrodes d'Al sur Ni dans une solution de NaOH 1M à 25°C

Électrode	$b / \text{mV déc}^{-1}$	η_{250} / mV	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	r^2
48 heures à 700°C	369±12	711	2,96	0,986
	132±3		0,04	0,995
72 heures à 700°C	266±11	606	1,31	0,979
	122±2		0,02	0,996
96 heures à 700°C	346±9	708	2,25	0,991
	140±3		0,04	0,993
120 heures à 700°C	145±2	552	0,04	0,998

observée pour les électrodes chauffées durant 48 et 96 heures (~ 360 mV déc⁻¹). La pente la plus faible est très similaire aux deux autres cas.

Les courbes montrées à la figure 38 représentent le comportement de deux électrodes chauffées à 700°C durant 120 heures. Notons que le comportement de ces électrodes est complètement différent de ce qui est présenté à la figure 37 pour les électrodes chauffées durant 48, 72 et 96 heures.

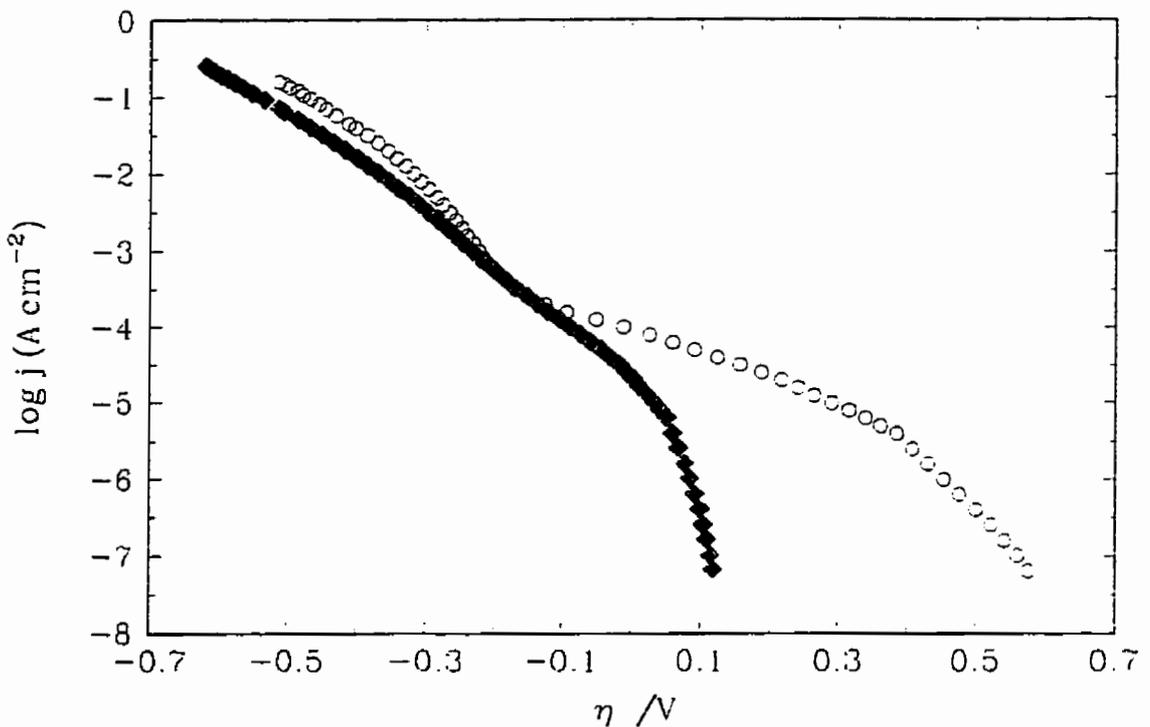


Figure 38. Courbes de polarisation obtenues sur des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures. Les différentes courbes montrent le manque de reproductibilité dans la préparation des électrodes. Les électrodes ont été préparées dans les mêmes conditions mais pas durant la même expérience.

De plus, on remarque que les résultats ne sont pas très reproductibles lorsque le chauffage a été effectué durant 120 heures. La pente présentée dans le tableau 7 provient de la courbe

représentée par les losanges dans la figure 38. On remarque la présence d'une seule pente et d'un déplacement du potentiel de circuit ouvert d'environ 100 mV. La pente est du même ordre de grandeur que la plus faible des pentes observées dans le cas des électrodes chauffées durant 48, 72 et 96 heures. Toutes les autres courbes obtenues pour les électrodes chauffées durant 120 heures montrent des comportements vraiment différents. Un exemple de ce phénomène est montré à la figure 38 par la courbe avec des cercles qui présente deux pentes et un potentiel de circuit ouvert qui est déplacé d'environ 600 mV.

4.4 Spectroscopie d'impédance

L'activité catalytique des électrodes a aussi été étudiée par la spectroscopie d'impédance. Différents paramètres peuvent ainsi être obtenus. Grâce à la combinaison de certains de ces paramètres et des courbes de polarisation cathodique, il est possible d'estimer les constantes de vitesse de la réaction de dégagement d'hydrogène.

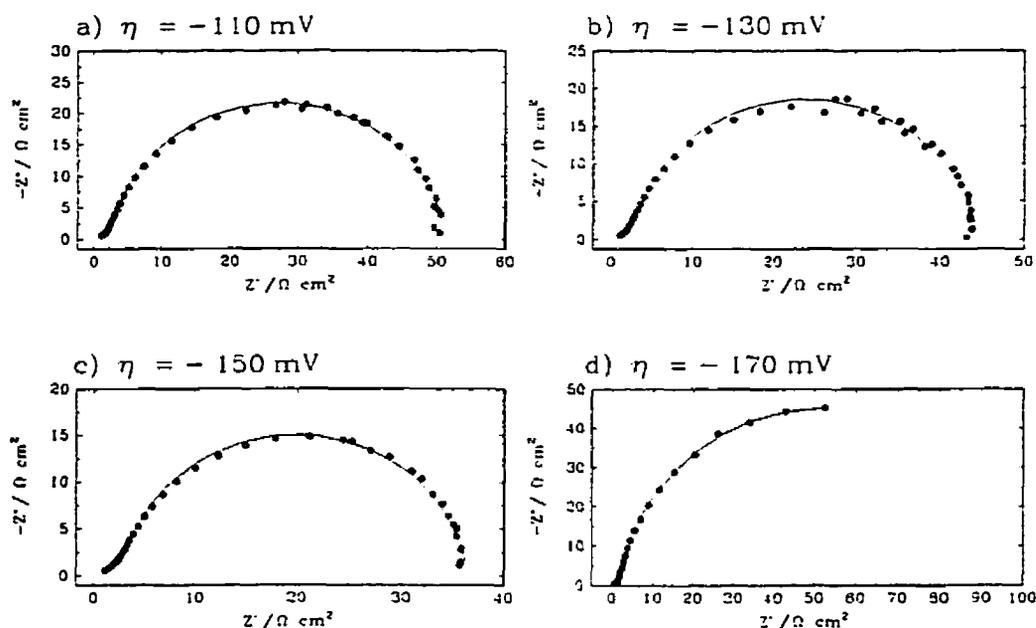


Figure 39. Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 72 heures.

Mentionnons d'abord que les mesures d'impédance n'ont pas été effectuées avec l'électrode chauffée durant 48 heures. Cette électrode s'est retrouvée en circuit ouvert durant une certaine période et son activité a été complètement modifiée. Après cette période, les paramètres de Tafel étaient très différents de ceux obtenus initialement pour cette électrode donc aucune mesure subséquente n'a été effectuée. Les diagrammes d'impédance obtenus sur les électrodes de Ni-Al sont présentés aux figures 39 à 42 selon les différents temps de chauffage.

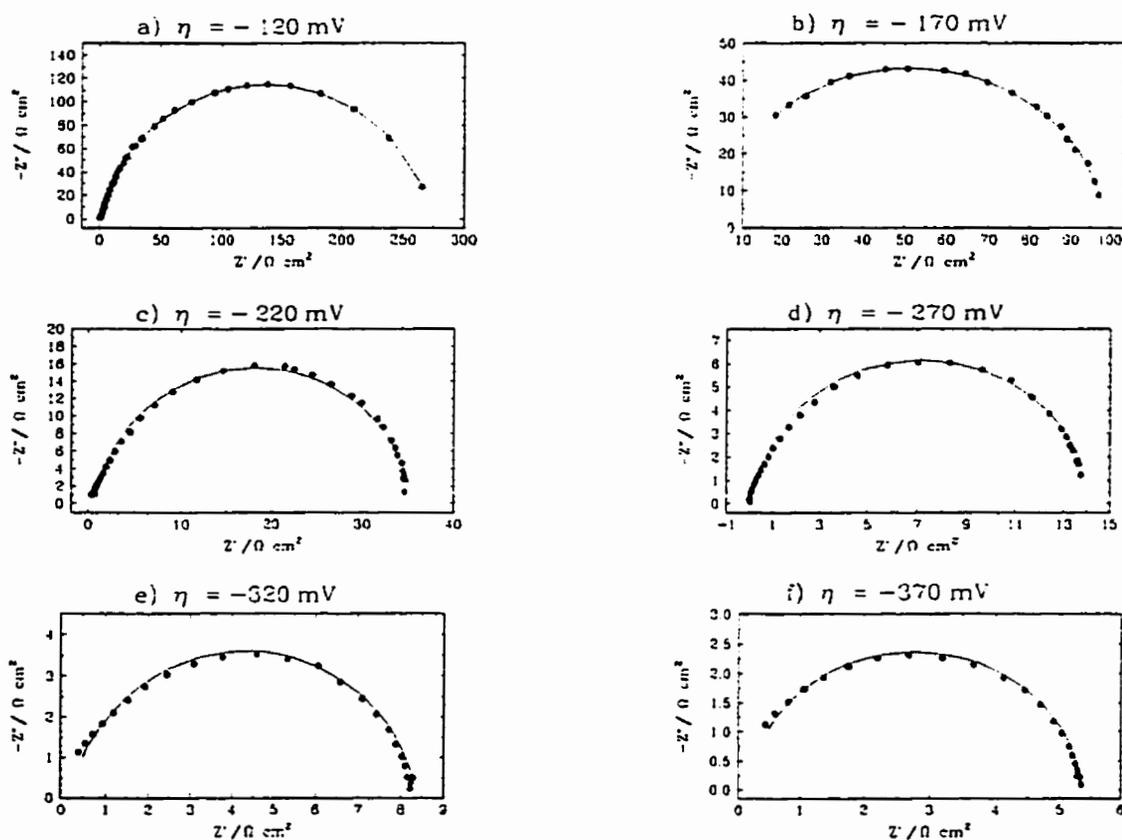


Figure 40. Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 96 heures.

Deux séries de mesures ont été effectuées sur les électrodes ayant été chauffées durant 120 heures. La figure 41 provient des mesures effectuées sur l'électrode qui est représentée à la figure 38 des courbes de Tafel par des losanges (\blacklozenge). La figure 42 provient des mesures effectuées sur l'électrode représentée à la figure 38 par des cercles (\circ). Dans tous les cas, le modèle poreux (modèle pour une ligne droite suivie d'un demi-cercle) a été utilisé pour approximer les courbes expérimentales. Sur chacune des figures, les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes proviennent des approximations.

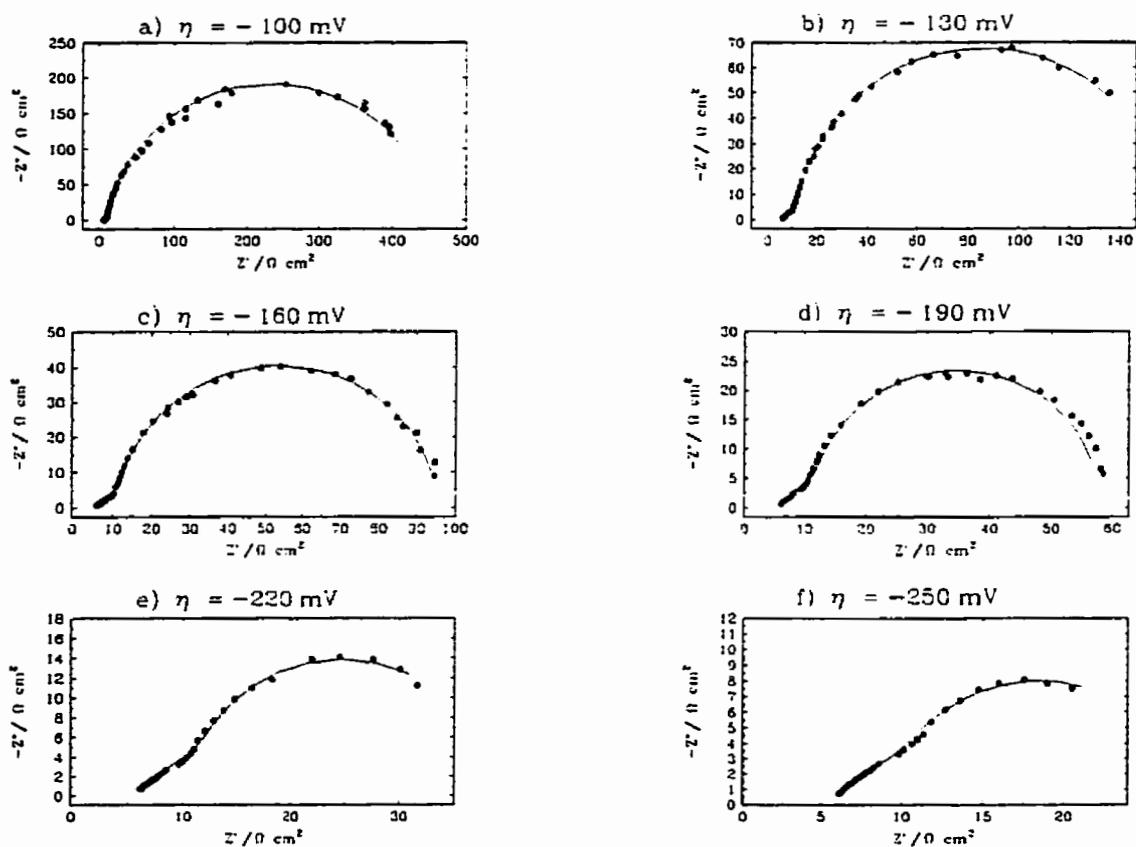


Figure 41. Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures.

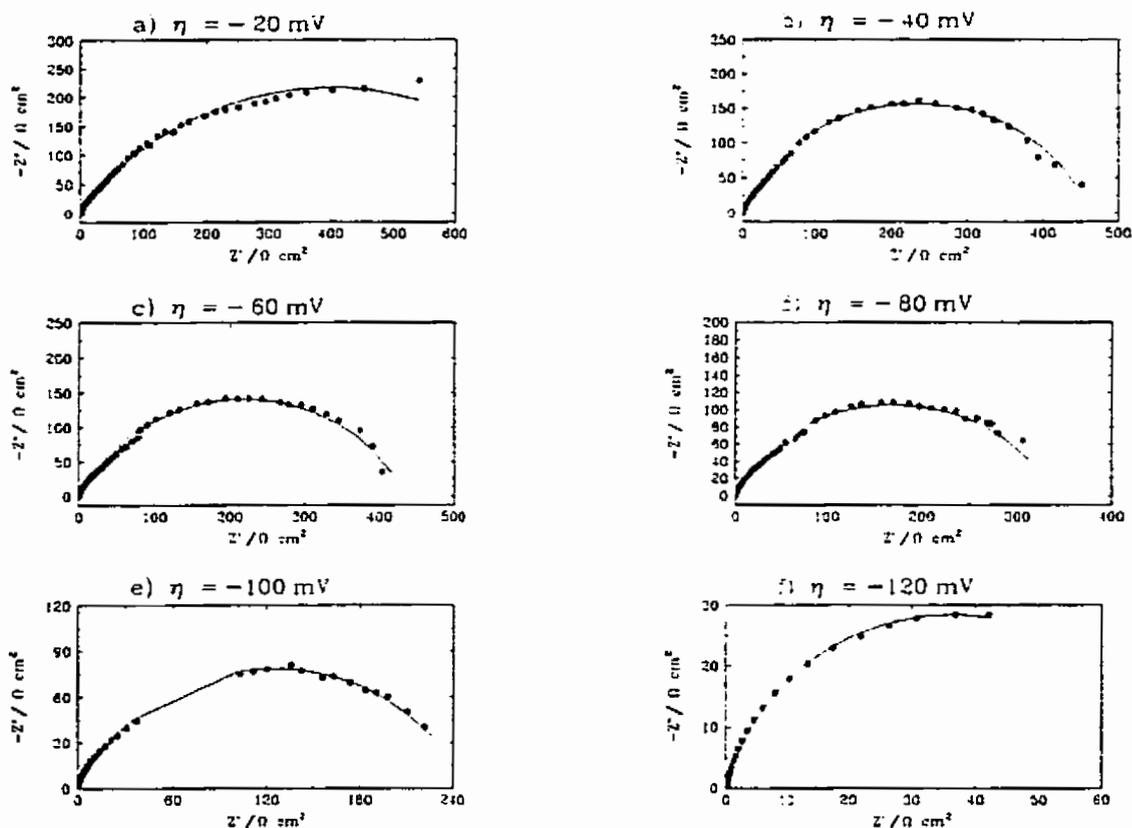


Figure 42. Diagrammes dans le plan complexe obtenus à différentes valeurs de surtensions pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant 120 heures.

La figure 43 montre la variation du $\log A$ en fonction de la surtension. Les valeurs sont obtenues à l'aide du modèle poreux. On remarque une différence entre les résultats pour les deux électrodes chauffées durant 120 heures. On peut noter un comportement intéressant pour les électrodes préparées dans les mêmes conditions, soit les électrodes chauffées durant 72 heures, 96 heures et une des électrodes chauffées durant 120 heures (■). On remarque que plus on chauffe l'électrode, plus les valeurs de $\log A$ sont faibles donc plus la résistance de transfert de charge est élevée.

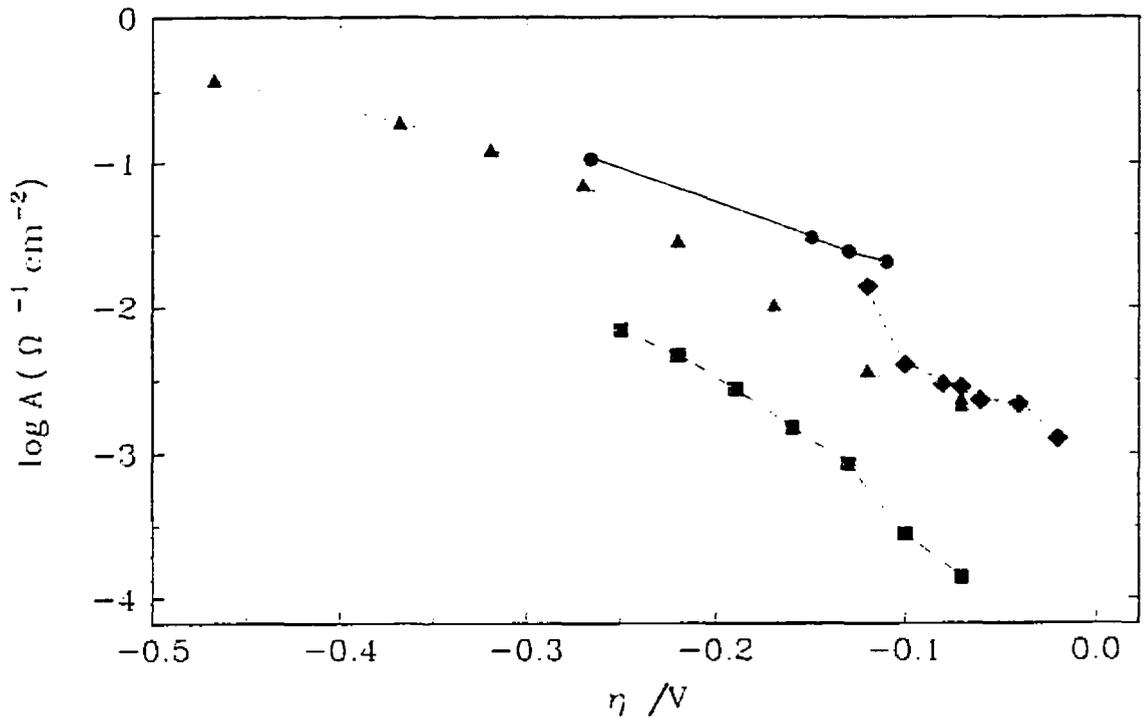


Figure 43. Variation du $\log A (=1/R_{tc})$ en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.

La dépendance du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension est présentée à la figure 44. Différentes observations peuvent être faites. Après 72 et 96 heures de chauffage, la valeur du paramètre ϕ est pratiquement constante et est égale à 0,9 pour tout le domaine de surtensions étudiées. Après 120 heures de chauffage, on observe deux comportements différents. Le paramètre ϕ diminue avec la surtension dans un cas, passant de 1 à 0,9 lorsque η passe de -225 mV à -75 mV. Dans l'autre expérience, il est un peu plus faible et passe de 0,8 à 0,6 pour le domaine de surtensions allant de -130 mV à -20mV.

La figure 45 montre la variation du paramètre T en fonction de la surtension. On note que les valeurs de ce paramètre augmentent avec la température de chauffage. On remarque aussi que

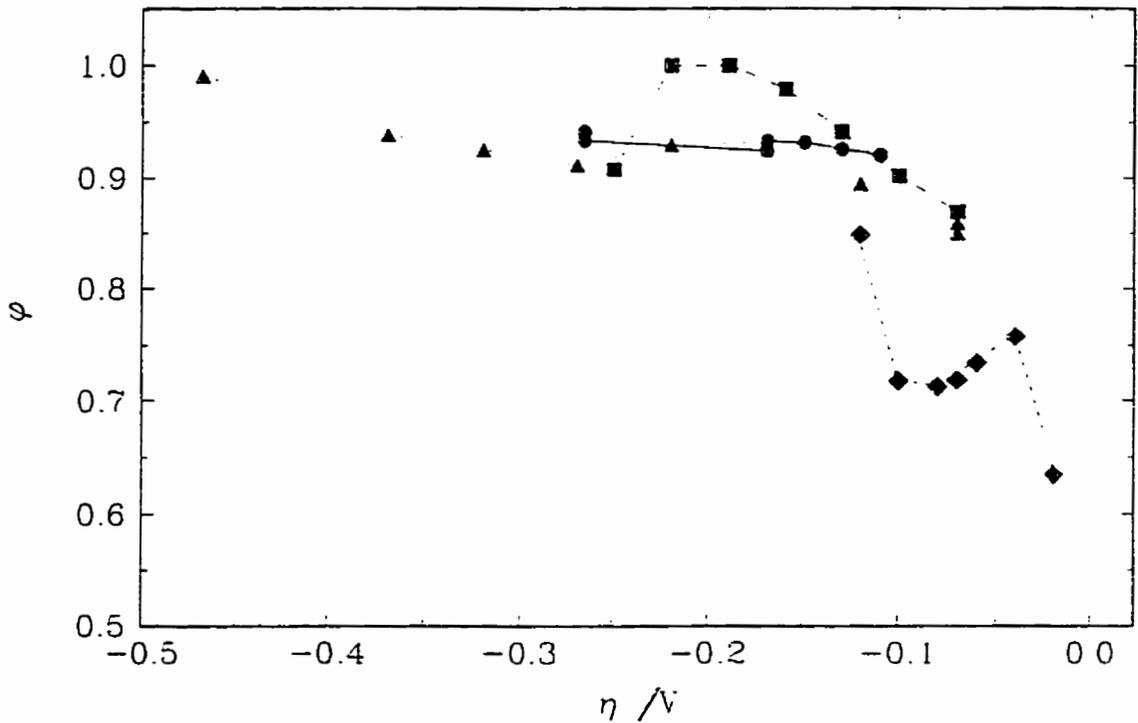


Figure 44. Dépendance de l'angle de phase constant en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.

T augmente lorsque $|\eta|$ diminue.

La figure 46 présente la variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour les électrodes d'aluminium sur nickel. On note que les valeurs de C_{dc} sont plus élevées lorsqu'on augmente le temps de chauffage. Pour les électrodes qui présentent des valeurs du paramètre φ assez près de l'unité, on remarque que la variation de C_{dc} montre un comportement semblable au paramètre T . Ce phénomène provient de l'équation décrivant la relation entre C_{dc} et T (équation [1.63] de la section 1.4.2). Il faut aussi observer que les valeurs de C_{dc} sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les électrodes de Ni-Al et de Ni-Al-Mo préparées par plasma dont les résultats sont présentés dans le chapitre précédent,

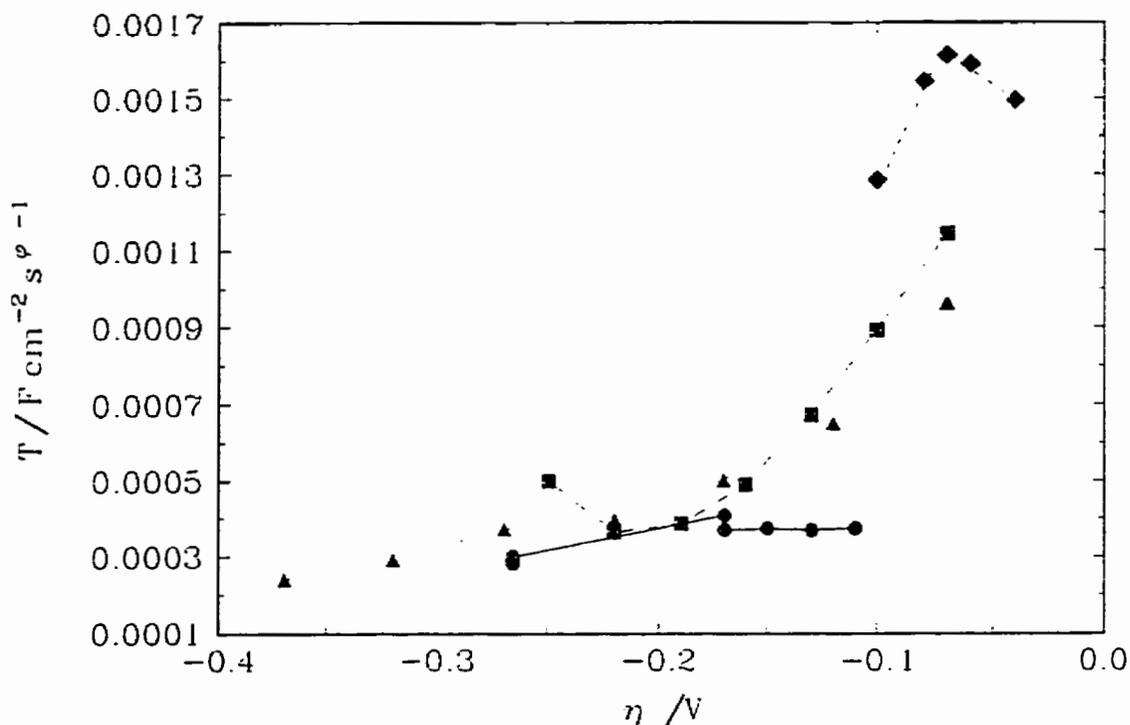


Figure 45. Variation du paramètre T en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.

mais plus grandes que pour le nickel polycristallin d'un facteur variant de 2 à 150 fois selon la durée du chauffage (134).

Le tableau 8 montre les constantes de vitesse obtenues pour une électrode chauffée durant 120 heures à 700°C sous atmosphère d'azote. En utilisant les résultats de spectroscopie d'impédance et des courbes de polarisation stationnaire, soit les valeurs de A et de j en fonction de la surtension, il est possible de calculer les constantes de vitesse pour la réaction de dégagement d'hydrogène en supposant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Les courbes obtenues lors de la simulation des constantes sont montrées à la figure 47 a (paramètre A) et b (courbe de Tafel). Pour cette électrode, on obtient un facteur de rugosité de 5 en utilisant la

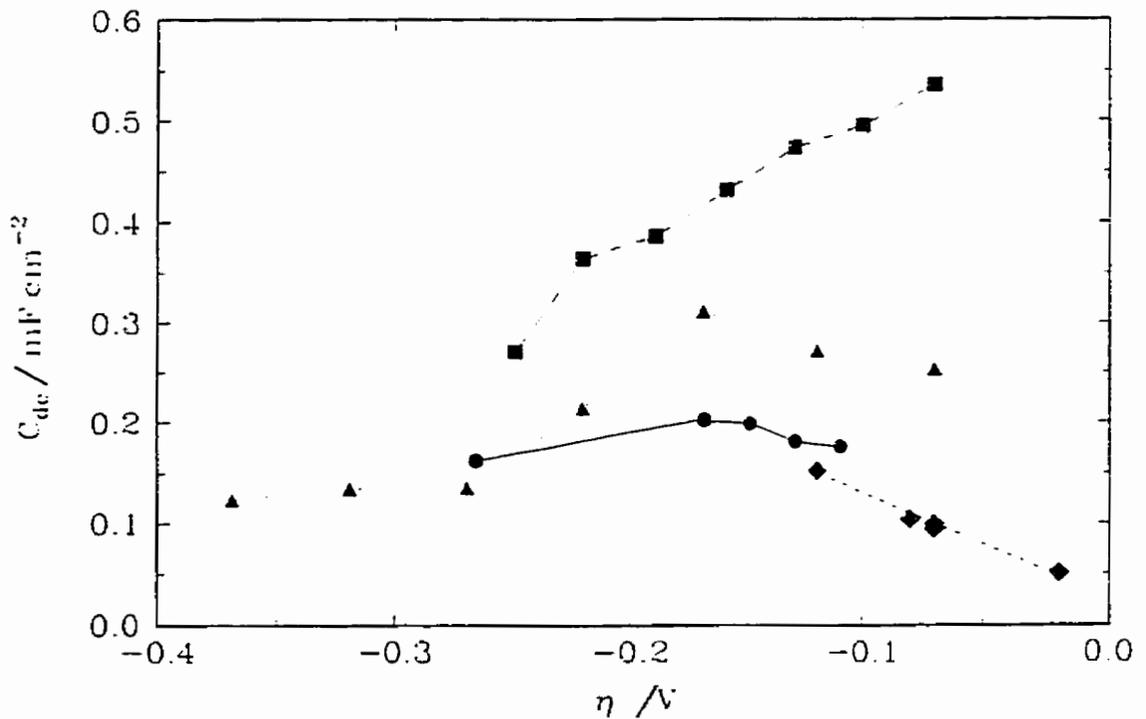


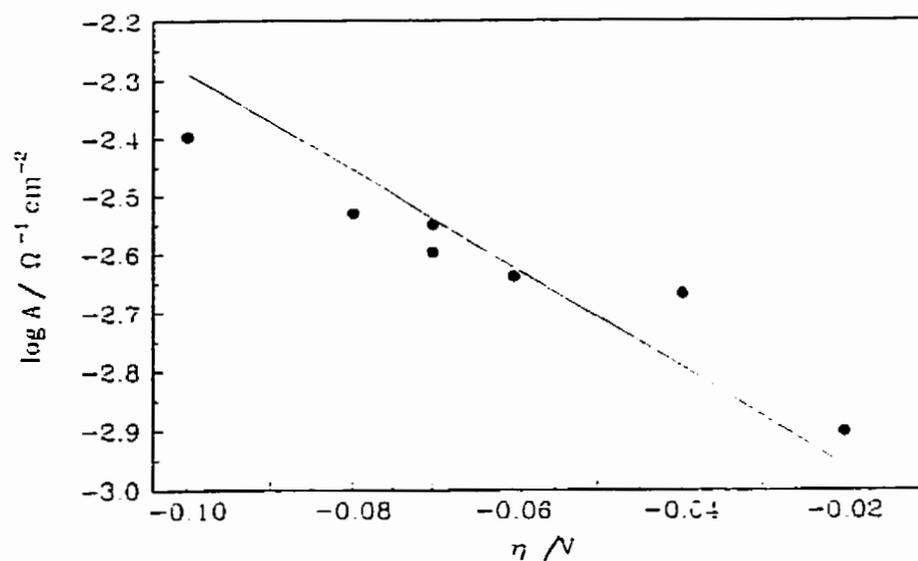
Figure 46. Variation de la capacité de double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension pour des électrodes de Ni-Al chauffées à 700°C durant différents temps: (●) 72 heures; (▲) 96 heures; (■) et (◆) 120 heures.

Tableau 8. Constantes de vitesse pour la réaction de dégagement d'hydrogène obtenues pour les électrodes d'Al sur nickel chauffées durant 120 heures à 700°C dans une atmosphère d'azote. Les mesures ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 25°C.

k_1	k_{-1}	k_2	α_1^*	α_2^*
mol cm ⁻² s ⁻¹	mol cm ⁻² s ⁻¹	mol cm ⁻² s ⁻¹		
$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	$(9,8 \pm 7,4) \times 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-9}$	0,5	0,5

* fixé pour l'approximation

a)



b)

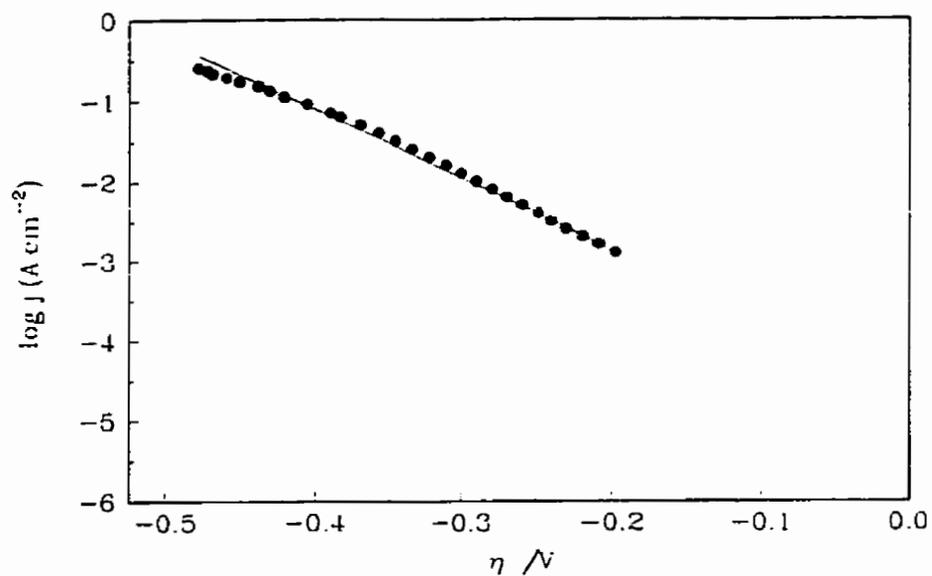


Figure 47. Courbes simulées lors du calcul des constantes de vitesse pour une électrode de Ni-Al chauffée durant 120 heures à 700°C dans une atmosphère d'azote: a) paramètre A et b) courbe de Tafel.

valeur moyenne de la capacité de la double couche obtenue par la spectroscopie d'impédance pour l'électrode chauffée durant 120 heures ($\sim 100 \mu\text{F cm}^{-2}$). Donc la constante de vitesse réelle pour l'étape limitante est de $4 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ce qui est légèrement plus grand que pour le nickel polycristallin soit $2,3 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (134). Ces électrodes ne montrent donc qu'une faible augmentation de l'activité par rapport au nickel. C'est pourquoi les calculs de constantes de vitesse ont été effectués sur une seule série de résultats et les expériences n'ont pas été poussées plus loin.

Il est assez difficile d'expliquer la grande différence entre les résultats obtenus pour 120 heures de chauffage. Toutefois, aucune comparaison n'a été effectuée pour deux électrodes d'une même série sauf du point de vue des courbes de Tafel. Les résultats sont différents mais il n'est pas facile de prévoir le comportement en impédance. Il est très probable que le chauffage des électrodes amène la formation d'oxydes à la surface après un certain temps. Ces oxydes pourraient recouvrir la surface de manière différente et non uniforme d'une électrode à l'autre. De plus, la déposition était tellement difficile et non reproductible qu'il est presque impossible d'affirmer que le matériau de départ était le même dans tous les cas. Nous essayons peut-être de comparer des électrodes qui étaient très différentes au départ. Cela pourrait expliquer les divergences dans les résultats. Cette méthode n'est donc pas très adéquate pour l'obtention d'électrodes utiles dans les processus industriels.

Les résultats obtenus dans cette étude permettent aussi de mieux comprendre la divergence d'opinion des différents auteurs dans la littérature et d'être en accord avec chacun. La déposition d'aluminium en milieu organique n'est pas une technique facile et elle nécessite des conditions expérimentales très rigoureuses si on veut obtenir un dépôt uniforme.

CHAPITRE 5

ÉLECTRODES À BASE D'OXYDE DE RUTHÉNIUM

Les électrodes de RuO_2 préparées par cycles d'immersion/calcination et par électrocodéposition avec du nickel ont été caractérisées par différentes techniques électrochimiques et par des techniques d'analyse de surface.

5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet la caractérisation physique des électrodes. Une observation préliminaire de la porosité des matériaux obtenus peut ainsi être faite.

5.1.1 *Électrode de RuO_2*

La figure 48 montre une micrographie de l'électrode de RuO_2 préparée par immersion. On remarque la structure de boue sèche observée fréquemment pour les oxydes de métaux préparés par décomposition thermique. La surface semble assez lisse. Une vue en coupe a aussi été réalisée afin de mesurer l'épaisseur de la couche de RuO_2 et est montrée à la figure 49. Une structure formée de multiples couches donne une épaisseur de 10 à 15 μm , ce qui correspond à une déposition d'environ $6,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de poudre de RuO_2 .

5.1.2 *Électrode de Ni/RuO_2*

La micrographie d'une électrode de Ni/RuO_2 préparée par électrocodéposition est montrée à la figure 50. La structure est très poreuse. Des pores de diamètres allant jusqu'à 75 μm peuvent être observés. Selon la vue en coupe, la couche de Ni/RuO_2 déposée ressemble à des

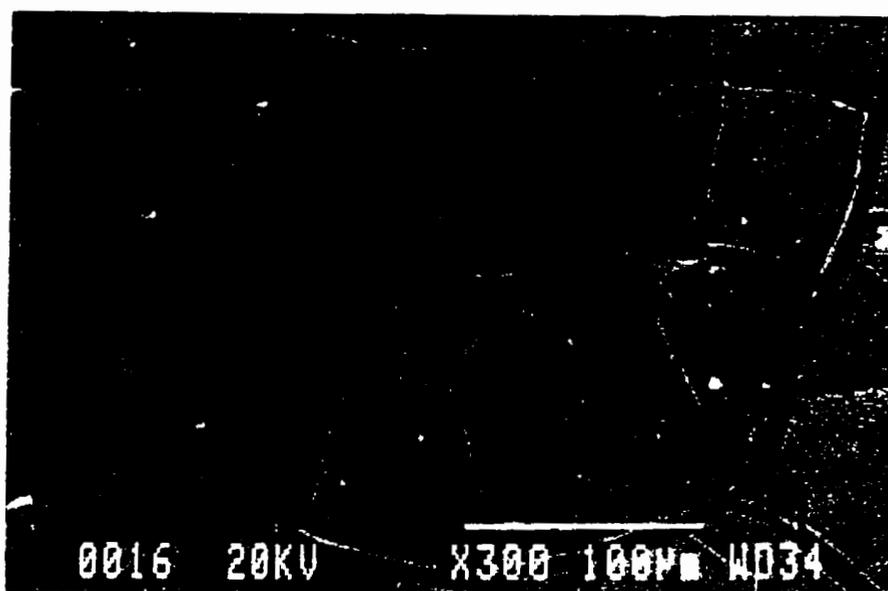


Figure 48. Micrographie d'une électrode de RuO₂ préparée par immersion. Le grossissement est de 300X.

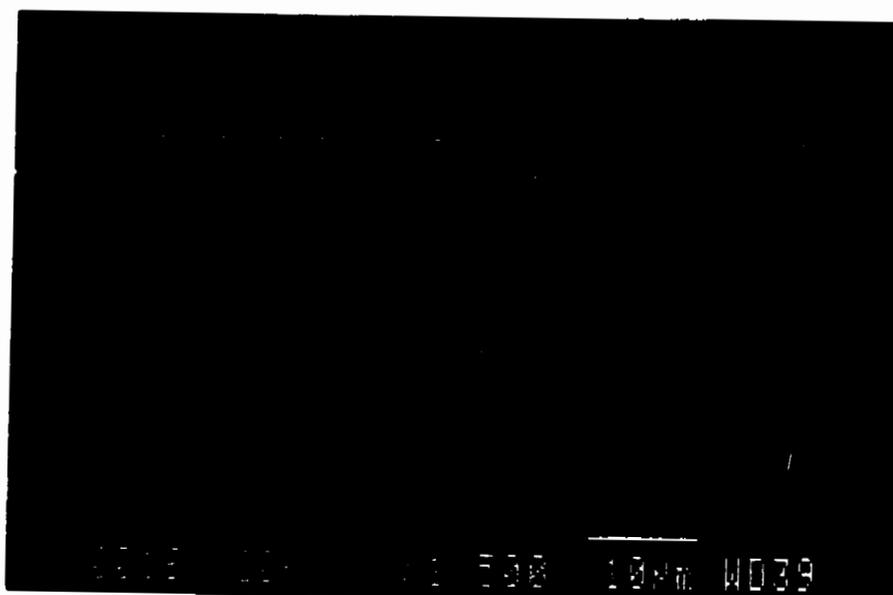


Figure 49. Vue en coupe d'une électrode de RuO₂.

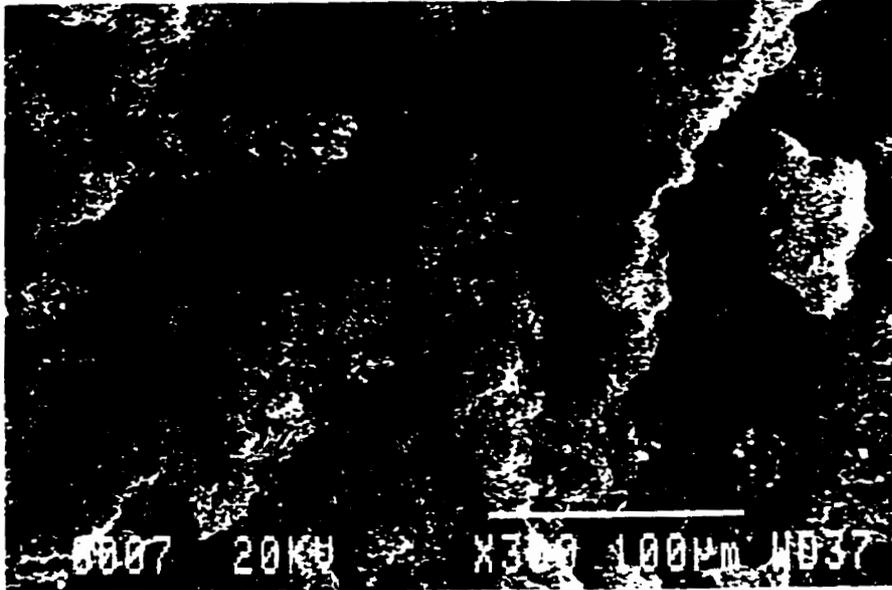


Figure 50. Micrographie d'une électrode de Ni/RuO₂ préparée par électrocodéposition. Le grossissement est de 300 X.



Figure 51. Vue en coupe d'une électrode de Ni/RuO₂.

boules compactes empilées l'une sur l'autre et forme une épaisseur d'environ 65 μm . La vue en coupe est montrée à la figure 51.

5.2 B.E.T.

La technique de B.E.T. a permis la détermination de la surface spécifique de nos matériaux. La surface spécifique de l'électrode de RuO_2 préparée par immersion est de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et celle de l'électrode de Ni/RuO_2 préparée par électrocodéposition est beaucoup plus petite, soit de seulement $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cette valeur obtenue pour le Ni/RuO_2 est près de la limite de détection de l'appareil et montre que seulement une partie du RuO_2 est accessible. Les mesures de B.E.T. permettent de calculer une rugosité de surface de $1,3 \times 10^3$ pour le RuO_2 préparé par cycles d'immersion/calcination. Les valeurs obtenues par B.E.T. sont une moyenne des surfaces mesurées pour au moins trois électrodes.

5.3 Distribution des pores

5.3.1 *Électrode de RuO_2*

La figure 52 montre la distribution des pores pour l'électrode de RuO_2 préparée par immersion. On remarque une décroissance exponentielle de la distribution des pores pour des rayons entre 15 et 400 Å. Deux rayons de pores sont toutefois présents en plus grand nombre. Des pores de 35 Å de diamètre et de 95 Å de diamètre (rayons de 17 et de 47 Å sur la figure 52) se retrouvent en quantité plus importante. Donc l'électrode de RuO_2 préparée par immersion possède une distribution de mésopores et de macropores.

5.3.2 *Électrode de Ni/RuO_2*

La figure 53 montre la distribution des pores pour l'électrode de Ni/RuO_2 préparée par

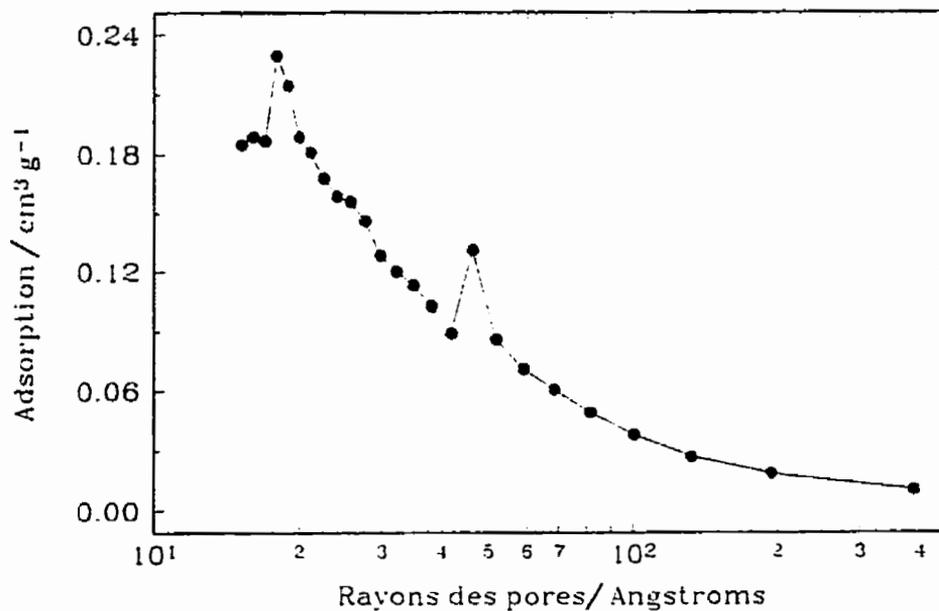


Figure 52. Courbe du volume d'adsorption en fonction du rayon des pores pour l'électrode de RuO₂ préparée par immersion.

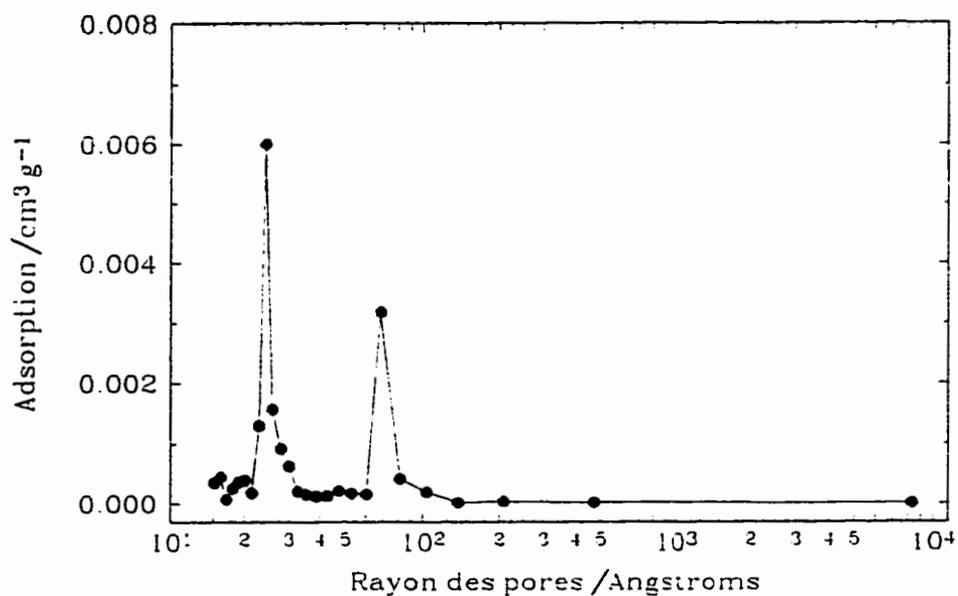


Figure 53. Courbe du volume d'adsorption en fonction du rayon des pores pour l'électrode de Ni/RuO₂ préparée par électrocodéposition.

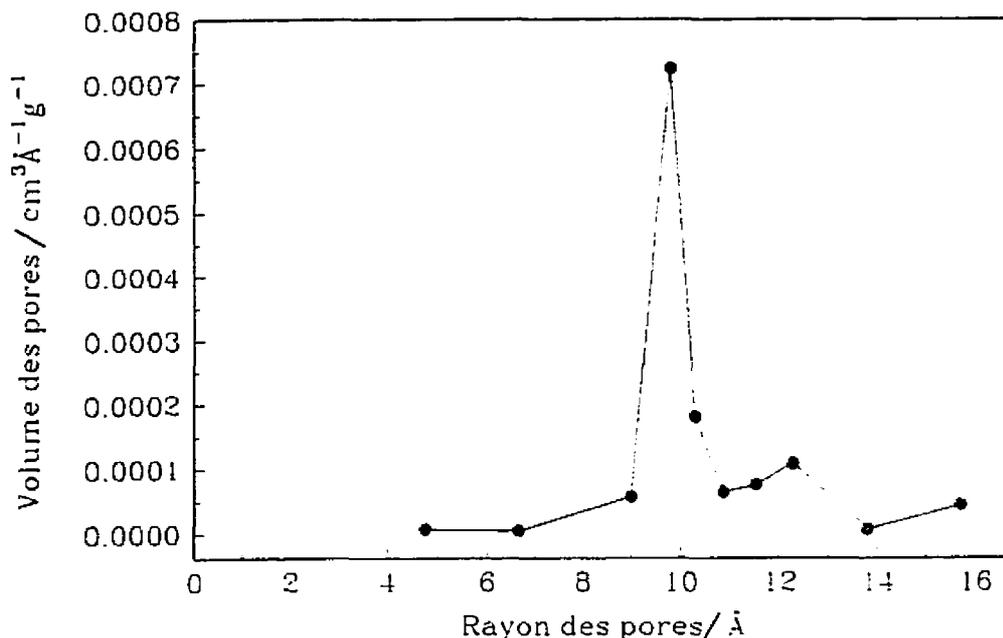


Figure 54. Courbe du volume en fonction du rayon des pores mesuré pour l'électrode de Ni/RuO₂ préparée par électrodeposition.

électrodeposition. Deux diamètres de pores sont présents, soient 50 Å et 140 Å (rayons de 25 et de 70 Å sur la figure 53). Ces pores sont des mésopores. En plus de ces pores de grosseur moyenne, des micropores de 19 Å de diamètre ont aussi été observés tel que montré à la figure 54.

Les surfaces B.E.T. obtenues dans ces travaux pour l'électrode de RuO₂ préparée par cycles d'immersion/calcination (20 m² g⁻¹) sont semblables à celles rapportées dans la littérature pour les poudres de RuO₂. Zheng et Jow (170) rapportent des surfaces B.E.T. de 92 m² g⁻¹ pour le RuO₂ séché à 25°C avec des valeurs diminuant en fonction de la température de recuit jusqu'à une surface de 27 m² g⁻¹ lorsque la poudre subit une cuisson finale à 400°C. Burke et Murphy (171) ont obtenu des surfaces de 27,5 m² g⁻¹ pour un recuit à 230°C et de 22 m² g⁻¹ lorsqu'il est fait à 300°C.

5.4 Courbes de polarisation cathodique

Les courbes de polarisation cathodique obtenues pour les électrodes de RuO₂ dans le NaOH 1 M sont présentées à la figure 55 et celles pour l'électrode de Ni/RuO₂ se retrouvent à la figure 56. On remarque que le potentiel de circuit ouvert est déplacé vers des potentiels plus positifs et ce dans tous les cas. Les paramètres cinétiques extraits de ces courbes sont montrés dans le tableau 9.

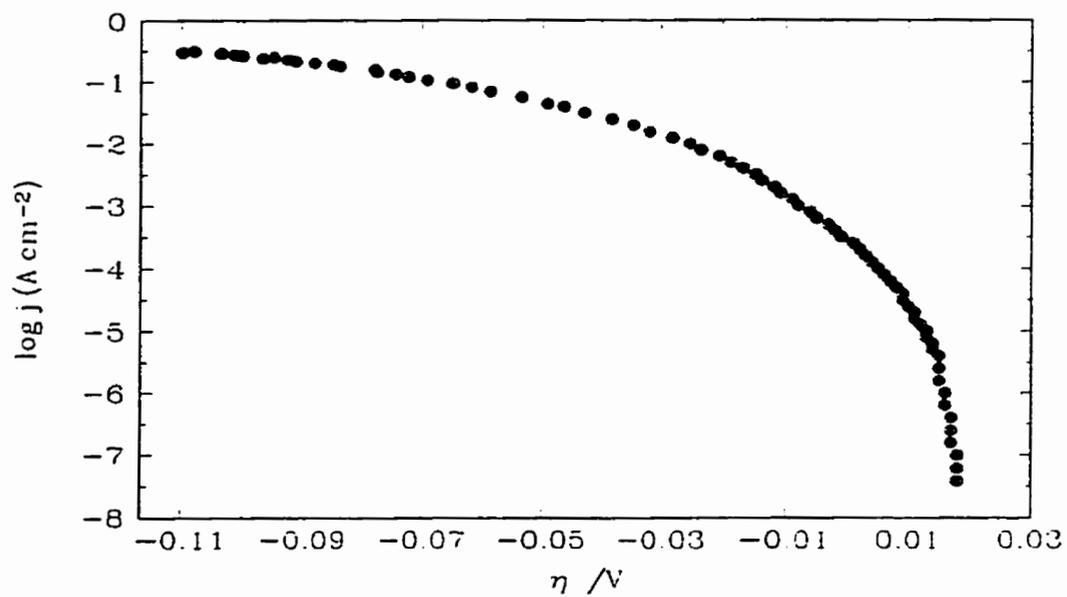
À 25°C, l'électrode de RuO₂ montre une plus grande activité que l'électrode de Ni/RuO₂. Cette meilleure activité est exprimée par une pente de Tafel plus faible, soit 60 mV déc⁻¹ pour l'électrode de RuO₂ comparativement à 119 mV déc⁻¹ pour l'électrode de Ni/RuO₂. La valeur de surtension à 250 mA cm⁻² est aussi beaucoup plus faible, soit 96 mV pour l'électrode de RuO₂ et 170 mV pour celle de Ni/RuO₂. À 70°C, la situation est très différente. Les deux électrodes montrent une activité semblable. Les valeurs des pentes de Tafel pour les électrodes de RuO₂ et Ni/RuO₂ sont assez proches (40 et 33 mV déc⁻¹) et les surtensions à 250 mA cm⁻² sont aussi comparables (82 et 92 mV).

Tableau 9. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de Tafel sur les électrodes de RuO₂ et de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C et à 70°C.

Électrode	T/°C	b /mV déc ⁻¹	η_{250}^* /mV	j_0 /mA cm ⁻²
RuO ₂	25	60±2	96	6,2±0,1
	70	40±2	82	2,3±0,1
Ni/RuO ₂	25	119±5	170	9,4±0,1
	70	33±1	92	0,4±0,1

*Surtension à $j=250$ mA cm⁻²

a)



b)

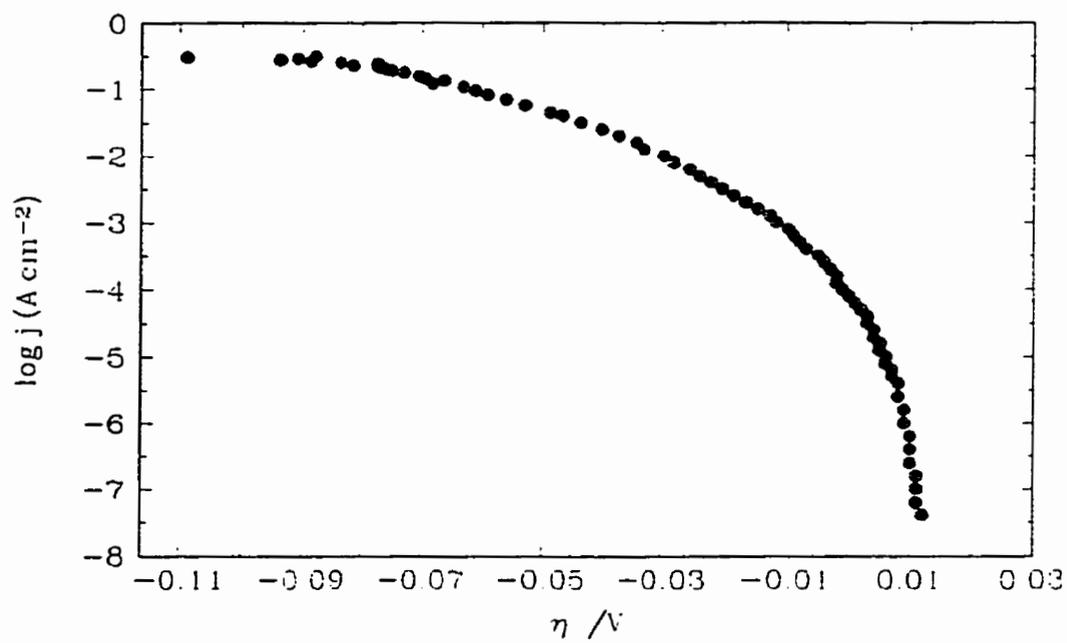
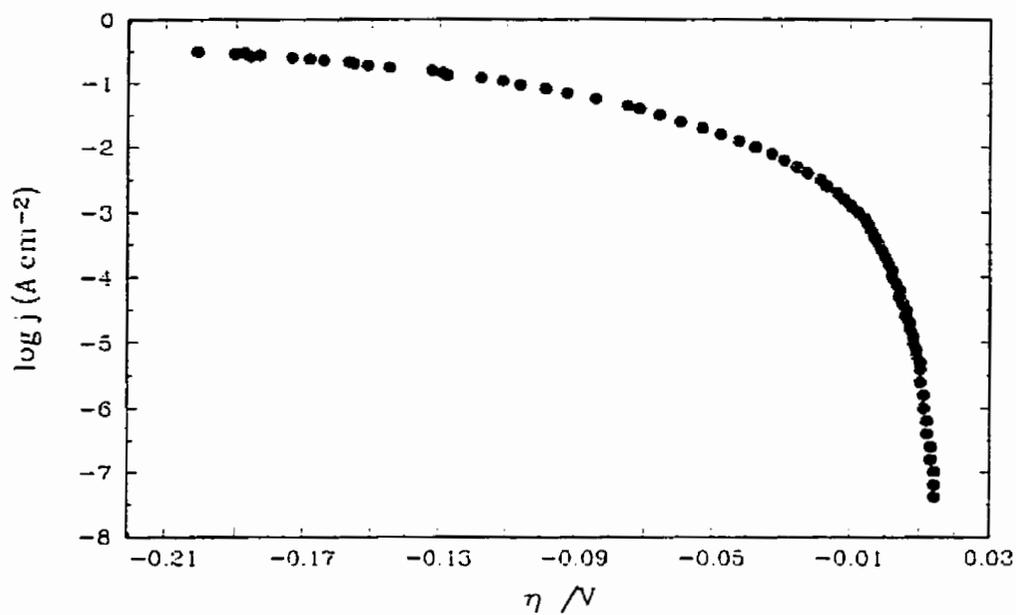


Figure 55. Courbes de Tafel obtenues pour les électrodes de RuO_2 dans le NaOH 1M: (a) à 25°C et (b) à 70°C.

a)



b)

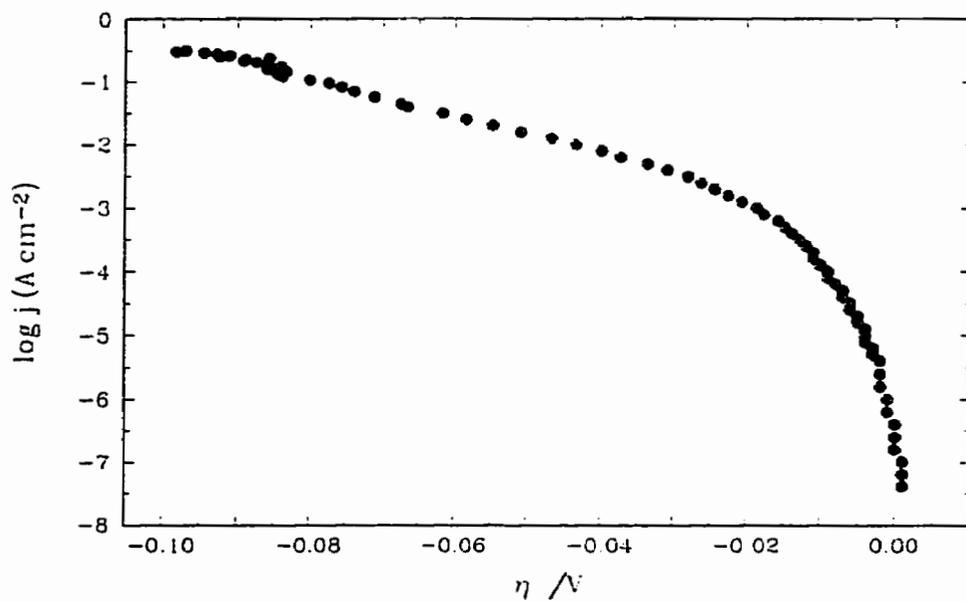


Figure 56. Courbes de Tafel obtenues pour les électrodes de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M: (a) à 25°C et (b) à 70°C.

La figure 57 montre l'influence du temps d'application du courant avant chaque mesure du potentiel correspondant et du gaz barbotant (N_2 ou H_2) dans la solution durant l'acquisition des courbes de polarisation cathodique. Aucun effet n'est observé à hautes densités de courant ($j > 1 \text{ mA cm}^{-2}$) et ce pour les deux paramètres observés et modifiés. À partir de cette valeur de densité de courant, les courbes se séparent ($j < 1 \text{ mA cm}^{-2}$). Comme les paramètres cinétiques sont déterminés à fortes densités de courant, aucune différence significative au niveau des pentes et des surtensions à 250 mA cm^{-2} n'est observée pour les quatre courbes de la figure 57.

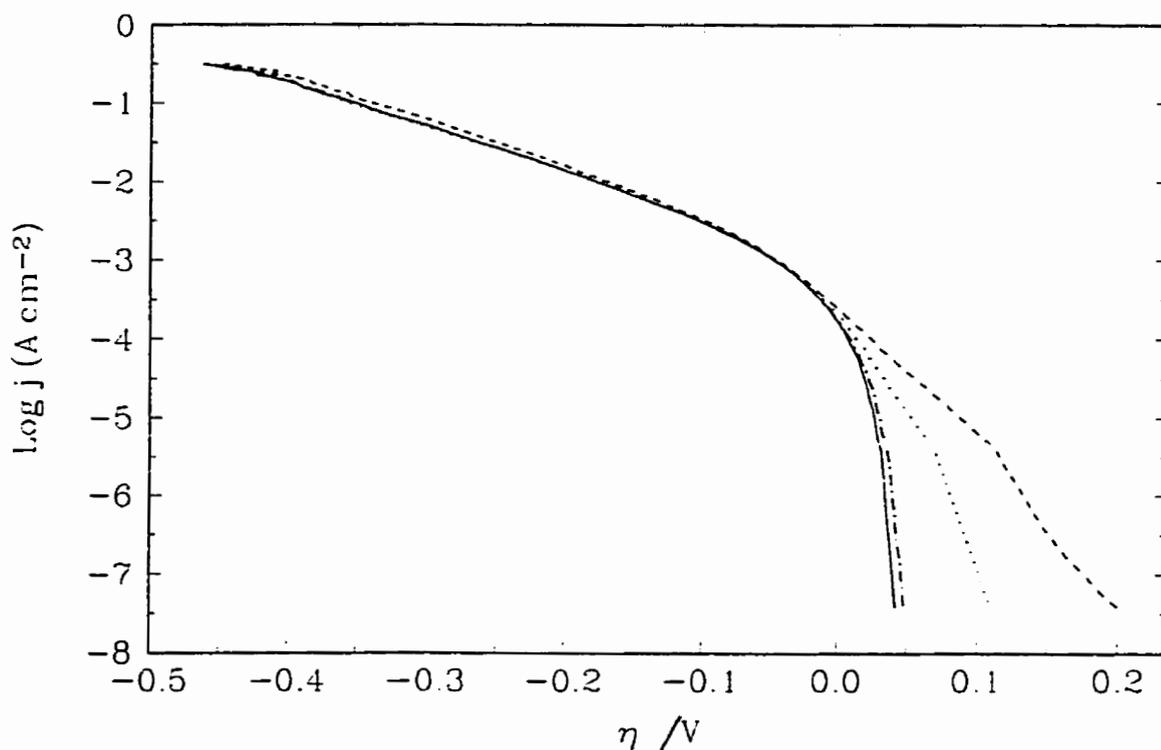


Figure 57. Courbes de polarisation obtenues sur l'électrode de RuO_2 . Les différentes courbes montrent l'effet du temps après lequel le potentiel est mesuré et du gaz circulant dans la cellule: (—) H_2 , 5 secondes; (····) H_2 , 30 secondes ; (-·-·) N_2 , 5 secondes; (- - -) N_2 , 30 secondes.

Aux faibles densités de courant, la nature du gaz et le temps d'application du courant modifient considérablement les courbes de polarisation. En observant bien la figure 57, on remarque que si le courant est appliqué durant 5 secondes, il n'y a presque pas de différence entre les courbes en présence de H_2 ou de N_2 . La courbe enregistrée lorsque l'azote barbote dans l'électrolyte est déplacée vers des potentiels d'environ 10 mV plus positifs que celle où l'hydrogène est employé comme gaz barbotant. Lorsque chaque courant est appliqué durant 30 secondes, le gaz barbotant dans la solution a un effet beaucoup plus considérable que pour une application du courant durant 5 secondes. Si l'azote est utilisé, un déplacement du potentiel de circuit ouvert de 200 mV vers des surtensions anodiques est observé. Si l'hydrogène est employé, le déplacement est environ deux fois plus petit ce qui montre un écart d'environ 100 mV entre les deux courbes selon le gaz utilisé pour le barbotage lorsque le courant est appliqué durant 30 secondes.

Ces résultats montrent que le potentiel d'équilibre pour la RDH ne peut être obtenu sur des électrodes à base de RuO_2 puisqu'on observe un déplacement vers des potentiels plus positifs. Lorsque que le courant est varié rapidement de valeurs élevées à des valeurs très faibles, le potentiel atteint s'approche de la valeur à l'équilibre puis se déplace vers des potentiels positifs. Ce phénomène peut probablement être relié à un équilibre impliquant différents états d'oxydation du ruthénium.

5.5 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance a été utilisée pour étudier et comparer l'activité des électrodes de RuO_2 et de Ni/RuO_2 dans le $NaOH$ 1M à $25^\circ C$ et à $70^\circ C$ de même que pour déterminer la rugosité de la surface. Les diagrammes dans le plan complexe sont montrés aux figures 58 et 59 pour l'électrode de RuO_2 . Les figures 60 et 61 montrent les diagrammes obtenus pour l'électrode de Ni/RuO_2 . Deux demi-cercles dans le plan complexe sont observés aux deux températures et ce pour tous les potentiels étudiés. Le premier demi-cercle est pratiquement

indépendant du potentiel et le second diminue avec une augmentation de la surtension. Le modèle des deux EPC décrit à la section 1.4.2.3 a été utilisé pour approximer les résultats obtenus et aucun autre modèle n'a permis d'approximer les résultats.

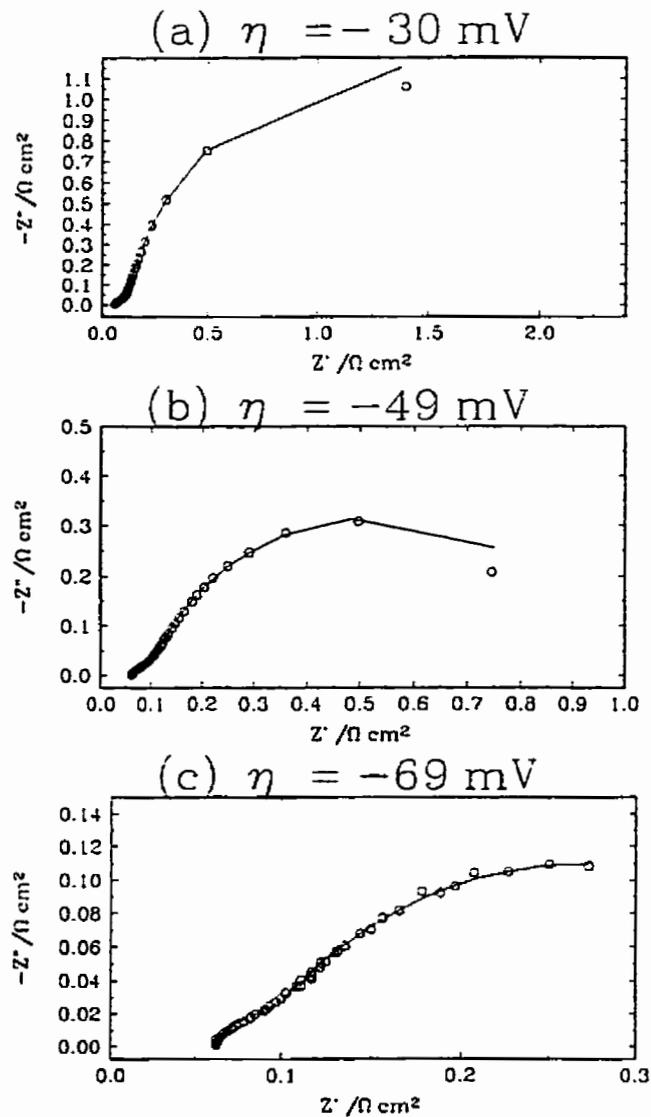


Figure 58. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de RuO_2 dans le NaOH 1M à 25°C pour différentes surtensions.

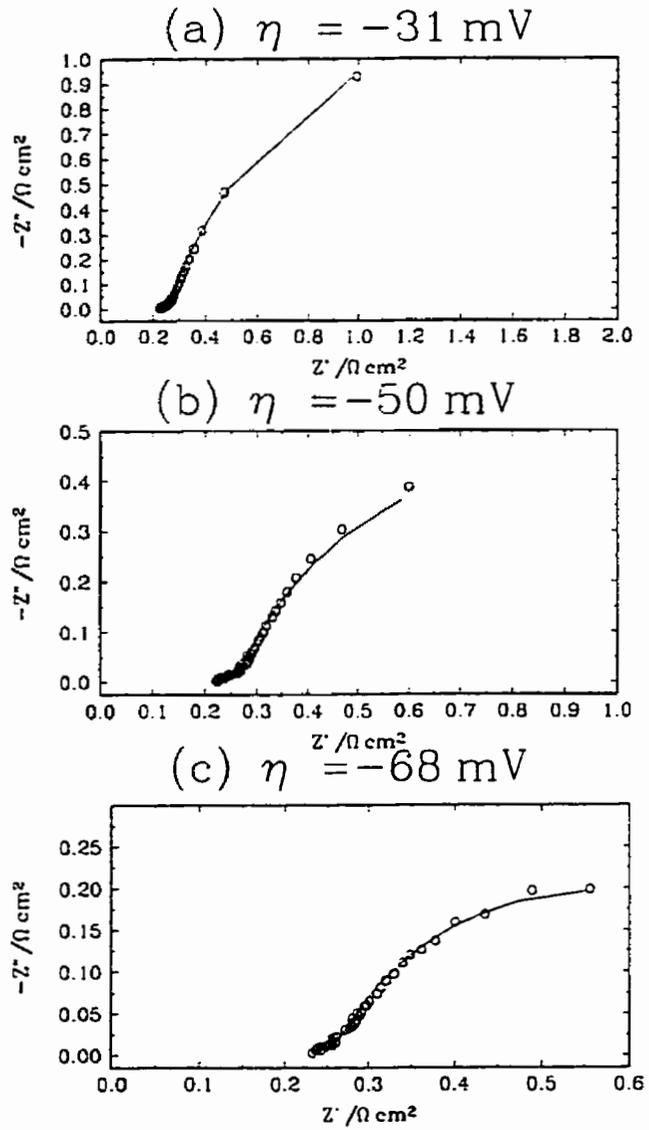


Figure 59. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de RuO_2 dans le NaOH 1M à 70°C pour différentes surtensions.

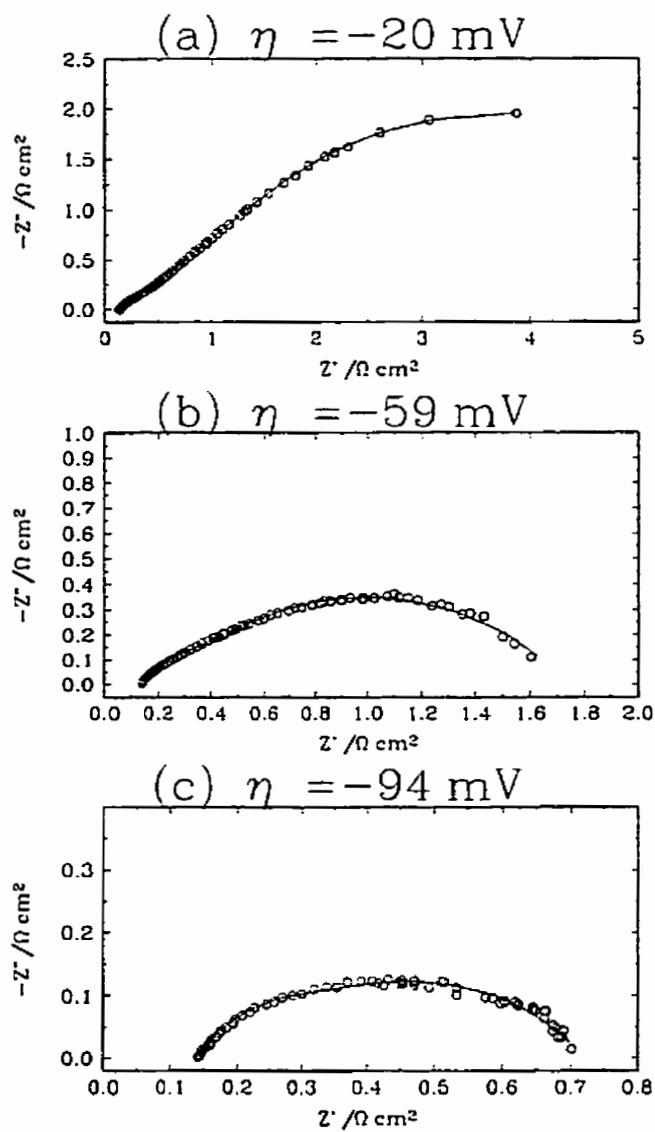


Figure 60. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C pour différentes surtensions.

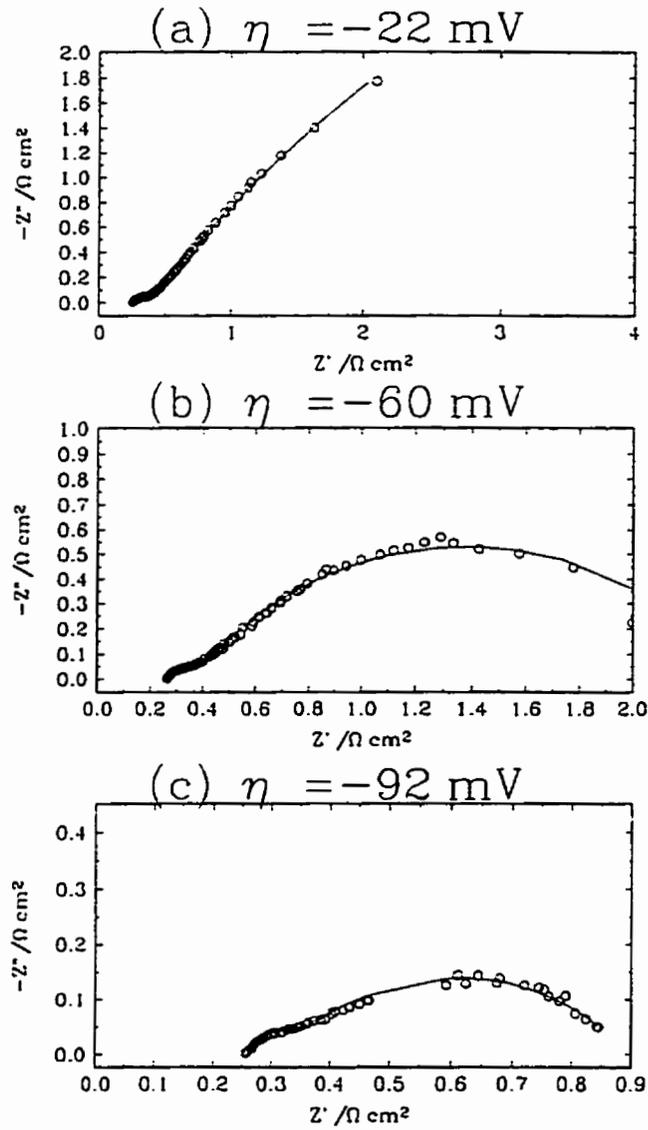


Figure 61. Diagrammes dans le plan complexe pour l'électrode de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 70°C pour différentes surtensions.

La figure 62 montre la variation de $\log A_1 (= -\log R_1)$, où R_1 représente le rayon du premier demi-cercle, en fonction de la surtension. On remarque que pour l'électrode de Ni/RuO₂, les valeurs de $\log A_1$ sont pratiquement indépendantes du potentiel. Pour l'électrode de RuO₂, une légère dépendance de A_1 sur la surtension est observée. Toutefois, la pente est très faible. Donc, l'utilisation du modèle à deux EPC, dans lequel le premier demi-cercle est relié à la porosité, est appropriée. Ce modèle est décrit à la section 1.4.2.3 de la partie théorique.

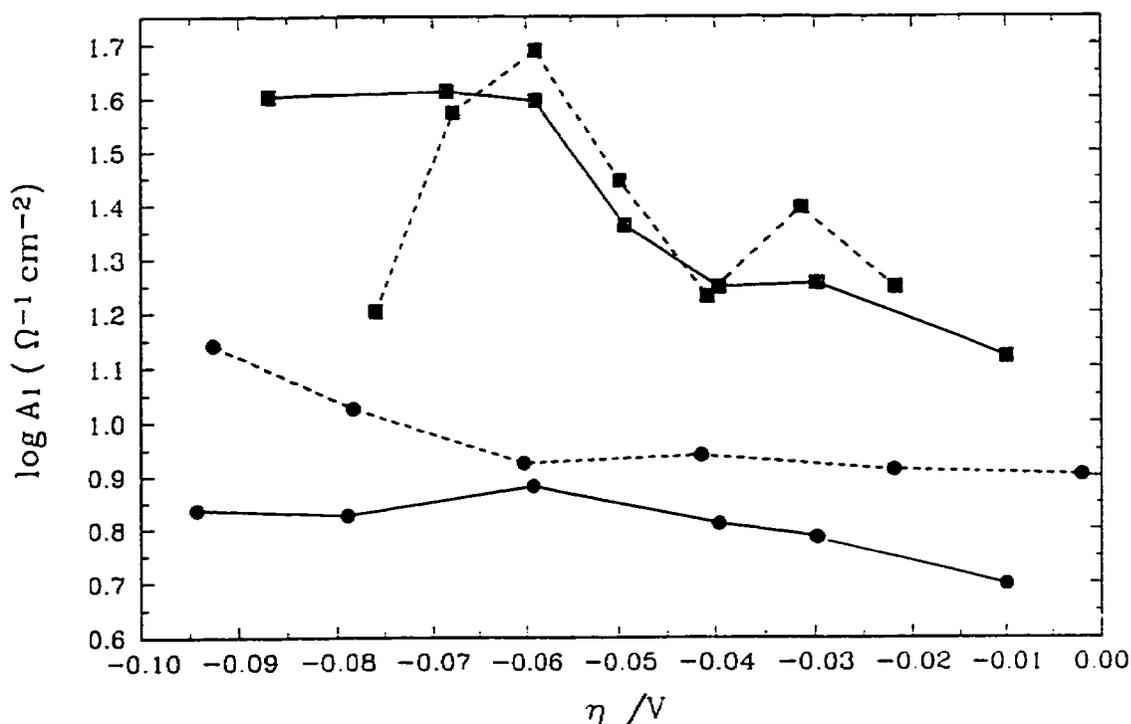


Figure 62. Graphique du $\log A_1$ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO₂ (■) et de Ni/RuO₂ (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (•••). Les valeurs de A_1 sont celles obtenues pour le premier demi-cercle.

La variation du $\log A_2$ en fonction de la surtension pour le deuxième demi-cercle est présentée à la figure 63. Pour les deux électrodes, les valeurs de $\log A_2$ sont plus élevées à 70°C qu'à 25°C. Il devrait aussi être noté que les valeurs de $\log A_2$ sont légèrement plus élevées pour l'électrode de RuO₂ que pour l'électrode de Ni/RuO₂ donc que la résistance de transfert de

charge est plus faible pour le RuO_2 que pour le Ni/RuO_2 ce qui confirme les résultats des courbes de polarisation cathodique. Pour tous les cas, la pente de η vs $\log A$ est d'environ 60 mV.

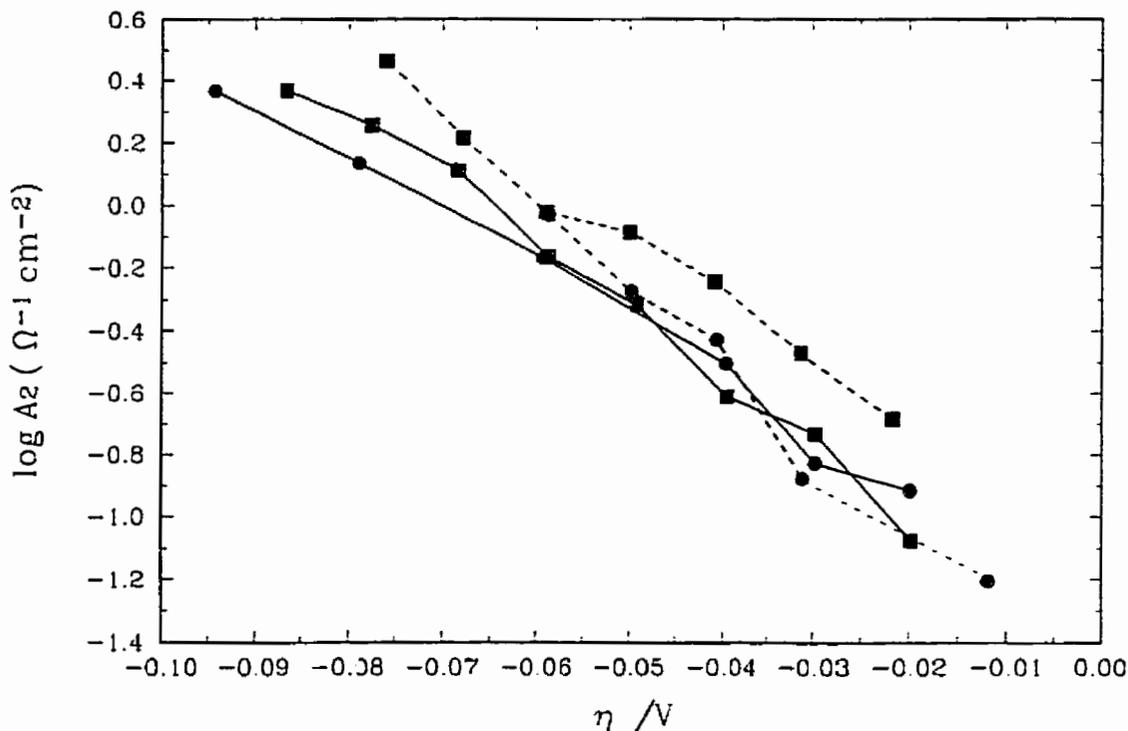


Figure 63. Variation du $\log A_2$ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (- - -). Les valeurs de A sont celles obtenues pour le second demi-cercle.

La figure 64 montre la dépendance du paramètre ϕ de l'EPC en fonction de la surtension. Il est à noter que le paramètre ϕ est indépendant du potentiel pour l'électrode de Ni/RuO_2 et est égal à $\sim 0,6$. Dans le cas de l'électrode de RuO_2 , les valeurs de ϕ dépendent du potentiel et ce pour les deux températures. Les paramètres varient de 0,7 à 0,95 lorsque la surtension devient moins négative.

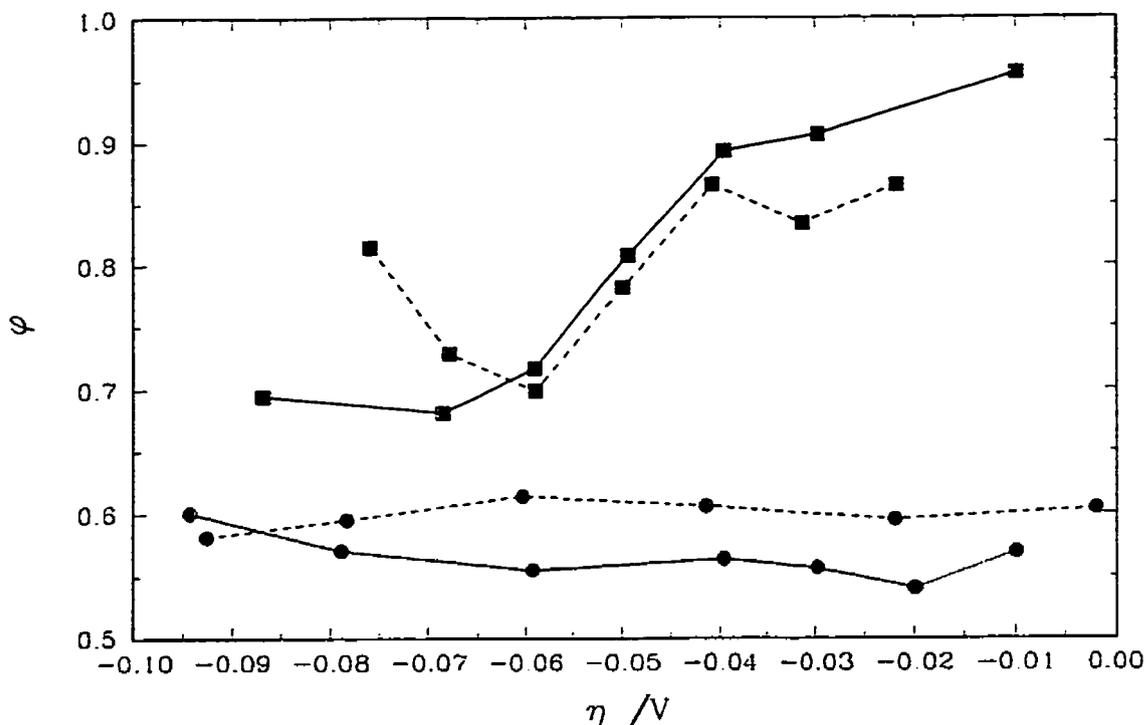


Figure 64. Courbes du paramètre φ en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1M à 25°C (—) et à 70°C (---). Les valeurs du paramètre φ sont celles obtenues pour le second demi-cercle qui est relié à la RDH.

La figure 65 montre la variation du paramètre T pour le deuxième demi-cercle en fonction de la surtension. Pour l'électrode de RuO_2 préparée par cycles d'immersion/calcination, on remarque deux tendances différentes selon la température de l'étude. À 70°C , le paramètre T varie peu en fonction de la surtension alors qu'à 25°C , on note une diminution de T lorsque la surtension diminue. Dans le cas de l'électrode de Ni/RuO_2 , l'électrode se comporte de manière semblable aux deux températures étudiées. On remarque une légère diminution des valeurs du paramètre T lorsque la surtension augmente dans le NaOH 1 M à 25°C alors qu'à 70°C , la variation est un peu plus importante.

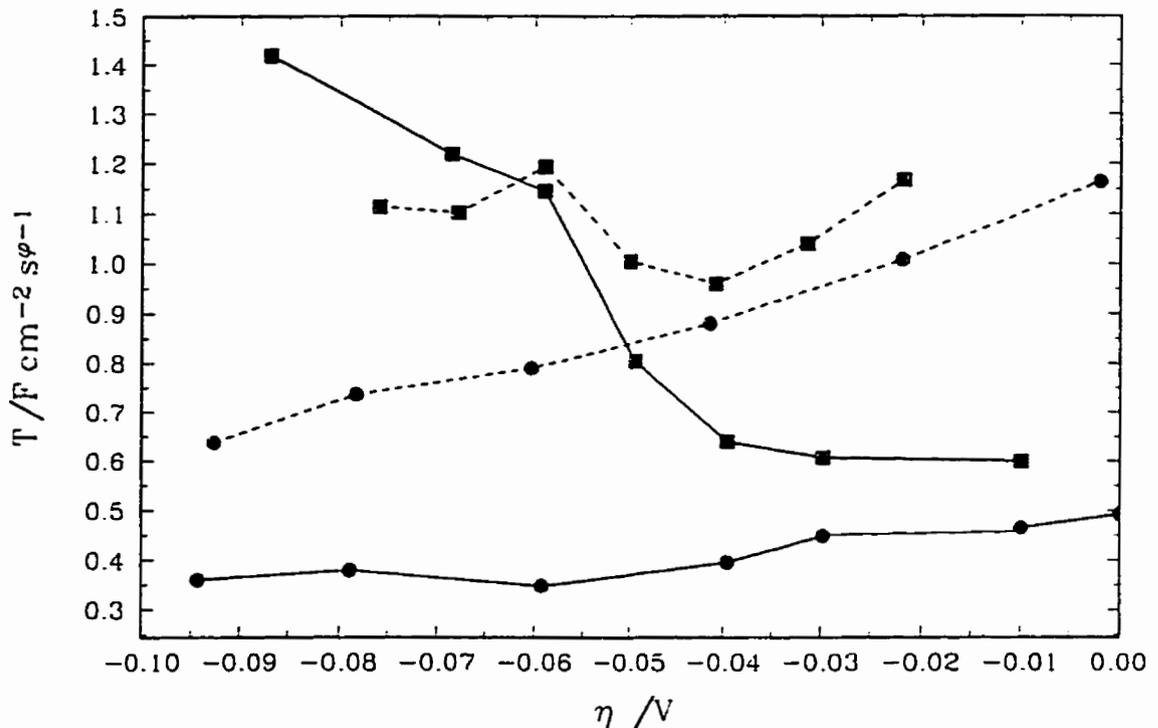


Figure 65. Courbes du paramètre T en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO_2 (■) et de Ni/RuO_2 (●) dans le NaOH 1M à 25°C (—) et à 70°C (---). Les valeurs du paramètre T sont celles obtenues pour le second demi-cercle qui est relié à la RDH.

En utilisant les valeurs obtenues pour les paramètres A , T , φ et R_s et l'équation [1.63] de la section 1.4.2.1, la capacité de la double couche peut être calculée. Les valeurs déterminées sont montrées à la figure 66. Deux observations peuvent être faites. À 25°C , les valeurs de C_{dc} sont indépendantes de la surtension pour les deux électrodes. Les valeurs sont de $0,1 \text{ F cm}^{-2}$ pour l'électrode de Ni/RuO_2 et de $0,4 \text{ F cm}^{-2}$ pour l'électrode de RuO_2 . À 70°C , la C_{dc} diminue linéairement lorsque la surtension augmente. Dans le cas de l'électrode de Ni/RuO_2 , la variation est très importante. La C_{dc} augmente de $0,2$ à $1,1 \text{ F cm}^{-2}$ pour l'électrode de Ni/RuO_2 alors que pour l'électrode de RuO_2 , les valeurs passent de $0,6$ à $0,9 \text{ F cm}^{-2}$. Aux deux

températures, les valeurs de la capacité de la double couche sont plus élevées pour l'électrode de RuO₂ que pour l'électrode de Ni/RuO₂.

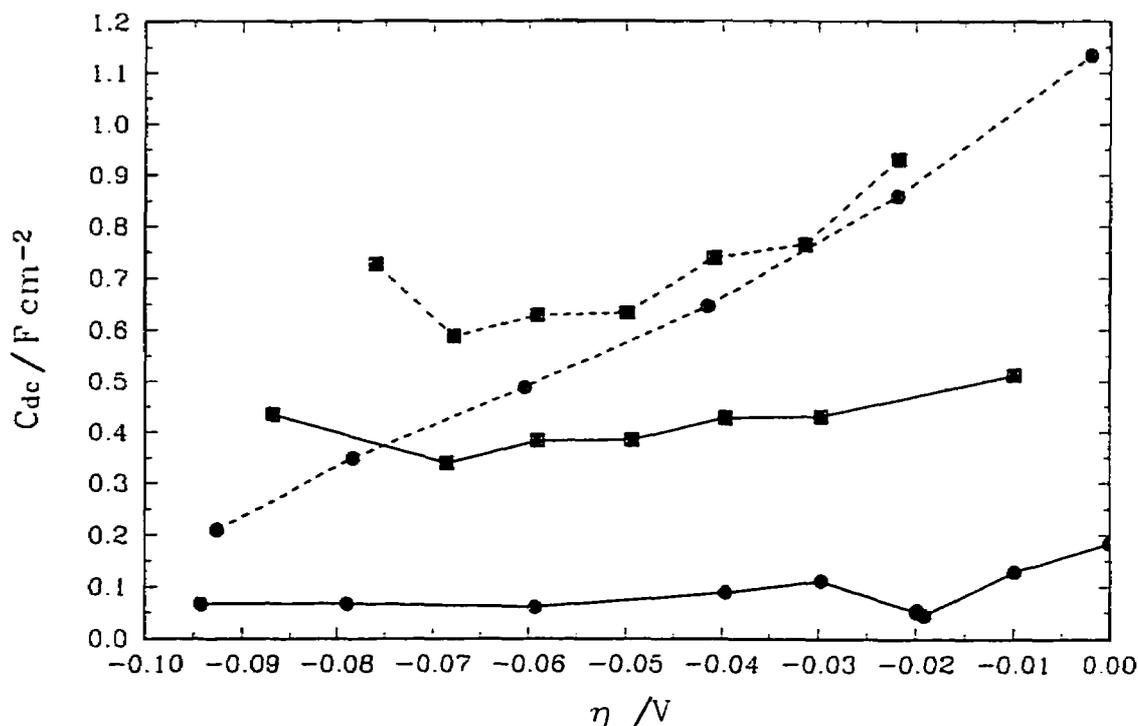


Figure 66. Dépendance de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour les électrodes de RuO₂ (■) et de Ni/RuO₂ (●) dans le NaOH 1 M à 25°C (—) et à 70°C (---).

Dans de récentes publications, les valeurs de la capacité de la double couche déterminées à partir des mesures de spectroscopie d'impédance pour des électrodes de RuO₂ préparées par immersion étaient de 0,005 F cm⁻² dans le H₂SO₄ 1 M (144) et de 0,1 F cm⁻² dans le NaOH 1 M (163). Les électrodes présentées dans cette thèse montrent donc des capacités beaucoup plus élevées que celles rapportées dans la littérature jusqu'à présent et offrent une application intéressante comme supracapaciteurs.

5.6 Voltampérométrie cyclique à balayage

La voltampérométrie cyclique à balayage peut être utilisée pour déterminer la capacité de la double couche. Cette technique a donc été utilisée afin de comparer les valeurs obtenues avec celles déterminées par la spectroscopie d'impédance. Les figures 67, 69, 71 et 73 montrent les voltampérogrammes obtenus pour les électrodes de RuO_2 et Ni/RuO_2 dans le NaOH 1M à 25°C et 70°C . Différentes vitesses de balayage comprises entre 20 et 1000 mV s^{-1} ont été utilisées. Selon l'équation [1.74] de la section 1.5, il est possible de relier la vitesse de balayage et le courant capacitif pour déterminer la capacité de la double couche. Les courbes du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage sont présentées aux figures 68, 70, 72 et 74. On note une bonne corrélation entre les points ce qui permet de déterminer la capacité de la double couche dans une région où il n'y a pas de processus faradique. Pour chacune des courbes voltampérométriques, au moins deux potentiels ont été choisis pour déterminer la capacité et ainsi vérifier la validité de la technique et s'assurer que le potentiel choisi est adéquat. Pour les électrodes de RuO_2 , des potentiels situés entre $-0,5 \text{ V}$ et $-0,7 \text{ V}$ vs Hg/HgO ont été sélectionnés. Pour les électrodes de Ni/RuO_2 , le choix s'est fait pour des valeurs de potentiels comprises entre $-0,2 \text{ V}$ et $-0,5 \text{ V}$.

Le tableau 10 montre une comparaison des valeurs de la capacité de la double couche obtenues pour chacune des électrodes dans le NaOH 1 M aux deux températures étudiées par la voltampérométrie cyclique et par la spectroscopie d'impédance. On remarque que les valeurs sont très grandes et sont comparables pour les deux techniques utilisées.

5.7 Réaction de dégagement d'oxygène

Comme l'oxyde de ruthénium est connu pour présenter des performances intéressantes au niveau du dégagement de l'oxygène, l'électrode de RuO_2 préparée par cycle d'immersion/calcination a été testée. Une pente de 34 mV déc^{-1} et une valeur de surtension à

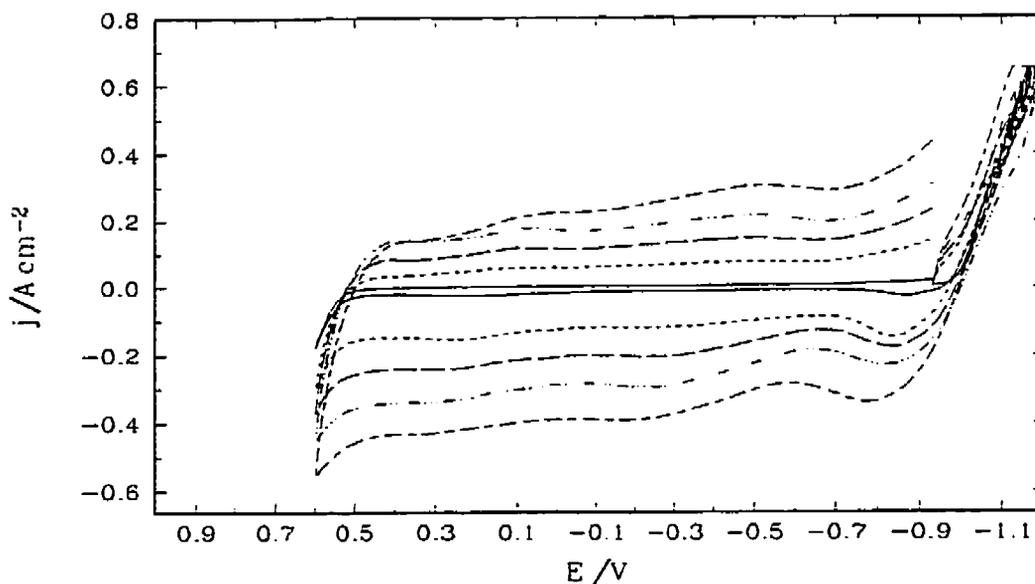


Figure 67. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de RuO_2 dans le NaOH 1M à 25°C . Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO .

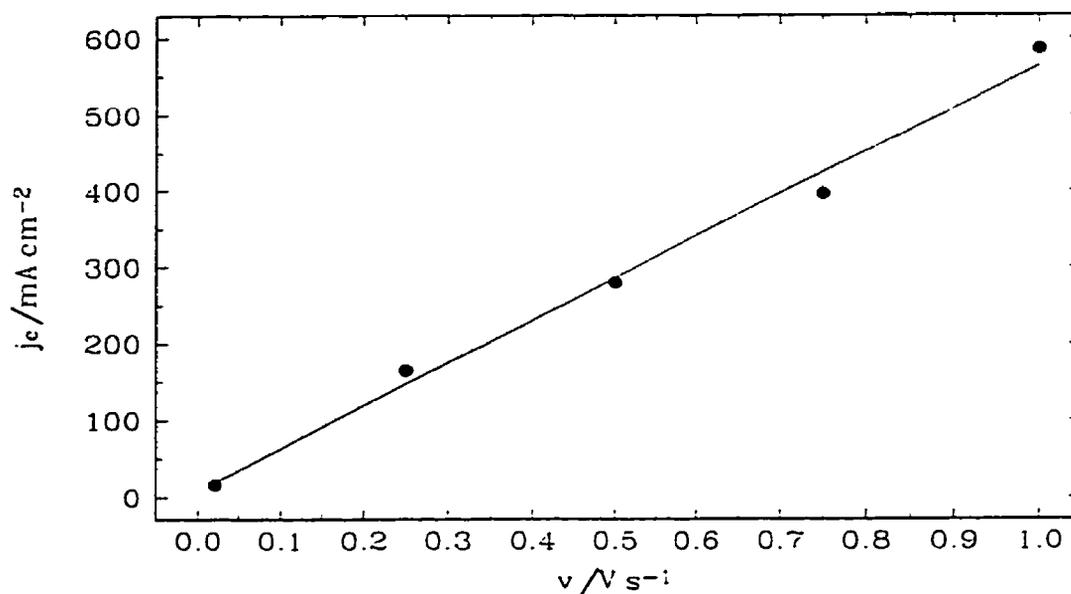


Figure 68. Courbe du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de RuO_2 dans le NaOH 1M à 25°C extrait des voltammogrammes de la figure 67.

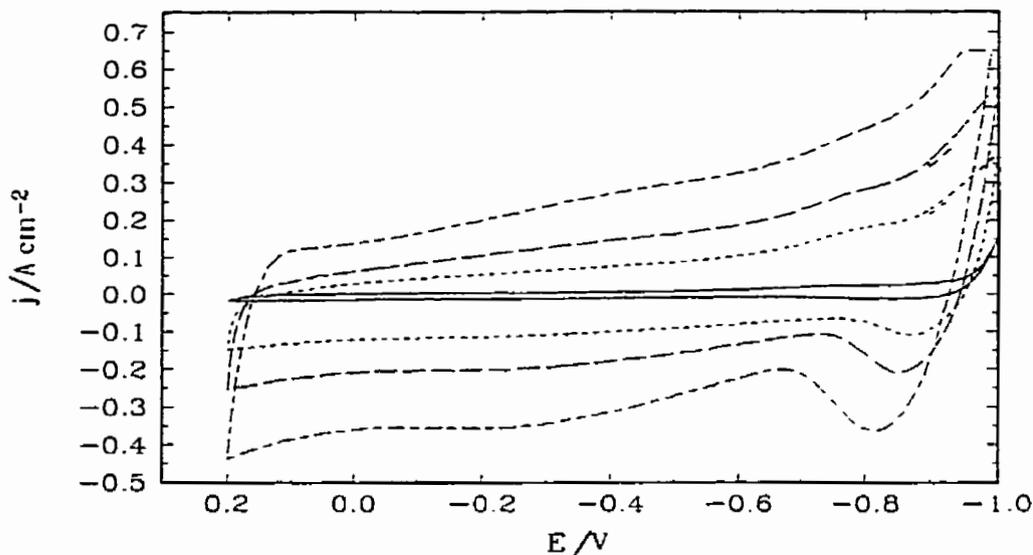


Figure 69. Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à différentes vitesses de balayage sur une électrode de RuO_2 dans le NaOH 1M à 70°C . Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO .

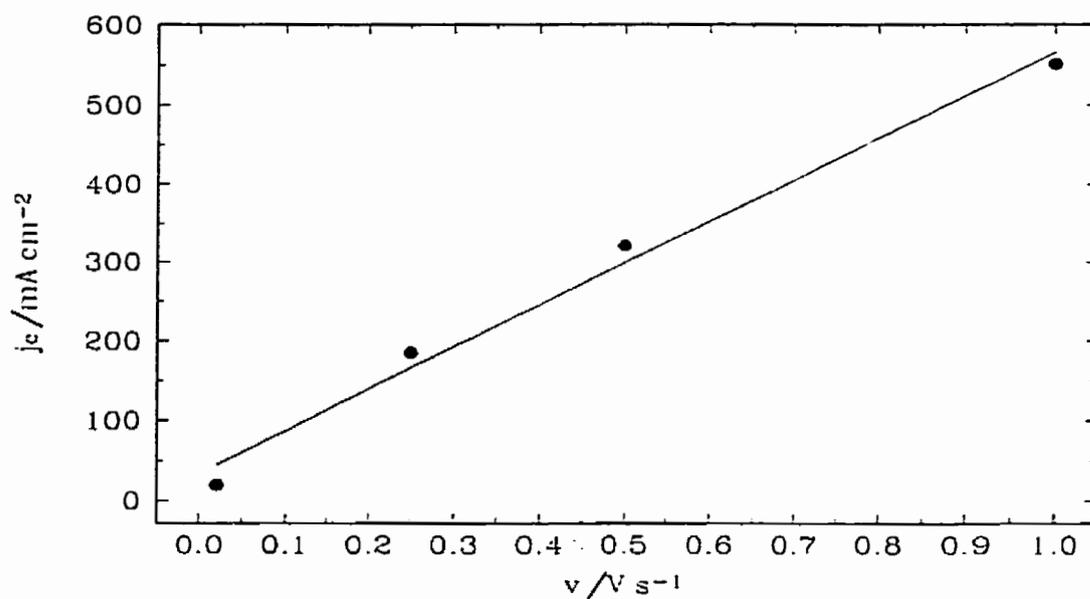


Figure 70. Courbe du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de RuO_2 dans le NaOH 1M à 70°C extrait des voltammogrammes de la figure 69.

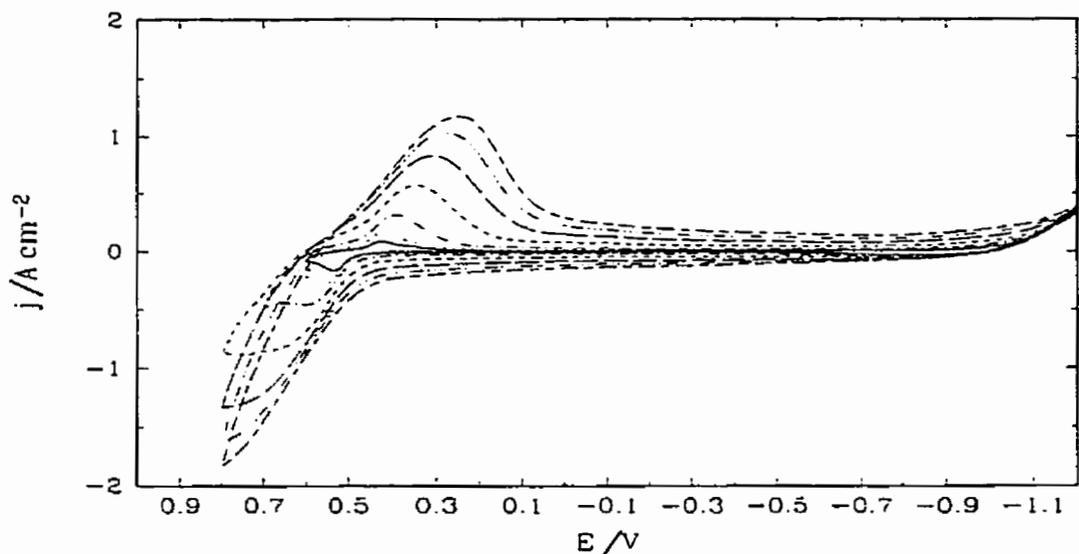


Figure 71. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO.

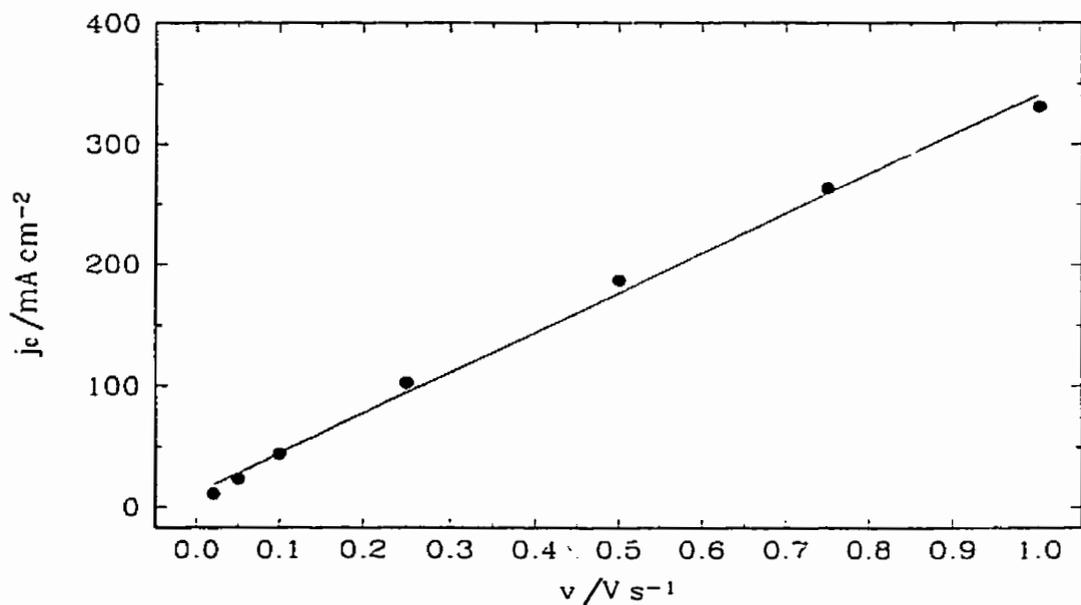


Figure 72. Courbe de j_c en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C extrait des voltammogrammes de la figure 71.

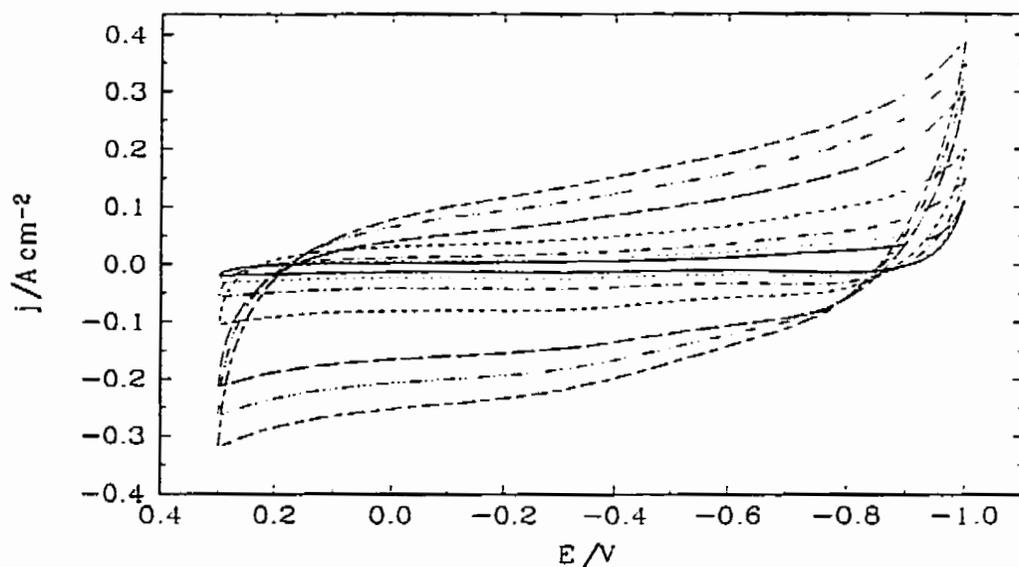


Figure 73. Voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage sur les électrodes de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 70°C. Le potentiel est par rapport à l'électrode Hg/HgO.

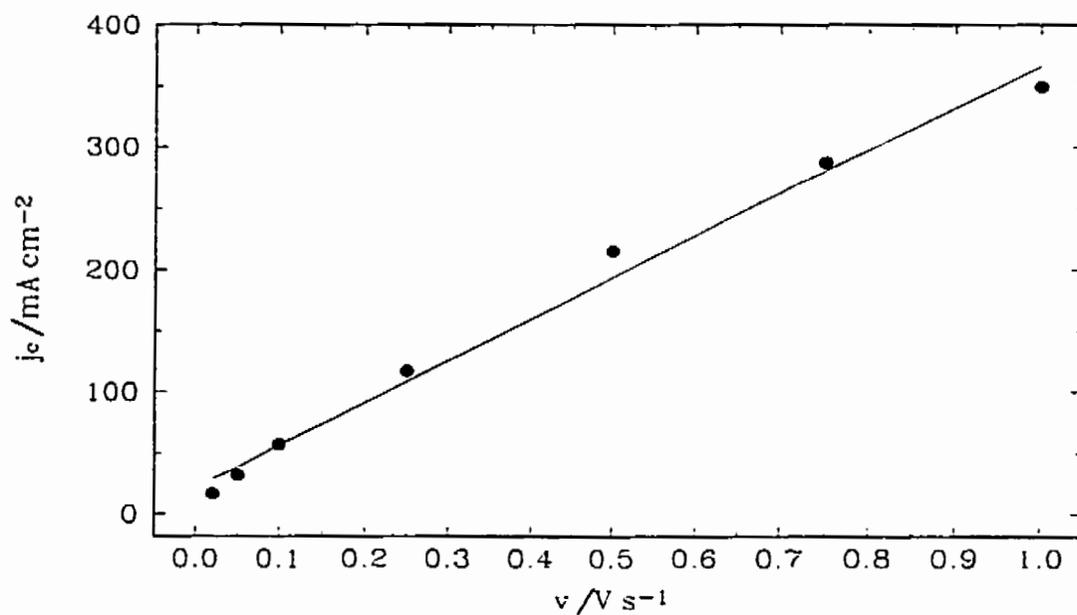


Figure 74. Courbe de j_c en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 70°C extrait des voltammogrammes de la figure 73.

Tableau 10. Comparaison des capacités de la double couche obtenues selon différentes techniques pour les électrodes de RuO₂ et de Ni/RuO₂ dans le NaOH 1M à 25°C et 70°C.

Électrode	Température /°C	C_{dc} /mF cm ⁻²	C_{dc} /mF cm ⁻²
		impédance	voltampérométrie
RuO ₂	25	450	556
	70	650	530
Ni/RuO ₂	25	125	249
	70	200 à 1100	334

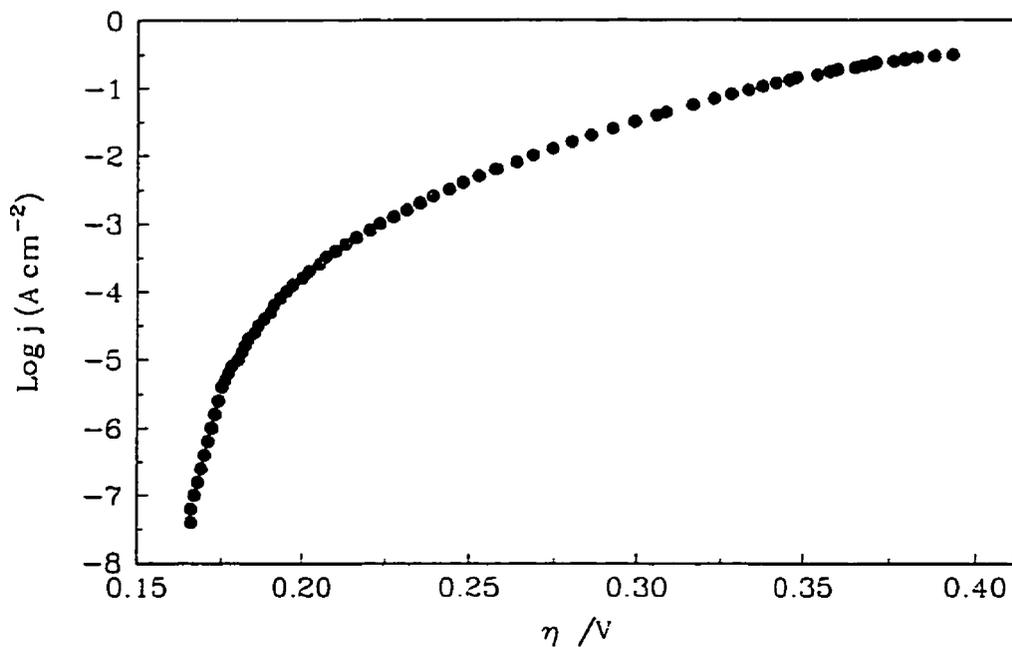


Figure 75. Courbe de polarisation anodique obtenue pour l'électrode de RuO₂ dans le NaOH 1 M à 70°C.

250 mA cm⁻² de 266 mV dans le NaOH 1 M à 70°C ont été observées pour la réaction de dégagement d'oxygène tel que montré à la figure 75.

5.8 Conclusions pour les électrodes à base d'oxyde de ruthénium

Les deux électrodes à base d'oxyde de ruthénium présentées dans ce travail sont très actives pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Les valeurs de la surtension à 250 mA cm⁻² observées varient de 82 à 96 mV et les pentes de Tafel sont faibles, soient de 33 à 60 mV déc⁻¹ sauf pour l'électrode de Ni/RuO₂ à 25°C où l'on observe une pente de 119 mV déc⁻¹ et une valeur de η_{250} de 170 mV. Cette grande variation de la pente de Tafel pour l'électrode de Ni/RuO₂ à 25°C provient probablement d'un changement dans l'accessibilité de l'oxyde en fonction de la température. La solution, moins visqueuse à haute température, peut accéder à une plus grande concentration de RuO₂ et ainsi occasionner une grande variation dans la pente de Tafel puisque l'oxyde est plus actif que le nickel.

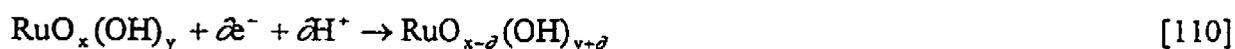
Dans la littérature, on rapporte deux pentes de 40 et 240 mV déc⁻¹ (144, 159) ou une pente de 40 mV déc⁻¹ (157) ou de 60 mV déc⁻¹ (146) en solutions acides. En milieu basique, on retrouve des valeurs de pentes de 37 à 70 mV déc⁻¹ pour le RuO₂ (163). Dans le cas des électrodes de Ni/RuO₂, des pentes passant de 120 à 40 mV déc⁻¹ sont rapportées en fonction d'une quantité croissante de RuO₂ présent (169). Ces différentes valeurs de pente proviennent du mode de préparation, de la quantité de RuO₂ ou du mode d'activation utilisé avant l'enregistrement des courbes de Tafel. Ces électrodes sont connues pour avoir une activité qui varie en fonction du temps de polarisation (143). L'oxyde de ruthénium devient ainsi hydraté et plus actif.

Le mécanisme Volmer-Heyrovsky-Tafel peut expliquer des pentes près de 30, 40 et 120 mV déc⁻¹. Des pentes de valeurs intermédiaires pourraient provenir d'une distribution des énergies d'adsorption de l'hydrogène (285, 286). Les courbes de Tafel et de résistances de transfert de

charge obtenues pour les électrodes de RuO₂ et de Ni/RuO₂ n'ont pu être expliquées par ce mécanisme. Les courbes expérimentales n'ont pas pu être approximées et les valeurs de coefficient de transfert obtenues n'étaient pas acceptables, soit des valeurs supérieures à l'unité. Il est possible que des matériaux hautement dispersés et très hétérogènes possèdent des centres actifs différents caractérisés par des énergies d'adsorption différentes conduisant à des distributions de cinétique et à des pentes de Tafel faibles.

Deux demi-cercles ont été observés sur les diagrammes dans le plan complexe par la spectroscopie d'impédance. Le premier étant indépendant du potentiel a été attribué à la porosité de l'électrode. Le deuxième demi-cercle était beaucoup plus grand que le premier. De très larges capacités ont été observées, soient des valeurs de 0,2 à 1,1 F cm⁻². Ces valeurs ont été confirmées par deux techniques, soient la spectroscopie d'impédance et la voltampérométrie cyclique à balayage. La rugosité de la surface a pu être déterminée. En considérant la valeur moyenne de capacité obtenue comme étant 0,5 F cm⁻², on obtient un facteur de rugosité de 7x10³ à 2,5x10⁴ selon la valeur de référence utilisée (20 μF cm⁻² ou une valeur de 70 μF cm⁻² proposée pour les oxydes). Ces valeurs sont plus grandes que celle mesurée par B.E.T. (1,3x10³). Cependant, il faut noter que la structure d'une électrode sèche est différente de celle en solution puisqu'on remarque une augmentation de la capacité en fonction du temps où l'oxyde reste dans la solution.

Il est généralement accepté que le RuO₂ existe sous différentes formes et qu'il peut être partiellement réduit selon:



En fait, des pics sont observés en voltampérométrie cyclique mais particulièrement pour les électrodes monocristallines de RuO₂. En supposant que la capacité de la double couche est négligeable et que toute la capacité mesurée est de nature faradique, on obtient une capacité de 120 F g⁻¹ pour la couche déposée. Théoriquement, la réduction complète de la couche déposée donne une pseudocapacitance de 900 à 1000 F g⁻¹ (170). Toutefois les

voltampérogrammes obtenus ne présentent pas de pics dans une bonne région de potentiel et la capacité déterminée par cette technique est semblable à celle mesurée par la spectroscopie d'impédance dans la région de la RDH.

CHAPITRE 6

ÉLECTRODES DE Ni-Mo

6.1 Choix des électrodes de travail selon la composition désirée

Nous avons étudié des électrodes de Ni-Mo contenant entre 1 et 40% de Mo afin de déterminer l'effet électrocatalytique de ce métal dans un alliage avec le nickel. Les essais de déposition devaient donc permettre l'obtention de pourcentages bien définis et compris entre ces deux valeurs extrêmes. Plusieurs bains de placage ont été utilisés pour la préparation d'électrodes de Ni-Mo. Ils sont décrits dans la section 2.1.4 du chapitre Partie expérimentale. Les observations suivantes ont été faites après l'utilisation des différents bains pour l'obtention des électrodes de Ni-Mo:

Bain 1:

Le dépôt obtenu était noir et non adhérent lorsque la concentration de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ était de 5 g L^{-1} . En augmentant la concentration en sel de molybdénate à 10 g L^{-1} , le dépôt a pris une coloration verte. Ce bain de placage a donc été rejeté.

Bain 2:

Ce bain n'a pas donné de dépôt lorsque la température était de 70°C. En abaissant la température à 35°C, un léger dépôt gris métallique a pu être obtenu. Toutefois, la quantité de dépôt obtenu n'était pas assez significative pour une utilisation subséquente de ce bain de placage.

Bain 3:

À un pH de 4, un dépôt gris métallique adhérent a été obtenu. L'électrode s'est avérée intéressante du point de vue de la stabilité et de la composition. Les résultats obtenus sont donc présentés dans ce chapitre. Lorsque le pH a été amené à une valeur de 8, aucun dépôt n'a été obtenu.

Bain 4:

Ce bain de placage a amené une déposition uniforme, adhérente et d'un gris métallique. Une analyse de la composition a conduit au rejet de cette électrode parce qu'une quantité de molybdène supérieure à 50% n'était pas intéressante pour notre étude puisqu'on observe une dissolution du molybdène dans le milieu alcalin.

Bain 5:

Un dépôt non adhérent de poudre noire a été obtenu lorsque ce bain a été utilisé. Un essai a été fait sans ajuster le pH mais aucun dépôt n'a pu être obtenu dans cette condition. Ce bain n'a donc pas montré d'intérêt pour notre étude.

Bain 6:

Ce bain a produit un dépôt gris métallique, adhérent et brillant. Une série d'essais ont ensuite été réalisés en utilisant différentes concentrations de sel de molybdène. En variant la concentration entre 0,08 M et 0,01 M en Na_2MoO_4 , on note que le dépôt devenait de plus en plus terne tout en conservant son caractère adhérent. Lorsque la concentration en sel de molybdène était inférieure à 0,01 M, les dépôts étaient complètement ternes mais toujours adhérents. Ces électrodes ont été utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène et les résultats sont présentés dans ce chapitre.

Bain 7:

Ce bain a produit un dépôt gris métallique non uniforme. Une augmentation de la densité de courant a modifié la couleur du dépôt mais pas son uniformité. Donc ce bain de placage a été rejeté.

Bain 8:

Un dépôt gris métallique très brillant a été obtenu. Toutefois, ce dépôt s'est complètement dissout de la surface lorsque l'électrode a été plongée dans la solution de lixiviation (KOH 30% à 70°C).

Aucun autre essai n'a donc été effectué à l'aide de ce bain de placage ni de cette électrode.

Bain 9:

Les mêmes observations que pour le bain 8 sont valables pour le bain 9. Le dépôt gris métallique et brillant s'est complètement dissout lors de la lixiviation.

Donc les électrodes utilisées pour les mesures présentées dans ce chapitre sont celles préparées à l'aide des bains de placage numéro 3 et numéro 6.

6.2 Composition des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition

La figure 76 montre la concentration de molybdène déposé sur l'électrode en fonction de la concentration de sel à base de molybdène (Na_2MoO_4) dans le bain de placage. On remarque que la composition augmente assez linéairement avec la concentration de molybdénate jusqu'à un maximum pour une concentration dans le bain de 0,06 M de Na_2MoO_4 . Par la suite, pour des concentrations supérieures à 0,06 M, on observe un plateau à 31% de molybdène sur l'électrode.

Une coupure dans la courbe est observée à 0,01 M de molybdénate. Il faut noter que les électrodes ont été préparées en deux séries, soit une première pour des concentrations de sel de molybdène comprises entre 0,01 M et 0,08 M puis une deuxième pour les concentrations inférieures à 0,01 M. Des conditions expérimentales légèrement différentes pourraient expliquer des concentrations légèrement trop élevées pour les électrodes préparées avec de faibles concentrations de sel de molybdène dans le bain de placage.

La composition de l'alliage de Ni-Mo a été déterminée par trois méthodes, soient la fluorescence des rayons-X, l'absorption atomique et la technique d'analyse élémentaire par énergie dispersive des rayons-X. Les trois méthodes ont donné des différences de l'ordre de 5

à 10% dans les concentrations pour une même électrode. Ces différences peuvent s'expliquer assez facilement. L'absorption atomique est une technique qui, de par la méthode de préparation de l'échantillon soit la dissolution de celui-ci, permet l'étude de la composition de toute la couche déposée sans possibilité de distinction entre les couches. Il n'est pas possible de faire une différence entre la composition de la surface ou de celle en profondeur. Le faisceau utilisé par la fluorescence des rayons-X pénètre assez profondément pour que le support de cuivre donne un signal qui doit être soustrait lors des calculs. La pénétration du faisceau ne permet donc pas, tout comme l'absorption atomique, de faire une différence entre la surface ou la profondeur de l'échantillon. L'analyse élémentaire par énergie dispersive des rayons-X est une technique d'analyse de surface. Le faisceau incident pénètre très peu la couche déposée et l'analyse qui est effectuée est vraiment représentative de ce qui est contenu à la surface. Les concentrations montrées dans la figure 76 proviennent des mesures faites par la technique d'analyse élémentaire par énergie dispersive des rayons-X.

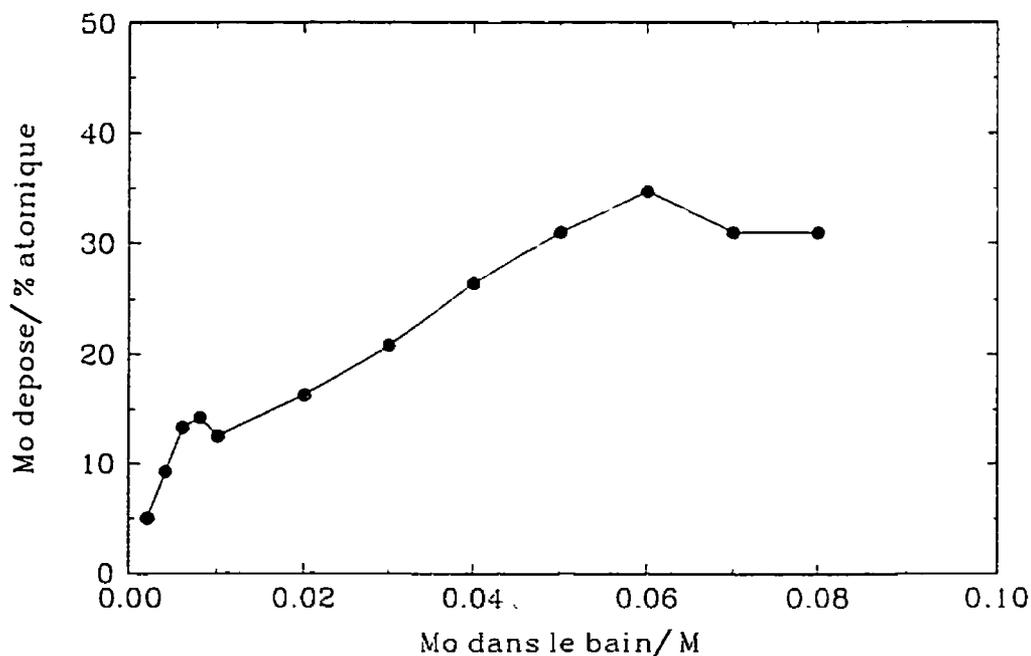


Figure 76. Concentration de molybdène déposé sur l'électrode en fonction de la concentration de molybdénate dans la solution de placage.

6.3 Microscopie électronique à balayage

La figure 77 montre les micrographies d'une électrode contenant 40% de molybdène avant et après la lixiviation dans une solution de KOH 30% à 70°C durant 4 heures. On remarque la présence de sphères plus ou moins incluses dans une structure fissurée. Il semble y avoir peu de différence entre la surface avant et après la lixiviation. Les électrodes contenant des pourcentages inférieurs de molybdène présentaient une structure et une porosité apparente similaires. C'est pourquoi un seul exemple est montré.

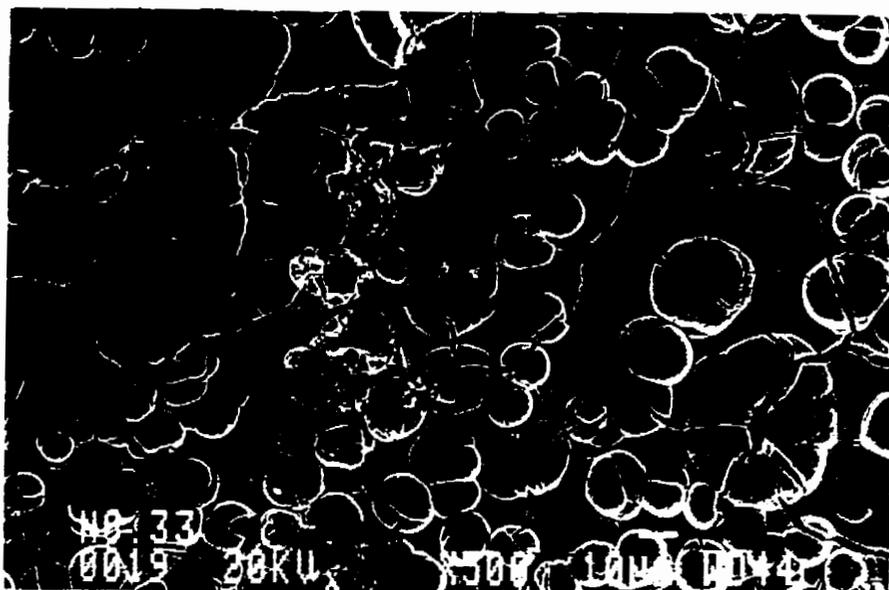
6.4 Courbes de polarisation stationnaire

Les électrodes de Ni-Mo ont été caractérisées à l'aide des courbes de polarisation stationnaire dans le NaOH 1 M à 25°C et à 70°C. La figure 78 montre la variation de la pente de Tafel en fonction de la concentration de molybdène dans l'alliage Ni-Mo pour les deux températures étudiées.

On note qu'il n'y a pas vraiment de corrélation entre la pente et la composition de l'électrode. Pourtant, selon l'activité catalytique attribuée au molybdène, on se serait attendu à une diminution de la pente de Tafel en fonction de la concentration de molybdène obtenue sur l'électrode. On remarque aussi que les valeurs de la pente de Tafel sont assez élevées, soit entre 140 et 220 mV déc⁻¹. Ces valeurs montrent que l'activité des électrodes obtenues par électrodéposition n'est pas très grande.

La figure 79 montre la variation de la densité de courant d'échange, j_0 , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode. On remarque qu'à 25°C, la composition n'a aucune influence sur les valeurs de courant d'échange. À 70°C, on note une variation assez aléatoire des valeurs de courant d'échange en fonction de la composition. Aucune conclusions ne peuvent être déduites d'un tel comportement.

a)



b)



Figure 77. Micrographie d'une électrode de Ni-Mo contenant 40% de molybdène: a) avant (500 X) et b) après la lixiviation (1000 X) dans une solution de KOH 30% à 70°C durant 4 heures.

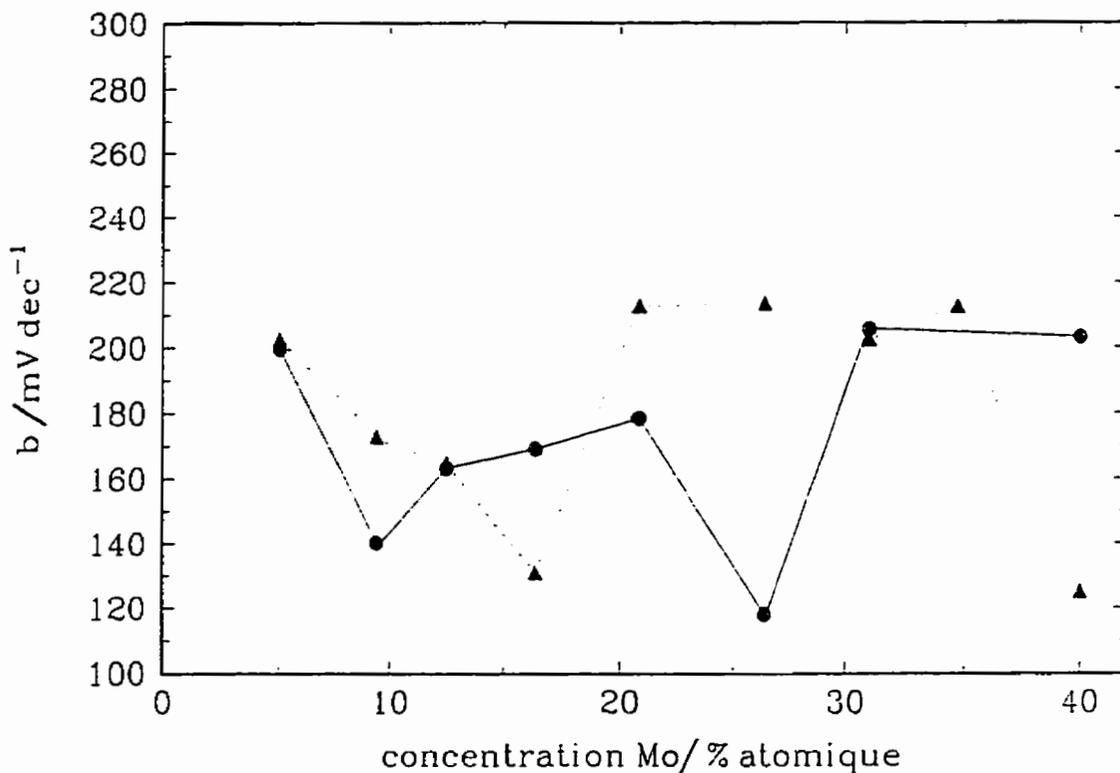


Figure 78. Variation de la pente de Tafel, b , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C.

La figure 80 présente la variation de la surtension à 250 mA cm⁻² en fonction de la composition de molybdène sur l'électrode. On note que, pour les deux températures étudiées, la valeur de η_{250} est pratiquement indépendante de la composition de l'électrode. Sauf pour quelques exceptions, la valeur oscille autour de 400 mV pour presque toutes les électrodes et ce aux deux températures étudiées.

L'activité des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition est connue pour être beaucoup plus élevée que celle présentée dans ce travail. Raj et Vasu (34) ont obtenu des valeurs de η_{300} comprises entre 200 et 185 mV pour des températures variant de 30°C à 80°C

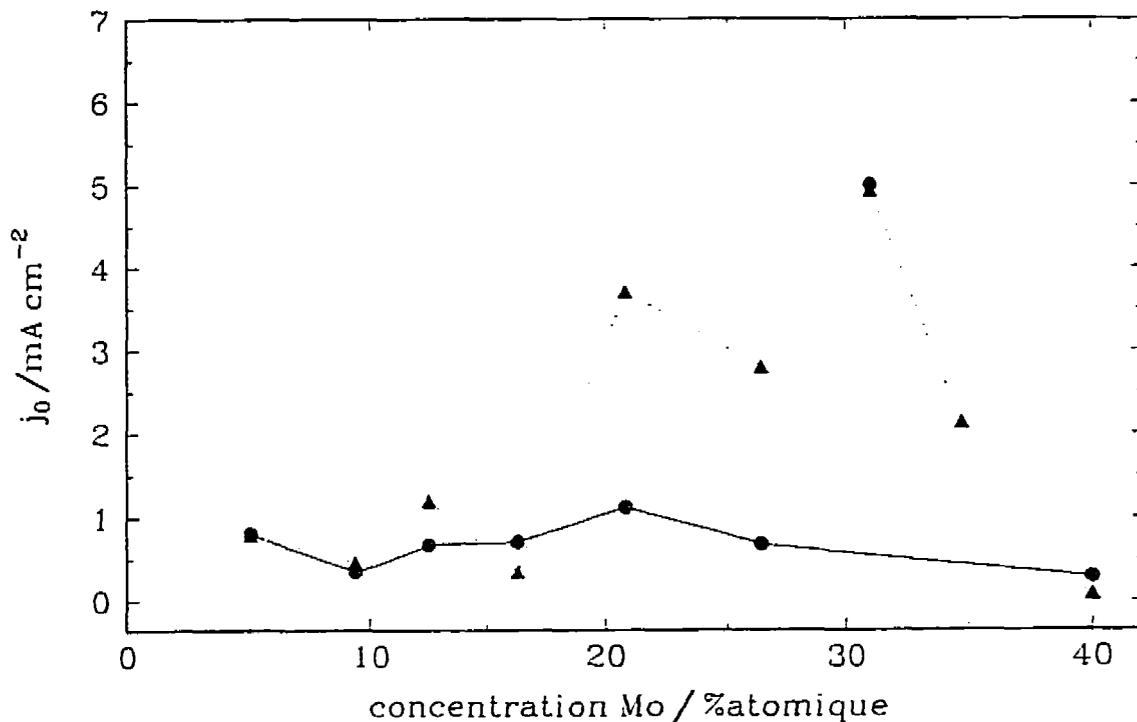


Figure 79. Variation de la densité de courant d'échange, j_0 , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C.

dans le KOH 6 M. Deux pentes sont aussi rapportées dont une de 170 mV déc⁻¹ observée aux fortes densités de courant et une de 110 mV déc⁻¹ obtenue aux faibles densités de courant. Ces pentes dépendent peu de la température. Ces résultats ont été obtenus pour une électrode de Ni-Mo contenant 25% de molybdène.

Il est difficile d'expliquer pourquoi les électrodes obtenues dans ces travaux présentent une activité aussi faible. Il est possible qu'une quantité minimale de molybdène soit nécessaire pour que l'électrode présente une activité intéressante. Pourtant les résultats obtenus pour les

électrodes contenant entre 30 et 40% de Mo ne sont pas plus intéressants que ceux

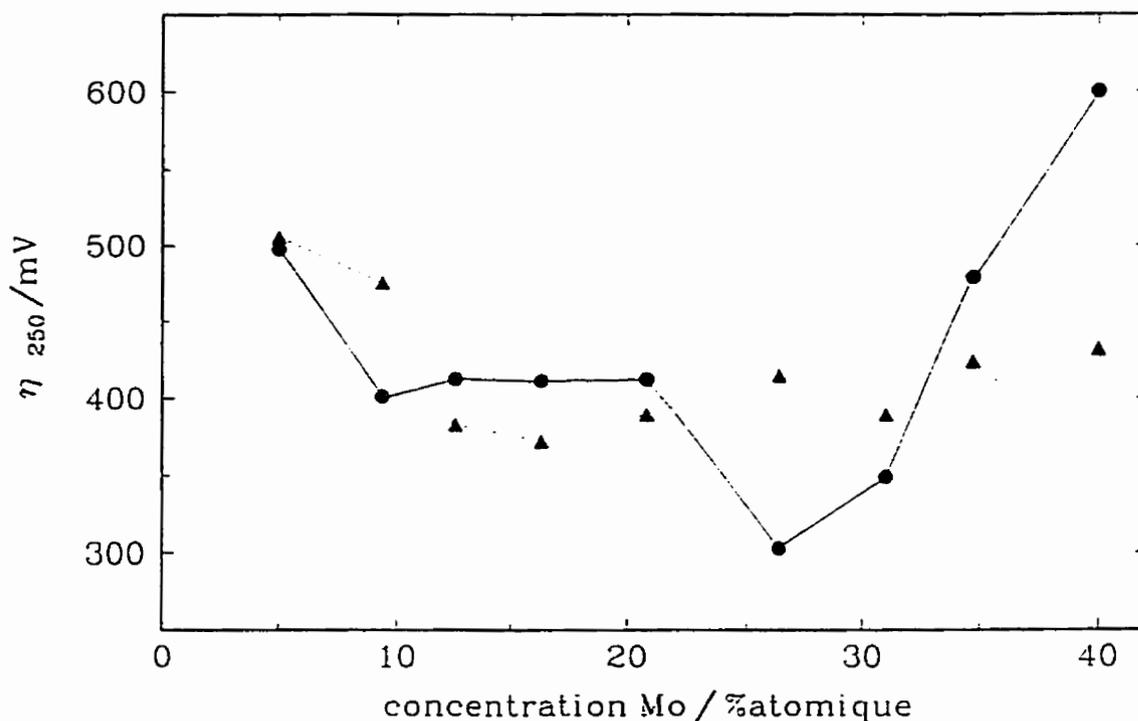


Figure 80. Variation de la surtension à 250 mA cm^{-2} , η_{250} , en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C .

observés pour les électrodes contenant des faibles pourcentages de molybdène. Il est possible que certains facteurs mal contrôlés durant l'électrodéposition soient à l'origine de cette faible activité.

Il est bien connu que l'électrodéposition comporte plusieurs facteurs qu'il faut contrôler de manière assez rigoureuse et qui peuvent influencer les propriétés des électrodes résultantes. Mentionnons, entre autres: la température, l'agitation, la densité de courant, la concentration

des éléments à déposer et la distance entre l'anode et la cathode qui va influencer le potentiel entre les deux électrodes.

6.5 Spectroscopie d'impédance

6.5.1 Études dans le NaOH 1 M à 25°C

Les figures 81 à 83 montrent les diagrammes dans le plan complexe pour les électrodes de Ni-Mo pour chacune des compositions pour trois différentes surtensions. Ces mesures ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 25°C. On remarque que le comportement est celui prévu, soit une diminution de la résistance de transfert de charge, qui est le rayon du cercle, lorsque la surtension augmente. On note aussi la présence de deux demi-cercles dans la plupart des cas.

Le premier demi-cercle est très petit et ne dépend pas du potentiel. Le deuxième demi-cercle est beaucoup plus grand et est celui relié à la réaction de dégagement d'hydrogène. Les courbes ont été approximées à l'aide du programme ACRA2 (annexe 5) qui représente le modèle à deux EPC (section 1.4.2.3). Les courbes qui ne présentent qu'un seul demi-cercle ont été approximées en utilisant le programme ACRA (annexe 4), soit le modèle à un EPC (section 1.4.2.1). Les résultats des approximations sont représentés par les lignes et les points sont les résultats expérimentaux.

La figure 84 montre la variation du $\log A_2$ ($= -\log R_{tc}$) pour le deuxième demi-cercle relié à la réaction de dégagement d'hydrogène en fonction de la surtension. On note que toutes les droites sont relativement parallèles peu importe la composition de l'électrode. La pente de ces droites est comprise entre 180 et 250 mV déc⁻¹. Ces pentes sont semblables à celles obtenues pour les courbes de Tafel (figure 78).

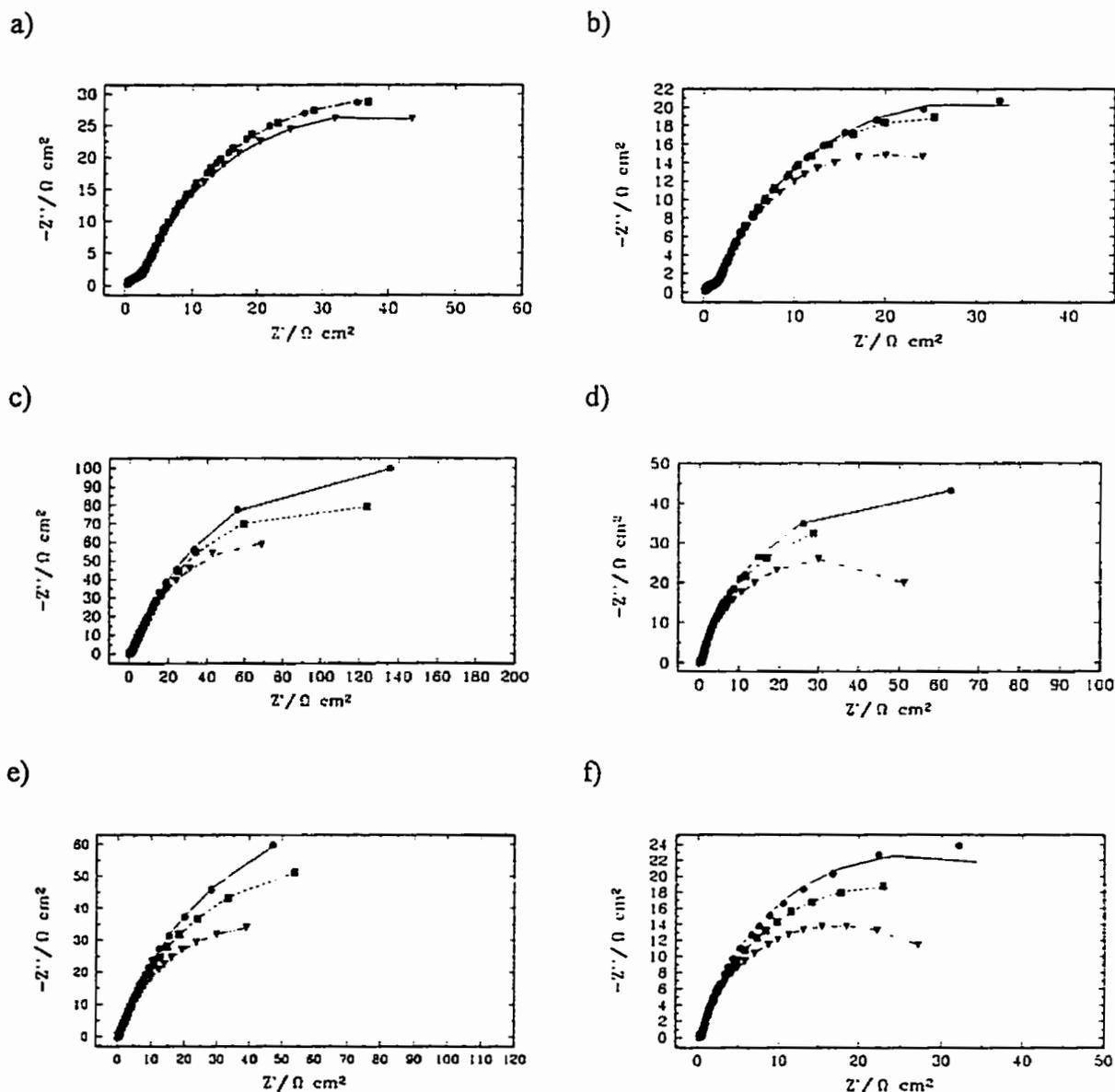


Figure 81. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 25°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -50$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,002 M; b) 0,004 M; c) 0,006 M; d) 0,008 M; e) 0,010 M et f) 0,020 M.

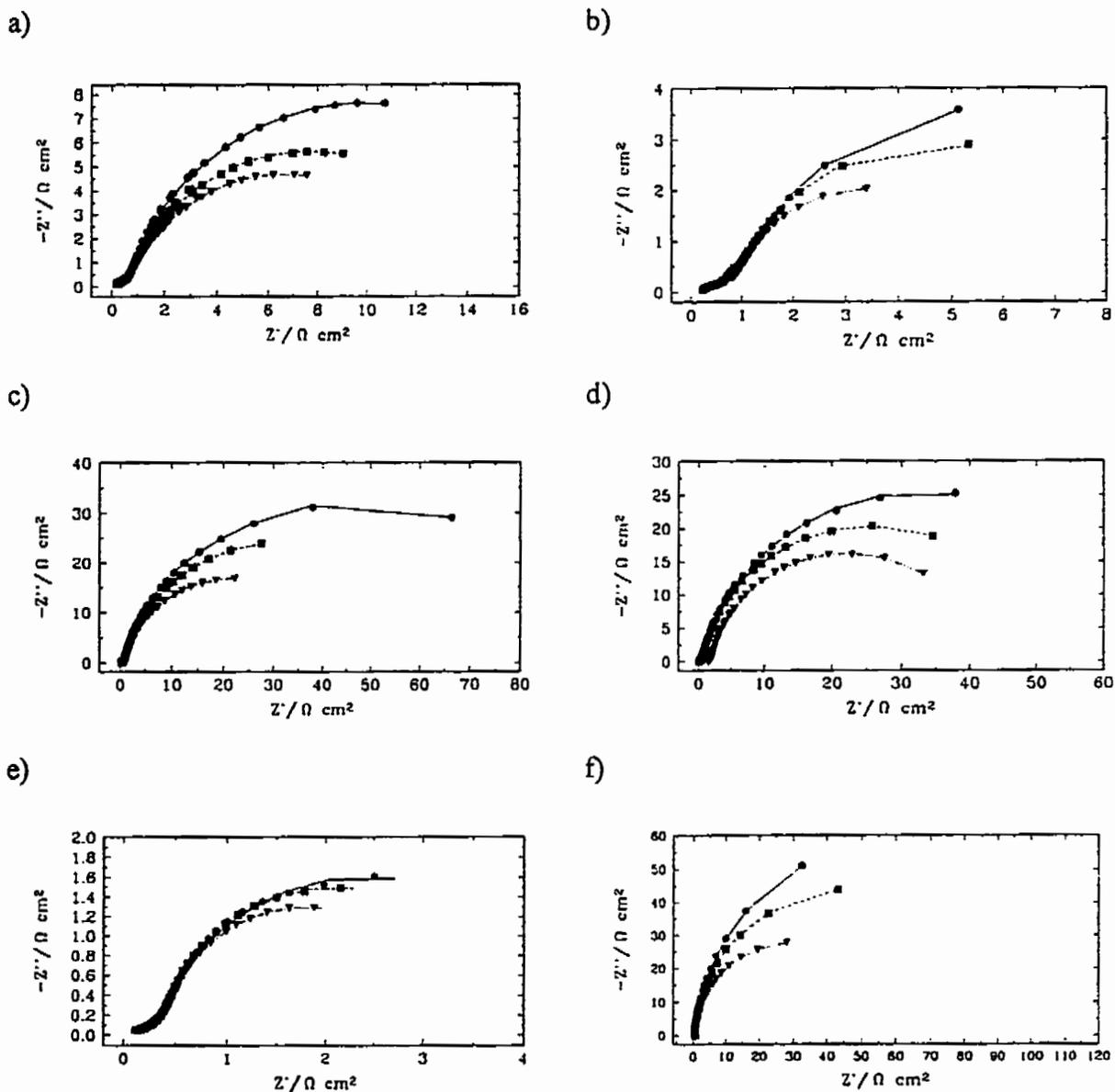


Figure 82. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 25°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -50$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,030 M; b) 0,040 M; c) 0,050 M; d) 0,060 M; e) 0,070 M et f) 0,080 M.

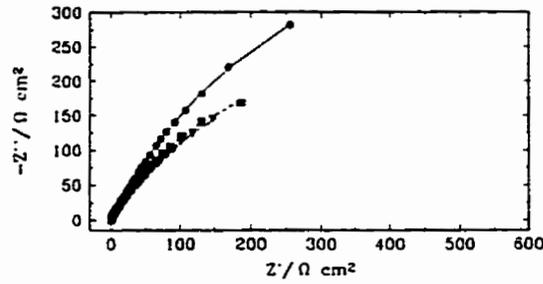


Figure 83. Diagrammes dans le plan complexe obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C pour une électrode de Ni-Mo préparée par électrodéposition contenant 40% de molybdène pour les surtensions suivantes: (●) $\eta = -50$ mV; (■) $\eta = -80$ mV et (▼) $\eta = -110$ mV.

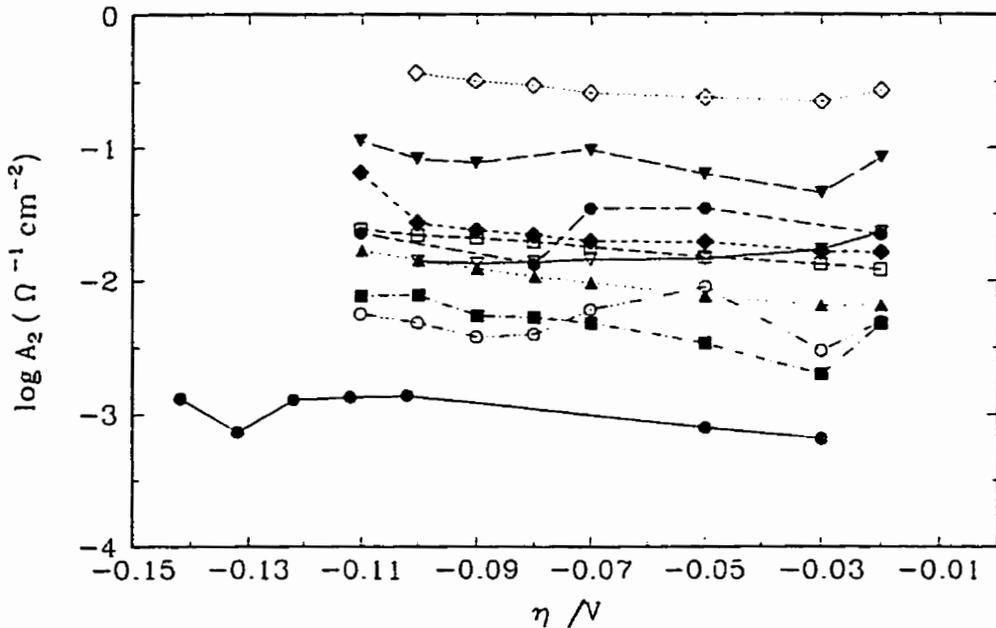


Figure 84. Courbe du $\log A_2 (=1/R_{tc})$ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (▼ et —) 0,002M; (● et —) 0,006 M; (■ et - · -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et —) 0,03 M; (○ et · · · · ·) 0,04 M; (□ et - -) 0,06 M; (◇ et ----) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode.

La figure 85 représente la variation du paramètre ϕ du deuxième demi-cercle en fonction de la surtension. On remarque que dans tous les cas sauf un, les valeurs du paramètre ϕ sont comprises entre 0,8 et 1. Lorsque l'électrode de Ni-Mo a été préparée selon le bain de placage 3, soit un bain différent de celui utilisé pour préparer toutes les autres électrodes, les valeurs du paramètre ϕ se situent entre 0,6 et 0,7 sur le domaine de potentiels étudiés.

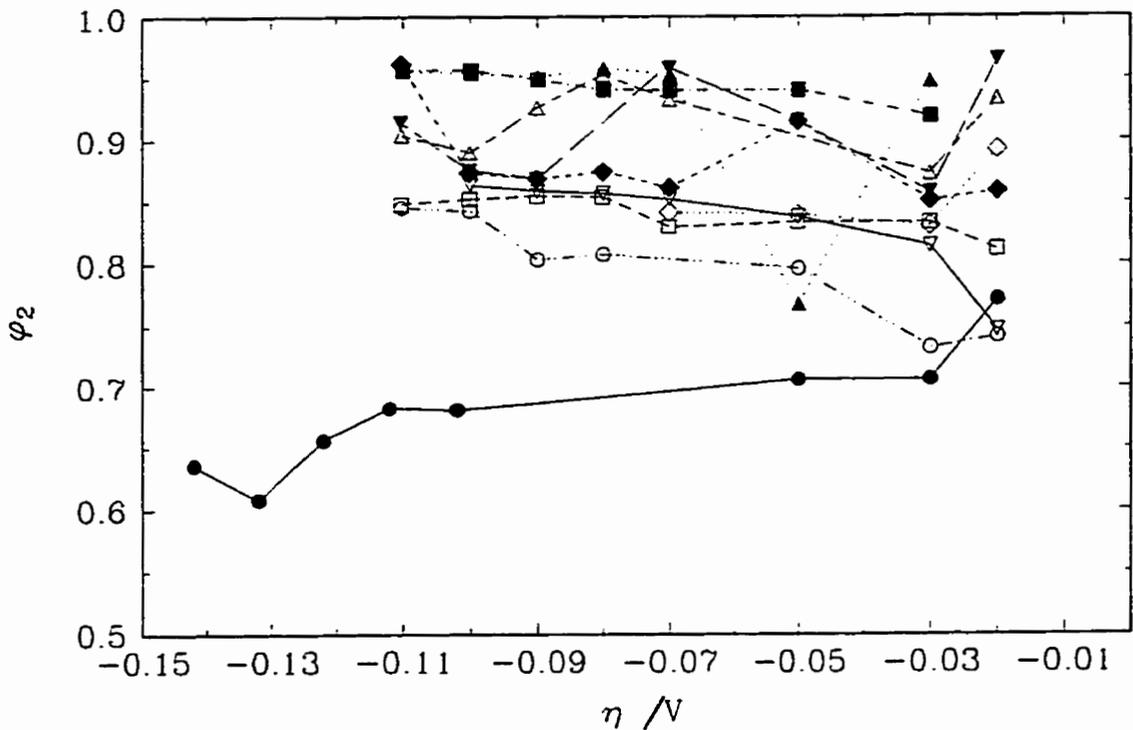


Figure 85. Courbe du paramètre ϕ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et —) 0,008 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (O et · · - · -) 0,04 M; (\square et - -) 0,06 M; (\diamond et ----) 0,07 M; (\blacktriangle et ····) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode.

La variation du paramètre T en fonction de la surtension pour le demi-cercle relié à la RDH est présentée à la figure 86. On remarque deux groupes de courbes soit, une partie où T ne varie pas en fonction de la surtension et est pratiquement constant à $0,01 \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{\varphi-1}$ et un autre groupe de courbes qui montre une variation de T avec la surtension, les valeurs allant de $0,09$ à $0,02 \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{\varphi-1}$ selon l'électrode.

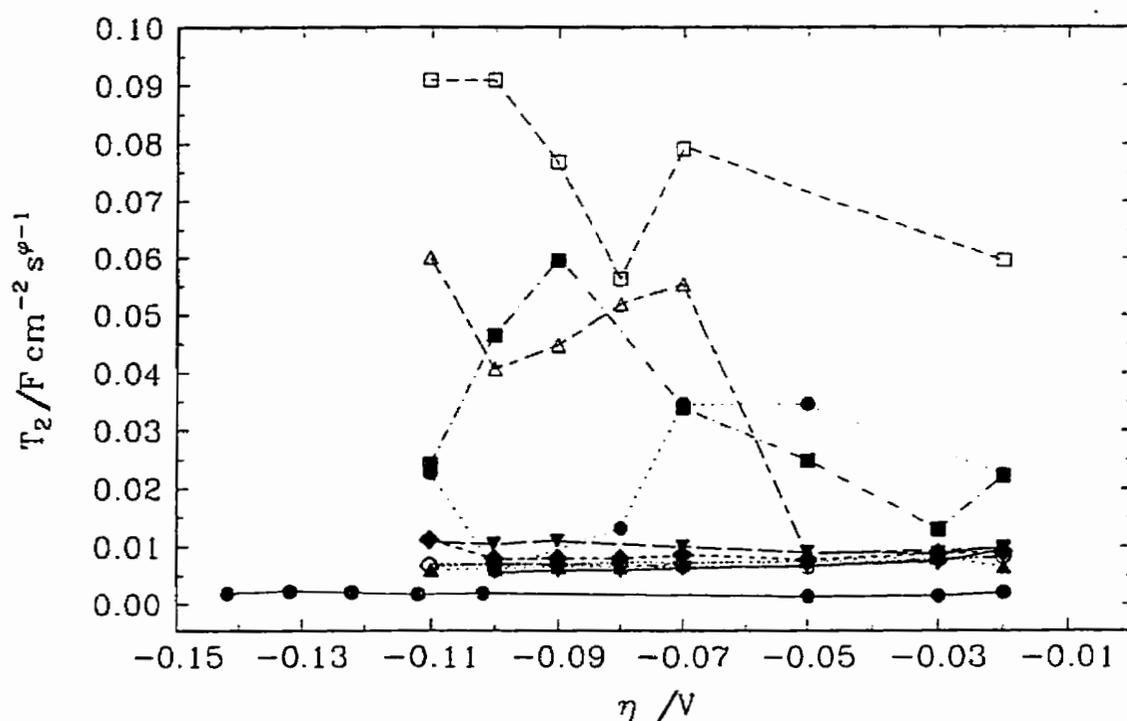


Figure 86. Courbe du paramètre T_2 pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C . Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et —) 0,004 M; (\bullet et \cdots) 0,006 M; (\blacksquare et $-\cdot-$) 0,01 M, (\blacklozenge et $-$) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\circ et $\cdot\cdot\cdot$) 0,04 M; (\square et $--$) 0,05 M; (\diamond et $----$) 0,06 M; (\blacktriangle et \cdots) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode.

Dans la figure 87 est présentée la variation de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour les électrodes de Ni-Mo à différentes concentrations de molybdène dans l'alliage. On remarque que la plupart des courbes sont parallèles et que la variation est d'environ $0,4 \text{ mF cm}^{-2}$ pour une plage de surtensions de 90 mV. Le facteur de rugosité obtenu varie de 5 à environ 40 selon l'électrode. Donc les électrodes montrent une très faible augmentation de la rugosité par rapport à la valeur de référence de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ pour une surface lisse.

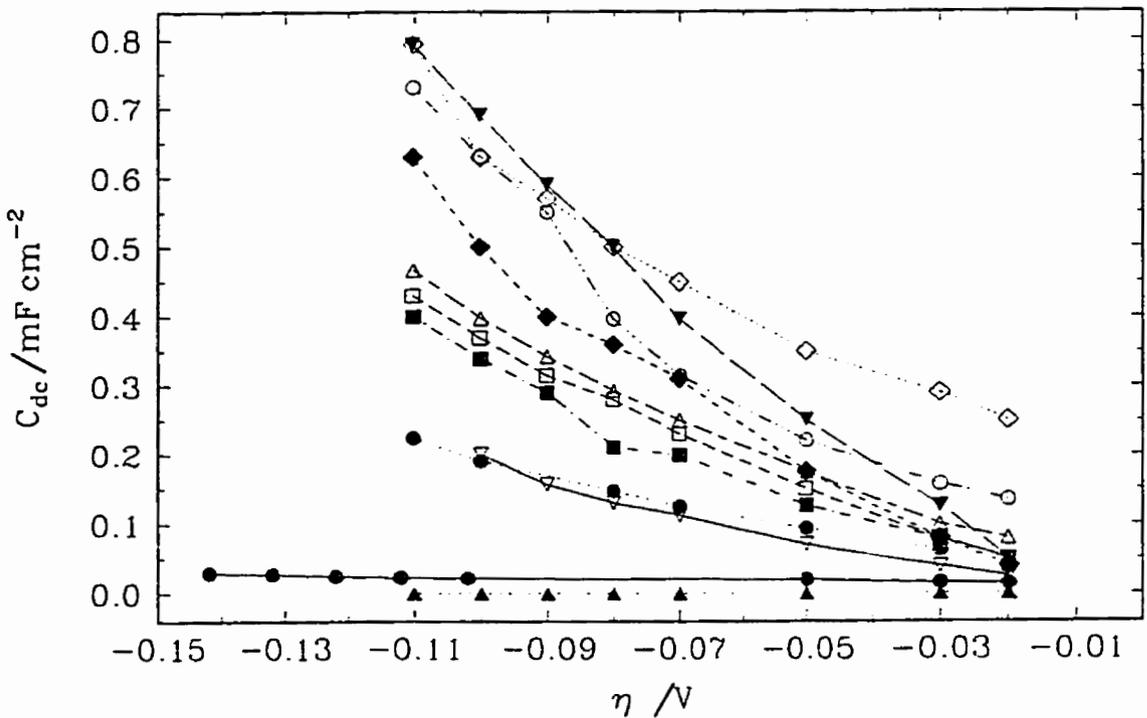


Figure 87. Courbe de la capacité de la double couche, C_{dc} , en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 25°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (Δ et - - -) 0,004 M; (\bullet et ···) 0,006 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\circ et ···- ···) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (\blacktriangle et ····) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode.

6.5.2 Études dans le NaOH 1 M à 70°C

Les figures 88 et 89 montrent les diagrammes dans le plan complexe pour les électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les études ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 70°C. On remarque la présence de deux demi-cercles dans la plupart des cas. Les points montrent les résultats expérimentaux et les droites proviennent des simulations.

Les modèles utilisés sont le modèle à un EPC lorsqu'il y a un seul demi-cercle et le modèle à deux EPC lorsque les courbes présentent deux demi-cercles. Ces modèles sont décrits dans les sections 1.4.2.1 et 1.4.2.3, respectivement et les programmes se retrouvent aux annexes 4 et 5. On remarque que le premier demi-cercle est beaucoup plus petit que le deuxième et dépend très peu du potentiel. Ce demi-cercle est relié à la porosité de l'électrode alors que le deuxième est celui relié à la réaction de dégagement d'hydrogène.

La figure 90 montre la variation du $\log A_2$ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension pour les électrodes de Ni-Mo à différentes concentrations de molybdène dans l'alliage. Les résultats présentés dans cette figure sont ceux obtenus dans le NaOH 1 M à 70°C. Les pentes de ces courbes sont comprises entre 125 mV déc⁻¹ et 400 mV déc⁻¹. Cette variation est beaucoup plus importante que celle observée à 25°C pour les mêmes électrodes où les pentes varient de 180 à 250 mV déc⁻¹ (figure 84).

La variation du paramètre ϕ pour le demi-cercle relié à la réaction de dégagement d'hydrogène en fonction de la surtension est présentée à la figure 91. On remarque trois groupes de courbes, soit un groupe dont les valeurs de ϕ sont comprises entre 0,9 et 1, un deuxième groupe dont les valeurs se situent entre 0,7 et 0,8 et un troisième groupe où les valeurs sont comprises entre 0,3 et 0,5. Toutefois, aucune corrélation entre la variation du paramètre ϕ et la concentration de molybdène dans l'alliage n'est possible.

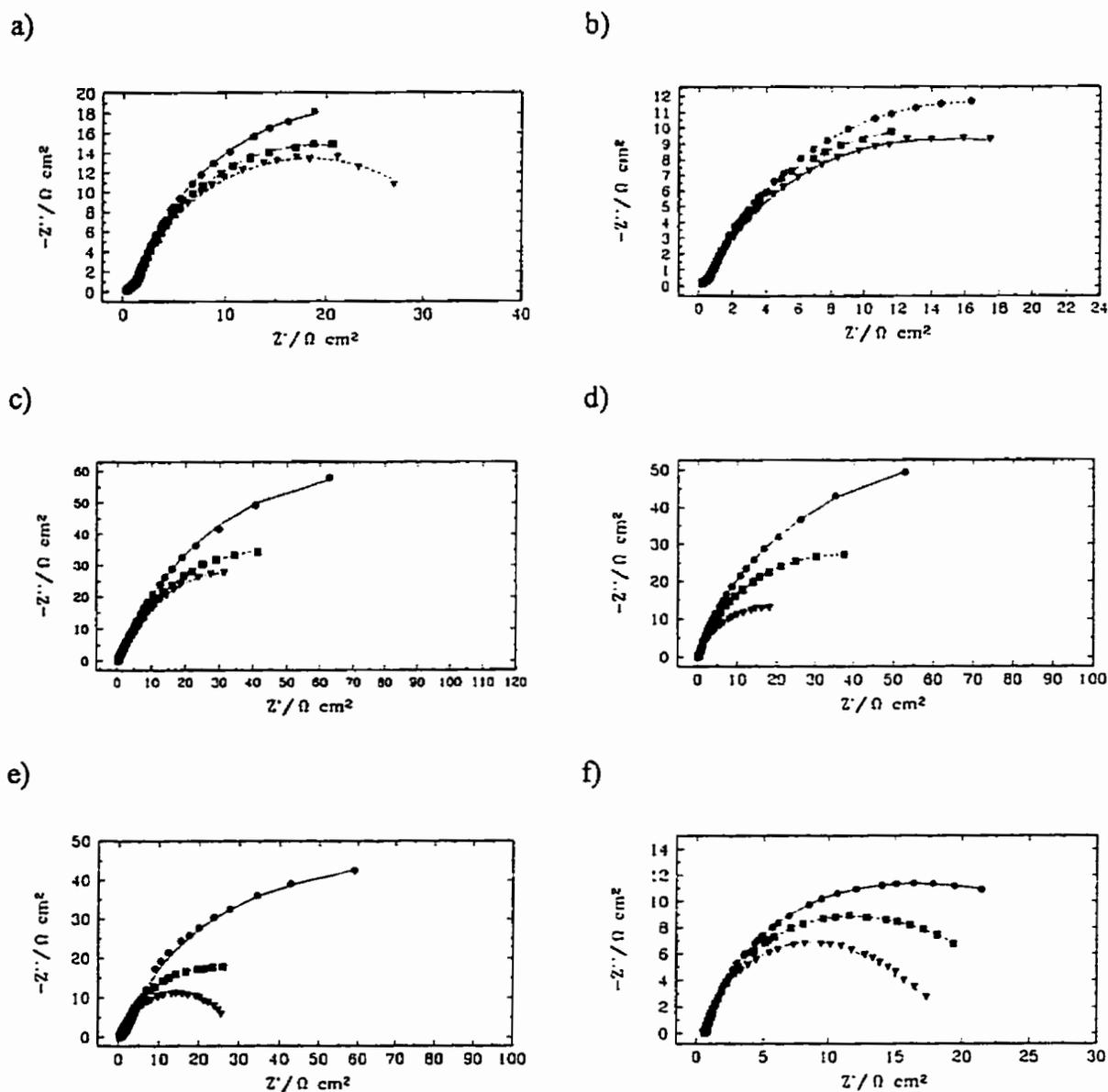


Figure 88. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 70°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -40$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,002 M; b) 0,004 M; c) 0,006 M; d) 0,008 M; e) 0,010 M et f) 0,020 M.

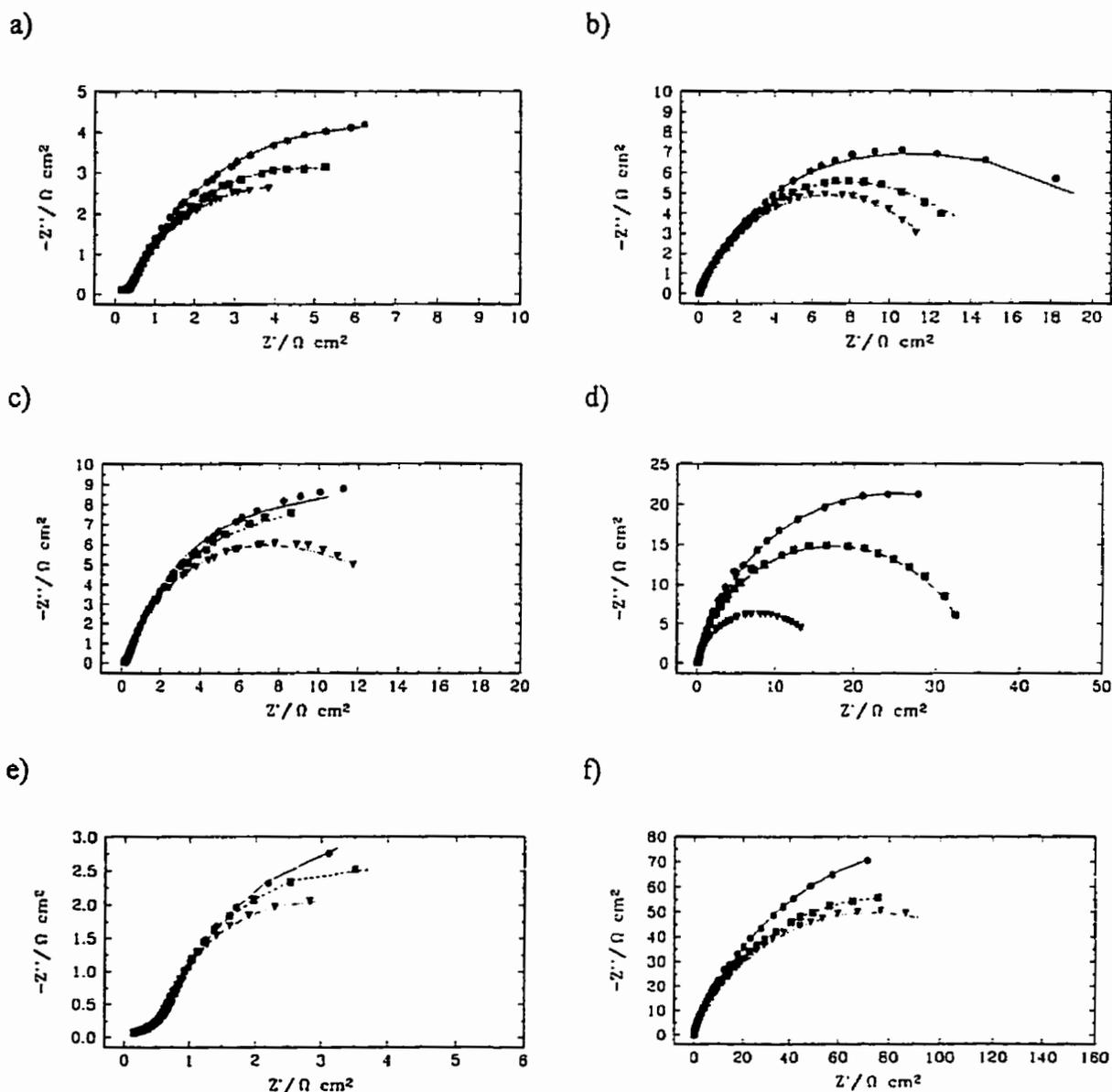


Figure 89. Diagrammes dans le plan complexe obtenus pour des électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition. Les courbes ont été obtenues dans le NaOH 1 M à 70°C pour les surtensions suivantes: (●) $\eta \sim -40$ mV; (■) $\eta \sim -80$ mV et (▼) $\eta \sim -110$ mV. Les électrodes sont celles obtenues selon différentes concentrations de molybdénate en solution: a) 0,030 M; b) 0,040 M; c) 0,050 M; d) 0,060 M; e) 0,070 M et f) 40% de molybdène sur l'électrode en pourcentage atomique.

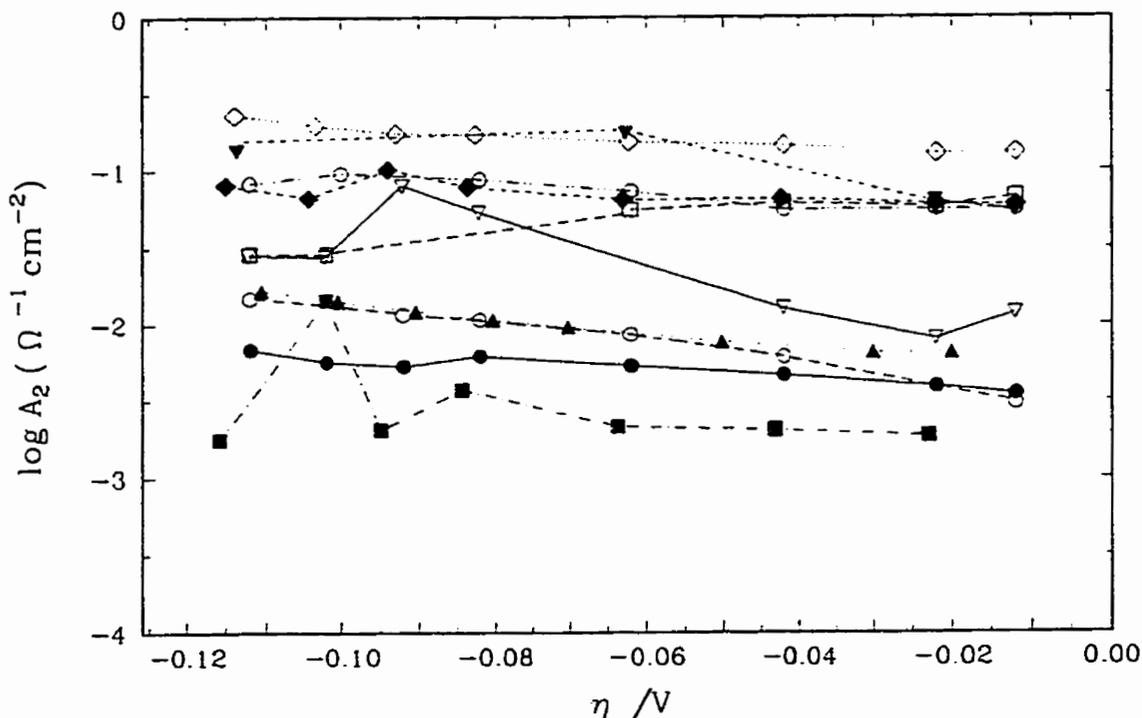


Figure 90. Courbe du $\log A_2 (=1/R_{tc})$ pour le demi-cercle relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (○ et —) 0,006 M; (▽ et —) 0,008M; (■ et - · -) 0,01 M, (◆ et - -) 0,02 M; (▼ et —) 0,03 M; (○ et ···- ···-) 0,04 M; (□ et - -) 0,06 M; (◇ et - - -) 0,07 M; (▲ et ····) 0,08 M et (● et —) 40% de Mo sur l'électrode.

La figure 92 montre la variation du paramètre T en fonction de la surtension pour le deuxième demi-cercle relié à la RDH. Les valeurs de T sont pratiquement constantes à une valeur assez faible pour plusieurs électrodes. Elles varient pour quatre électrodes. Une fois de plus, aucune corrélation n'est possible entre les valeurs de T et la composition des électrodes. Les valeurs du paramètre T sont du même ordre de grandeur dans le NaOH 1 M aux deux températures étudiées.

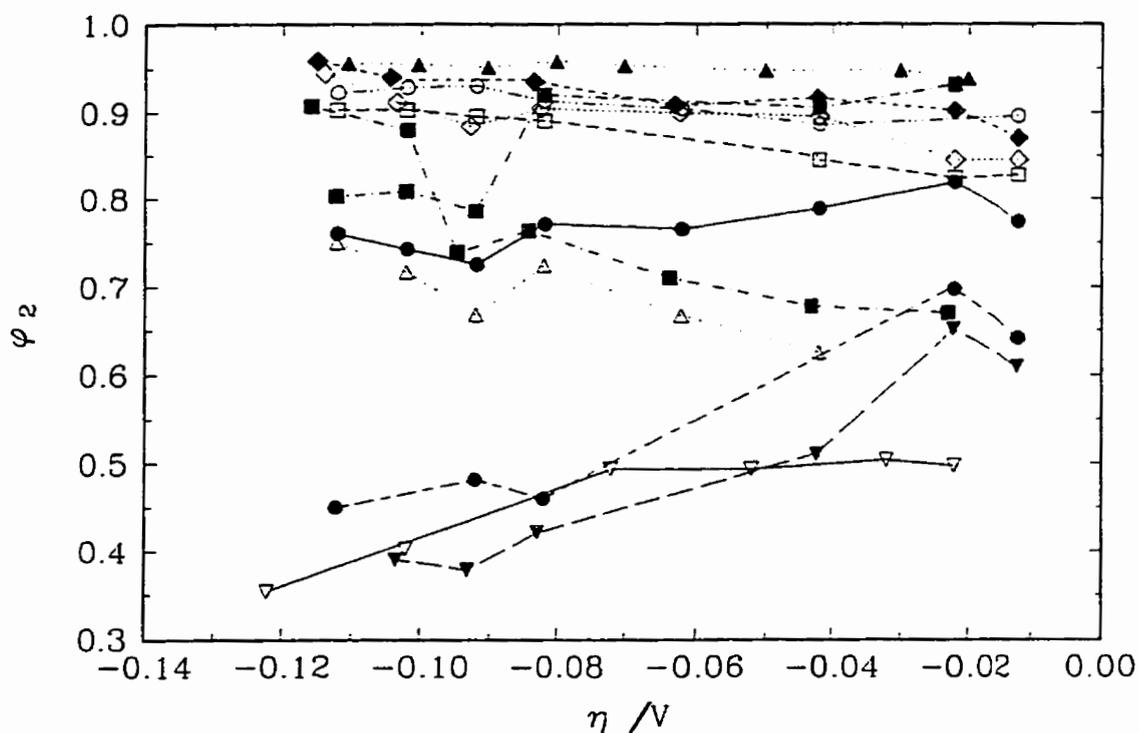


Figure 91. Courbe du paramètre ϕ relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (∇ et —) 0,002M; (\bullet et —) 0,004 M; (Δ et \cdots) 0,006 M; (\blacksquare et —) 0,008 M; (\blacksquare et $-\cdot-$) 0,01 M, (\blacklozenge et $- -$) 0,02 M; (\blacktriangledown et —) 0,03 M; (\circ et $\cdot\cdot\cdot$) 0,04 M; (\square et $- -$) 0,06 M; (\diamond et $----$) 0,07 M; (\blacktriangle et \cdots) 0,08 M et (\bullet et —) 40% de Mo sur l'électrode.

La dépendance de la capacité de la double couche en fonction de la surtension pour les électrodes d'alliage de Ni-Mo est montrée à la figure 93. On remarque principalement deux phénomènes. Les valeurs de C_{dc} obtenues dans le NaOH 1 M sont en général plus élevées à 70°C qu'à 25°C si on compare les figures 87 et 93. On note aussi une plus grande variation de C_{dc} en fonction de la surtension. Aucune tendance n'est toutefois observée en fonction de la

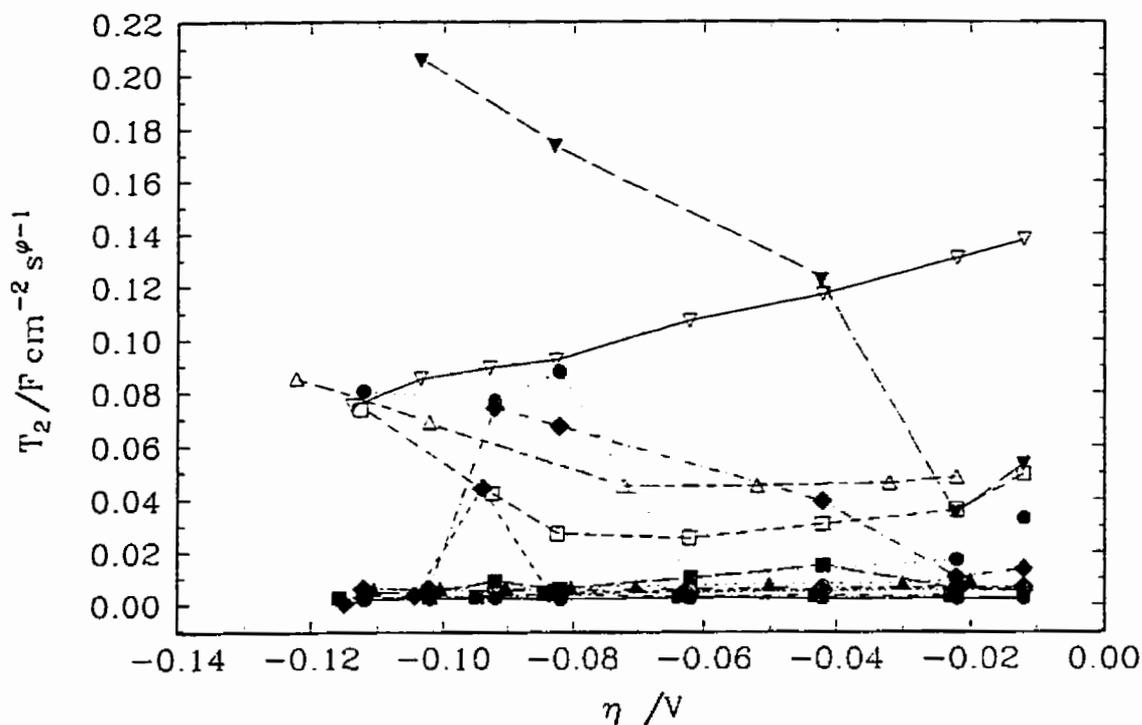


Figure 92. Courbe du paramètre T relié à la RDH en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (Δ et — —) 0,002M; (\bullet et) 0,004 M; (\blacksquare et — —) 0,006 M; (\blacklozenge et — —) 0,008 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (∇ et — —) 0,03 M; (\circ et · · - · · -) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (∇ et — —) 0,07 M; (\blacktriangle et) 0,08 M et (\bullet et — —) 40% de Mo sur l'électrode.

composition de l'alliage ou de la concentration de sel de molybdène dans le bain de placage. Le facteur de rugosité observé varie de ~5 à 300 selon la composition de l'électrode.

6.5.3 Comparaisons de la capacité de la double couche en fonction de la température

La figure 94 montre les valeurs moyennes de la capacité de la double couche en fonction de la

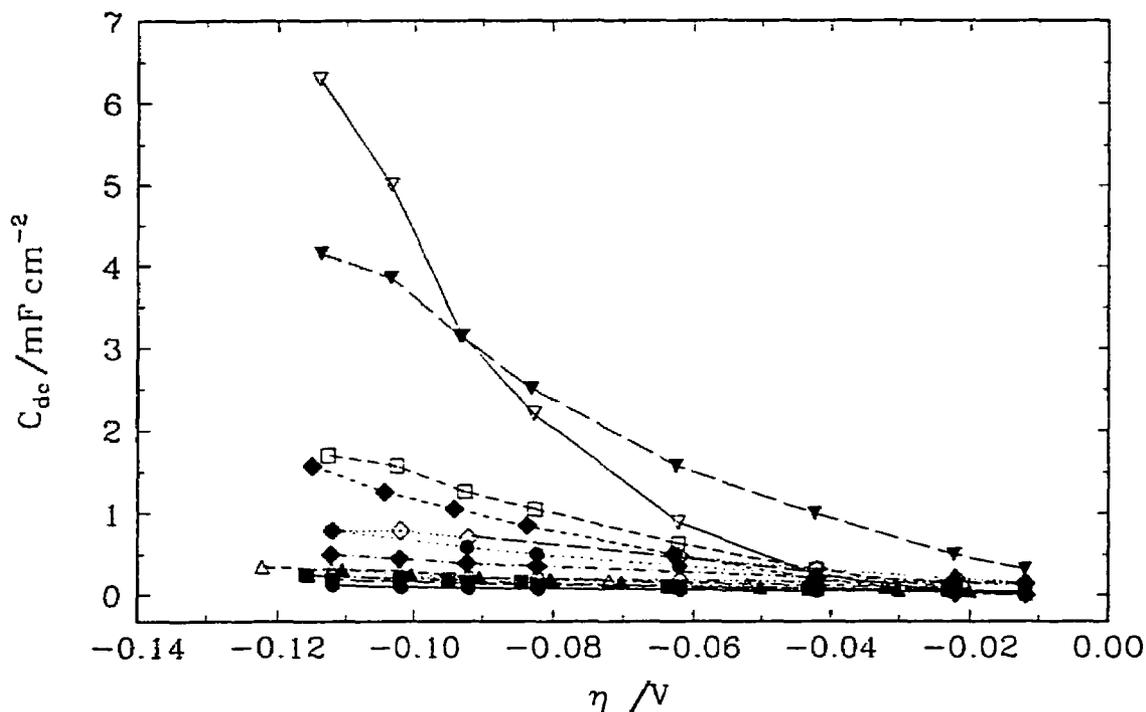


Figure 93. Courbe de C_{dc} en fonction de la surtension dans le NaOH 1 M à 70°C. Les symboles sont reliés à la concentration de molybdène dans le bain de placage de la façon suivante: (Δ et — —) 0,002M; (\bullet et) 0,004 M; (\blacksquare et — —) 0,006 M; (\blacklozenge et — —) 0,008 M; (\blacksquare et - · -) 0,01 M, (\blacklozenge et - -) 0,02 M; (\blacktriangledown et — —) 0,03 M; (\circ et · · - · -) 0,04 M; (\square et - -) 0,05 M; (\diamond et ----) 0,06 M; (∇ et — —) 0,07 M; (\blacktriangle et) 0,08 M et (\bullet et — —) 40% de Mo sur l'électrode.

composition de l'alliage Ni-Mo. Les valeurs de cette courbe sont déterminées en faisant la moyenne des capacités obtenues sur le domaine de potentiel étudié. Les valeurs se situent entre 0,1 et 5 mF cm⁻² ce qui donne un facteur de rugosité compris entre 5 et 250, et ce peu importe la température de l'étude. Les capacités de la double couche présentées sont très faibles comparativement à celles obtenues précédemment pour des électrodes de Ni-Mo

préparées par électrodéposition (287). Pour des concentrations de 20 à 55% de molybdène dans l'alliage, des facteurs de rugosité de 1000 à 1850 sont rapportés.

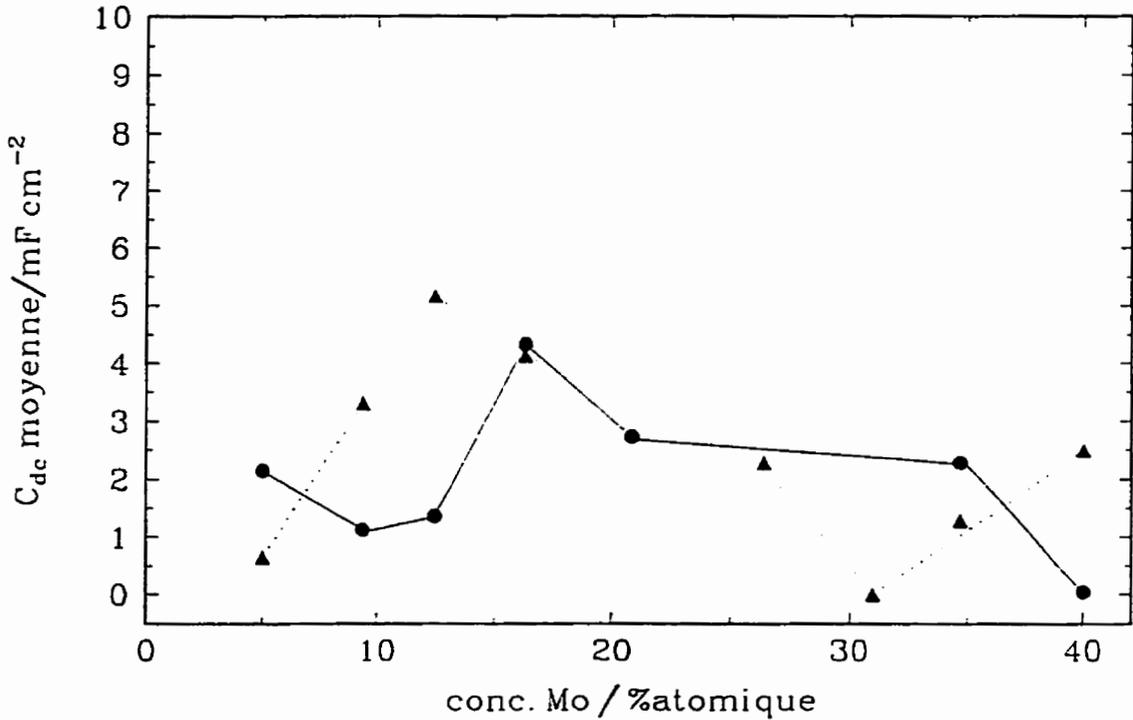


Figure 94. Courbe de la capacité moyenne de la double couche en fonction de la concentration de molybdène sur l'électrode. Les cercles représentent les résultats obtenus dans le NaOH 1 M à 25°C et les triangles représentent les valeurs obtenues à 70°C.

6.6 Conclusions pour les électrodes de Ni-Mo préparées par électrodéposition

Les électrodes de Ni-Mo contenant entre 5 et 40% de molybdène en pourcentage atomique ont été caractérisées en utilisant les courbes de polarisation stationnaire et la spectroscopie d'impédance. Des mesures ont été effectuées dans le NaOH 1 M à 25°C et à 70°C.

Une pente de Tafel élevée (140 à 220 mV déc⁻¹) et indépendante de la température a été observée. Une faible activité est confirmée par des valeurs de surtension à 250 mA cm⁻² comprises entre 400 et 500 mV. Ces deux paramètres n'ont montré aucune dépendance en fonction de la composition de l'électrode ou de la température de la solution de NaOH 1 M lors des mesures.

La plupart des électrodes ont montré deux demi-cercles sur les diagrammes dans le plan complexe et ce à toutes les surtensions étudiées. Le premier demi-cercle est indépendant du potentiel et a été relié à la porosité de l'électrode. Le deuxième demi-cercle est beaucoup plus grand et est celui relié à la RDH.

La capacité de la double couche montre une variation en fonction de la surtension et ce aux deux températures. On note une augmentation des valeurs de C_{dc} en fonction de la surtension. Ce phénomène peu habituel peut provenir d'une mauvaise approximation des diagrammes dans le plan complexe. Aucune corrélation n'est possible entre la composition des électrodes et les valeurs de la capacité de la double couche. Des facteurs de rugosité compris entre 5 et 250 sont observés.

Aucun calcul de constantes de vitesse n'a été effectué dû à la très faible activité de ces électrodes et à leur faible potentiel au point de vue industriel.

CONCLUSIONS

L'étude de la réaction de dégagement d'hydrogène sur des électrodes à base de nickel, d'aluminium, de molybdène et d'oxyde de ruthénium a été effectuée. Plusieurs techniques de préparation ont été utilisées afin d'obtenir des électrodes hautement performantes, soient l'électrodéposition, la vaporisation au plasma et les cycles d'immersion/calcination.

Les électrodes suivantes ont été obtenues: Ni-Al et Ni-Al-Mo préparées par vaporisation au plasma; Ni-Al préparée par électrodéposition d'Al sur support de Ni puis chauffage à 700°C pour des périodes de 48 à 120 heures; RuO₂ préparée par cycles d'immersion/calcination; Ni/RuO₂ préparée par électrocodéposition de poudre de RuO₂ dans un bain de Watts et Ni-Mo à différentes compositions préparées par électrodéposition.

Les études ont été réalisées dans le NaOH 1 M à 25°C pour toutes les électrodes; dans le NaOH 1 M à 70°C pour les électrodes de Ni-Al et Ni-Al-Mo préparées par plasma, de RuO₂ et Ni/ RuO₂ et pour les électrodes de Ni-Mo, puis finalement dans le KOH 25% à 25°C et 70°C pour les électrodes de Ni-Al et Ni-Al-Mo préparées en utilisant la technique de vaporisation au plasma.

Les électrodes les plus performantes obtenues sont les électrodes de RuO₂ préparées par cycles d'immersion/calcination et les électrodes de Ni-Al-Mo préparées par vaporisation au plasma. Les meilleures performances dans le NaOH 1 M à 25°C et à 70°C ont été observées pour les électrodes de RuO₂, soit des valeurs de η_{250} de 96 et de 82 mV et des pentes de 60 et de 40mV déc⁻¹ respectivement selon la température. Dans le KOH 25% aux deux températures, c'est l'électrode de Ni-Al-Mo qui montre les résultats les plus intéressants avec des valeurs de η_{250} de 81 et 74 mV et des pentes de 191 et 51 mV déc⁻¹ respectivement à 25°C et à 70°C.

De très grandes capacités de la double couche ont été observées pour les électrodes préparées par la vaporisation au plasma. Des valeurs variant de 0,2 jusqu'à 16 Farad cm^{-2} ont été obtenues amenant des facteurs de rugosité 4×10^3 à 7×10^4 .

Des facteurs de rugosité de 7×10^3 à $2,5 \times 10^4$ ont été observées pour les électrodes à base de RuO_2 soient des valeurs de C_{dc} de 0,1 à 1,1 F cm^{-2} . Ces résultats pour les oxydes de ruthénium sont supérieurs à tout ce qui a été publié jusqu'à présent pour des électrodes à base de cet oxyde.

Les électrodes de Ni-Mo ont montré une activité assez faible et indépendante de la température et de la composition. Des valeurs de η_{250} de 350 à 500 mV ont été observées. De très faibles facteurs de rugosité (5 à 250) ont été obtenus montrant ainsi une faible porosité du matériau.

Les électrodes de Ni-Al préparées par électrodéposition d'aluminium à partir d'un bain en milieu organique ont montré des activités très faibles et un manque de reproductibilité dans la préparation des électrodes. Il est donc confirmé que l'électrodéposition en milieu organique exige un contrôle très strict de tous les paramètres habituellement à surveiller lors d'une électrodéposition mais en y ajoutant la présence et la quantité d'eau dans le milieu.

Le mécanisme et la cinétique de la RDH ont pu être déterminés sur les électrodes préparées par vaporisation au plasma et pour une électrode de Ni-Al préparée par déposition d'aluminium sur nickel. Dans les autres cas, des erreurs trop élevées dans les approximations ont montré que les constantes ne pouvaient pas être déterminées. L'étape limitante n'a pu être distinguée puisque dans tous les cas, deux solutions étaient possibles.

Les modèles employés pour les approximations des diagrammes d'impédance permettent de donner une idée de la rugosité des matériaux. Il est toutefois impossible de traiter ces valeurs

comme absolue. De plus, dans certains cas, il est difficile de choisir le bon modèle et l'utilisation d'un modèle plutôt qu'un autre semble plus ou moins appropriée.

Parmi les électrodes étudiées, certaines peuvent présenter des possibilités au niveau des applications industrielles. Malgré le coût élevé du matériel de base, les électrodes de RuO_2 préparées par cycles d'immersion/calcination offrent une application intéressante comme supracapaciteurs. On peut aussi penser à une utilisation en milieu acide comme cathode. Les électrodes préparées par plasma montrent des performances très intéressantes au point de vue catalytique et sont présentement utilisées comme cathodes dans les électrolyseurs industriels.

Certaines études complémentaires et subséquentes à ce travail pourraient être réalisées. Mentionnons, entre autres, des études plus poussées sur la déposition en milieu organique de l'aluminium en contrôlant de manière plus adéquate la concentration de l'eau dans le milieu, l'utilisation de poudres de nickel comme substrat pour cette déposition au lieu d'un cylindre massif de nickel, de nouveaux essais sur l'électrodéposition de l'alliage Ni-Mo pour augmenter l'activité des électrodes et des mesures à l'aide de techniques telles le XPS et l'EXAF pour la caractérisation des phénomènes amenant la modification de l'activité des électrodes à base d'oxyde de ruthénium en fonction du temps.

RÉFÉRENCES

1. G.P. DINGA, Int. J. Hydrogen Energy 14, 777 (1989).
2. J.A.SERFASS, D. NAHMIAS et A.J. APPLEBY, Int. J. Hydrogen Energy 16, 551 (1991).
3. G. SANDSTEDE et R. WURSTER. Water Electrolysis and Solar Hydrogen Demonstration Projects. *Dans Modern Aspects of Electrochemistry. Édité par R.E. White, J.O'M. Bockris et B.E. Conway, Plenum Press, N.Y., 1995, vol. 27, pp. 411-514.*
4. T.N. VEZIROGLU, Int. J. Hydrogen Energy 11, 1 (1986).
5. J.O'M. BOCKRIS. Energy. The Solar-Hydrogen Alternative. John Wiley and Sons, N.Y., 1975.
6. K. COX et K. WILLIAMSON Jr. Hydrogen: Its technology and Implications. CRC, Boca Raton, FL, vol. IV, 1973.
7. K. COX et K. WILLIAMSON Jr. Recent Developments in Hydrogen Technology. CRC, Boca Raton, FL, vol. I, 1986.
8. L.P. BICELLI, Int. J. Hydrogen Energy 11, 555 (1986).
9. J.O'M. BOCKRIS, D. DANDAPANI, D. COCKE et J. GHOROGHCHIAN, Int. J. Hydrogen Energy 10, 179 (1985).

10. L.M. DAS, *Int. J. Hydrogen Energy* 15, 425 (1990); *ibid* 21, 789 (1996).
11. K. COX et K. WILLIAMSON Jr. *Hydrogen: Its technology and Implications*. CRC, Boca Raton, Florida, vol. I, 1973.
12. T.N. VEZIROGLU. *Hydrogen Energy*. Plenum Press, New York, 1975, Partie A.
13. M.S. CASPER, *Hydrogen Manufacture by Electrolysis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques*. Noyes Data corporation, New Jersey, 1978.
14. T. OHTA. *Solar Hydrogen Energy Systems*. Pergamon, New York, 1979.
15. S. TRASATTI. *Dans Advanced in Electrochemical Science and Engineering. Édité par H. Gerisher et C.W. Tobias, VCH, New York, vol.2, pp.1-85 (1992).*
16. H. WENDT. *Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen*. Elsevier, New York, 1990; H. WENDT, S. RAUSCH et Th. BORUCINSKI, *Advances in Catalysis* 40, 87 (1994).
17. M. KAWAI, T. KAWAI et K. TAMARU, *Chem. Lett.* 8, 1185 (1981).
18. T. SAKATA et T. KAWAI, *Nouv. J. Chem.* 5, 279 (1981).
19. K. VISWANATHAN et B.V. TILAK, *J. Electrochem. Soc.* 131, 1551 (1984).

20. S. TRASATTI et W.E. O'GRADY. *Dans Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering. Édité par H. Gerisher et C.W. Tobias, Wiley-Interscience, New York, vol. 12, p.177 (1979).*
21. K. TENNAKONE, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 681 (1989).
22. A.J. APPLEBY, C. CREPY et J. JACQUELIN, *Int. J. Hydrogen Energy* 3, 21 (1978).
23. B.V. TILAK, A.C. RAMAMURTHY et B.E. CONWAY, *Proc. Indian Acad. Sci.* 97, 359 (1986).
24. A. NIDOLA, *Int. J. Hydrogen Energy* 9, 367 (1984).
25. F.W. SALT. *The Electrodeposition of Molybdenum and its Alloys. Murex Ltd, Rainham, Essex, England, vol. 1, 1951, pp.201-210.*
26. M.J. KSYCKI et L.F. YNTEMA, *J. Electrochem. Soc.* 96, 48 (1949).
27. D.W. ERNST, R.F. AMLIE et M.L. HOLT, *J. Electrochem. Soc.* 102, 461 (1955).
28. A. BRENNER. *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. Academic Press, New York, vol.2, 1963, pp. 413-456.*
29. D.W. ERNST et M.L. HOLT, *J. Electrochem. Soc.* 105, 686 (1958).
30. H.J. SEIM et M.L. HOLT, *J. Electrochem. Soc.* 96, 205 (1949).
31. M.L. HOLT et H.J. SEIM, U.S. Patent 2 599 178 (1952).

32. L.F. YNTEMA et M.J. KSYCKI, U.S. Patent 2499807 (1950).
33. L.F. YNTEMA et M.J. KSYCKI, U.S. Patent 2499808 (1950).
34. I.A. RAJ et K.I. VASU, J. Appl. Electrochem. 20, 32 (1990).
35. R.L. DOTSON, R.C. MILES et K.E. WOODARD, U.K. Patent GB 2058842 A (1981).
36. A.J. APPLEBY et G. CREPY, Fr. Patent 2362945 (1978); 2418280 (1979); 2418281 (1979); U.S. Patent 4407908 (1983).
37. N.W. HOVEY, A. KROHN et G.M. HANNEKEN Jr, J. Electrochem. Soc. 110, 362 (1963).
38. J.Z.O. STACHURSKI, D. POULI, J.A. RIPA et G.F. POKRZYK, U.S. Patent 4354915 (1982).
39. J.Y. HUOT, M.L. TRUDEAU et R. SCHULZ, J. Electrochem. Soc. 138, 1316 (1991).
40. D.E. BROWN, M.N. MAHMOOD, A.K. TURNER, S.M. HALL et P.O. FOGARTY, Int. J. Hydrogen Energy 7, 405 (1982).
41. D.E. BROWN, M.N. MAHMOOD, M.C.M. MAN et A.K. TURNER, Electrochim. Acta 29, 1551 (1984).
42. D.E. BROWN et N.M. MAHMOOD, European Patent 0009406 (1980).

43. E. CHASSAING, K. VU QUANG et R. WIART, *J. Appl. Electrochem.* 19, 839 (1989).
44. I.A. RAJ et V.K. VENKATESAN, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 215 (1988).
45. L.B. ALBERTINI, A.C.D. ANGELO et E.R. GONZALEZ, *J. Appl. Electrochem.* 22, 888 (1992).
46. C. FAN, D.L. PIRON et M. ROJAS, *Int. J. Hydrogen Energy* 19, 29 (1994).
47. B.E. CONWAY et L. BAI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81, 1841 (1985); *ibid*, *Hydrogen Energy Progress V*, Marcel Dekker, New York, 879 (1985).
48. J. DIVISEK, H. SCHMITZ et J. BALEJ, *J. Appl. Electrochem.* 19, 519 (1989).
49. B.E. CONWAY, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, M.A. SATTAR et B.V. TILAK, *J. Electrochem. Soc.* 130, 1825 (1983).
50. E.J. PODLAHA et D. LANDOLT, *J. Electrochem Soc.* 143, 885 (1996).
51. E.J. PODLAHA et D. LANDOLT, *J. Electrochem Soc.* 143, 893 (1996).
52. L. CHEN et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 139, 3458 (1992).
53. K. YAMAGUCHI, A. SENDA et A. SAKATA, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1419 (1990).
54. M.J. DE GIZ, J.C.P. SILVA, M. FERREIRA, S.A.S. MACHADO, E.A. TICIANELLI, L.A. AVACA et E.R. GONZALEZ, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 725 (1992).

55. E.R. GONZALEZ, L.A. AVACA, G. TREMILIOSI-FILHO, S.A.S. MACHADO et M. FERREIRA, *Int. J. Hydrogen Energy* 19, 17 (1994).
56. M.J. DE GIZ, M. FERREIRA, G. TREMILIOSI-FILHO et E.R. GONZALEZ, *J. Appl. Electrochem.* 23, 641 (1993).
57. C.R.S. NEEDES, U.S. patent 4116804 (1978).
58. E. ENDOH, H. OTOUMA et T. MORIMOTO, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 207 (1988).
59. N. YOSHIDA, M. YOSHITAKE, E. ENDOH et T. MORIMOTO, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 137 (1989).
60. S. PUSHPAVANAM, M. PUSHPAVANAM, S.R. NATARAJAN, K.C. NARASIMHAM et S. CHINNASAMY, *Int. J. Hydrogen Energy* 18, 277 (1993).
61. L. CHEN et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2464 (1993).
62. M.B.F. SANTOS, E.P. DA SILVA, R. ANDRADE Jr et J.A.F. DIAS, *Electrochim. Acta* 37, 29 (1992).
63. M.J. DE GIZ, S.A.S. MACHADO, L.A. AVACA et E.R. GONZALEZ, *J. Appl. Electrochem.* 22, 973 (1992).
64. J. DIVISEK, P. MALINOWSKI, J. MERGEL et H. SCHMITZ, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 141 (1988).

65. L. CHEN et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 138, 3321 (1991).
66. L. CHEN et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 139, 1058 (1992).
67. L. CHEN et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 139, 3214 (1992).
68. M.A. ANANTH et N.V. PARTHASARADHY, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 361 (1989).
69. J. BALEJ, J. DIVISEK, H. SCHMITZ et J. MERGEL, *J. Appl. Electrochem.* 22, 705 (1992).
70. J. BALEJ, J. DIVISEK, H. SCHMITZ et J. MERGEL, *J. Appl. Electrochem.* 22, 711 (1992).
71. S. SWATHIRAJAN, *J. Electroanal. Chem* 221, 211 (1987).
72. M.F. MATHIAS, C.M. VILLA et T.W. CHAPMAN, *J. Appl. Electrochem.* 20, 1 (1990).
73. R. ALBALAT, E. GOMEZ, C. MÜLLER, J. PREGORVAS, M. SARRET et E. VALLÉS, *J. Appl. Electrochem.* 21, 44 (1991).
74. R. ALBALAT, E. GOMEZ, C. MÜLLER, M. SARRET, E. VALLÉS et J. PREGONAS, *J. Appl. Electrochem.* 20, 635 (1990).
75. S.R. RAJAGOPALAN, *Metal Finishing* 70, 52 (1972).
76. C. KARWAS et T. HEPPEL, *J. Electrochem. Soc.* 135, 839 (1988).

77. R.N. SINGH, J.P. PANDEY et K.L. ANITHA, *Int. J. Hydrogen Energy* 18, 467 (1993).
78. H.J. MIAO et D.L. PIRON, *Electrochim. Acta* 38, 1079 (1993).
79. E.R. GONZALEZ, L.A. AVACA, A. CARUBELLI, A.A. TANAKA et G. TREMLIOSI-FILHO, *Int. J. Hydrogen Energy* 9, 689 (1984).
80. J. DE CARVALHO, G. TREMLIOSI-FILHO, L.A. AVACA et E.R. GONZALEZ, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 161 (1989).
81. A.K. AGRAWAL, K.G. SHETH, K. POTEET et R.W. STAEHLE, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1637 (1972).
82. K. LIAN, D.W. KIRK et S.J. THORPE, *Electrochim. Acta* 36, 537 (1991).
83. L. BROSSARD, *Int. J. Hydrogen Energy* 18, 455 (1993).
84. E. NDZEBET et O. SAVADOGO, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 751 (1992).
85. H. YAMASHITA, T. YAMAMURA et K. YOSHIMOTO, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2238 (1993).
86. I.A. AMMAR et S.A. AWAD, *J. Electrochem. Soc.* 104, 686 (1957).
87. P. RAGUNATHAN, M.G. NAYAR et M.P.S. RAMANI, *Bull. Electrochem.* 2, 237 (1986).

88. W. HU, Y. ZHANG, D. SONG, Z. ZHOU et Y. WANG, *Mat. Chem. Phys.* 41, 141 (1995).
89. I.A. RAJ, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 413 (1992).
90. B.E. CONWAY et L. BAI, *Int. J. Hydrogen Energy* 11, 533 (1986).
91. K. SCHULTZE et H. BARTLET, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 711 (1992).
92. L. VRACAR et B.E. CONWAY, *J. Electroanal. Chem.* 277, 253 (1990); *ibid*, *Int. J. Hydrogen Energy* 15, 701 (1990).
93. L. ANGELY, G. BRONOËL et G. PESLERBE, *J. Electroanal. Chem.* 96, 183 (1979).
94. L. ANGELY, G. BRONOËL et G. PESLERBE, *J. Electroanal. Chem.* 96, 191 (1979).
95. D.E. HALL, *J. Appl. Electrochem.* 14, 107 (1984).
96. H. DUMONT, P.LOS, L. BROSSARD, A. LASIA et H. MÉNARD, *J. Electrochem. Soc.* 139, 2143 (1992).
97. E. POTVIN, H. MÉNARD, J.M. LALANCETTE et L. BROSSARD, *J. Appl. Electrochem.* 20, 252 (1990).
98. E. POTVIN, A. LASIA, H. MÉNARD et L. BROSSARD, *J. Electrochem. Soc.* 138, 900 (1991).

99. M. SPASOJEVIC, N. KRSTAJIC, P. DESPOTOV, R. ATANASOSKI et K. POPOV, J. Appl. Electrochem. 14, 265 (1984).
100. L.O. CASE et A. KROHN, J. Electrochem. Soc. 105, 512 (1958).
101. V.R. CHOUDHARY et S.K. CHAUDHARI, J. Chem. Tech. Biotechnol. 33A, 339 (1983).
102. N.A. MAKSIMOVA, E.A. VISHNEVETSKII, V.SH. IVANOV et A.B. FASMAN, Appl. Catal. 35, 59 (1987).
103. A. DANG, G.A. CAPUANO, J.M. CHAPUZET et J. LESSARD, Int. J. Hydrogen Energy 18, 941 (1993).
104. Y. CHOQUETTE, L. BROSSARD, A. LASIA et H. MÉNARD, J. Electrochem. Soc. 137, 1723 (1990).
105. Y. CHOQUETTE, L. BROSSARD, A. LASIA et H. MÉNARD, Electrochim. Acta. 35, 1251 (1990).
106. Y. CHOQUETTE, H. MÉNARD et L. BROSSARD, Int. J. Hydrogen Energy 14, 637 (1989).
107. Y. CHOQUETTE, H. MÉNARD et L. BROSSARD, Int. J. Hydrogen Energy 15, 21 (1990).
108. M. OKIDO, J.K. DEPO et G.A. CAPUANO, J. Electrochem. Soc. 140, 127 (1993).

109. E. ENDOH, H. OTOUMA, T. MORIMOTO et Y. ODA, *Int. J. Hydrogen Energy* 12, 473 (1987).
110. R. HENNE, V. BORCK, M. v. BRADKE, G. SCHILLER et W. WEBER, *Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA*, 221 (1990).
111. K. SUBRAMANIAN, V. ARUMUGAN, K. ASOKAN, P. SUBBIAH et S. KRISHNAMURTHY, *Bull. Electrochem.* 7, 271 (1991).
112. K. LOHRBERG et P. KOHL, *Electrochim. Acta* 29, 1557 (1984).
113. D.E. HALL, *J. Electrochem. Soc.* 128, 740 (1981).
114. A. KAYSER, V. BORCK, M. VON BRADKE, R. HENNE, W.A. KAYSSER et G. SCHILLER, *Z. Metallkd.* 83, 7 (1992).
115. G. SCHILLER et V. BORCK, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 261 (1992).
116. R. HENNE, W. SCHNURNBERGER et W. WEBER, *Thin Solid Films* 119, 141 (1984).
117. R. HENNE, A. KAYSER, V. BORCK et G. SCHILLER, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Orlando, FL*, 817 (1992).
118. G. SCHILLER, R. HENNE et V. BORCK, *J. Thermal Spray Technol.* 42, 185 (1995).
119. S. RAUSCH et H. WENDT, *J. Appl. Electrochem.* 22, 1025 (1992).

120. Th. BORUCINSKI, S. RAUSCH et H. WENDT, *J. Appl. Electrochem.* 22, 1031 (1992).
121. D. OHMS, V. PLZAK, S. TRASATTI, K. WIESENER et H. WENDT. *Dans Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen. Édité par H. Wendt, Elsevier, New York, 1990, p.1.*
122. P. LOS, A. RAMI et A. LASIA, *J. Appl. Electrochem.* 23, 135 (1993).
123. A. RAMI et A. LASIA, *J. Appl. Electrochem.* 22, 376 (1992).
124. A.P. NEWBERRY, B. CANTOR, R.M. JORDAN et A.R.E. SINGER, *J. Mater. Synt. Proc.* 4, 1 (1996).
125. T. KENJO, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2051 (1986).
126. S. RAUSCH et H. WENDT, *J. Electrochem. Soc.* 143, 2852 (1996).
127. A.B. FASMAN, T. KABIEV, D.V. SOKOL'SKII, N.I. MOLYUKOVA, A.A. BATKOV, I.V. KIRILYUS et K.T. CHERNOUSOVA, *Russian J. Phys. Chem.* 40, 56 (1966).
128. J.C. KLEIN et D.M. HERCULES, *Anal. Chem.* 56, 685 (1984).
129. T.N. NALIBAEV, B.K. ALMASHEV, A.B. FASMAN et G. Sh. TALIPOV, *Russian J. Phys. Chem.* 48, 511 (1974).
130. J.M. BONNIER, J.P. DAMON, B. DELMON, B. DOUMAIN et J. MASSON, *J. Chim. Phys.* 84, 217 (1987).

131. J. GROS, S. HAMAR-THIBAUT et J.C. JOUD, *J. Mater. Sci.* 24, 2987 (1989).
132. S. HAMAR-THIBAUT et J. MASSON, *J. Chim. Phys.* 88, 219 (1991).
133. F. HOCHARD-PONCET, P. DELICHÈRE, B. MORAWECK, H. JOBIC et A.J. RENDUREZ, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 2891 (1995).
134. A. LASIA et A. RAMI, *J. Electroanal. Chem.* 294, 123 (1990); A.C.D. ANGELO et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3313 (1995).
135. J.P. DIARD, B. LEGORREC et S. MAXIMOVITCH, *Electrochim. Acta* 35, 1099 (1990).
136. M. YOSHIDA et H. SHIROKI, *U.S. Pat.* 4 496 453 (1985).
137. J. HORKANS et M.W. SHAFER, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1202 (1977).
138. R. KÖTZ, H.J. LEWERENZ, P. BRÜESCH et S. STUCKI, *J. Electroanal. Chem.* 150, 209 (1983).
139. J.C.F. BOODTS et S. TRASATTI, *J. Appl. Electrochem.* 19, 255 (1989).
140. H. CHEN et S. TRASATTI, *J. Electroanal. Chem.* 357, 91 (1993).
141. V. CONSONNI, S. TRASATTI, F. Pollak et W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* 228, 393 (1987).

142. C. ANGELINETTA, M. FACIOLA et S. TRASATTI, *J. Electroanal. Chem.* 205, 347 (1986).
143. M. BLOUIN et D. GUAY. *Dans Electrode Materials and Processes for Energy Storage and Conversion. Édité par S. Srinivasan, D.D. Macdonald et A.C. Khandkar, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, New Jersey, PV94-23, 396 (1994).*
144. L. CHEN, D. GUAY et A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3576 (1996).
145. I.M. KODINTSEV, S. TRASATTI, M. RUBEL, A. WIECKOWSKI et N. KAUFHER, *Langmuir* 8, 283 (1992).
146. I. M. KODINTSEV et S. TRASATTI, *Electrochim. Acta* 11, 1803 (1994).
147. S. JIN et S. YE, *Electrochim. Acta* 41, 827 (1996).
148. M. ITO, Y. MURAKAMI, H. KAJI, K. YAHIKOZAWA et Y. TAKASU, *J. Electrochem. Soc.* 143, 32 (1996).
149. M. ITO, Y. MURAKAMI, H. KAJI, H. OHKAWAUCHI, K. YAHIKOZAWA et Y. TAKASU, *J. Electrochem. Soc.* 141, 1243 (1994).
150. L.D. BURKE et M. McCARTHY, *Electrochimica Acta* 29, 211 (1984).
151. O.R. CAMARA et S. TRASATTI, *Electrochim. Acta* 41, 419 (1996).
152. N. KRSTAJIC et S. TRASATTI, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2675 (1995).

153. G. BAYER et H.G. WIEDEMANN, Proc. 4th Int. Congr. Thermal Analysis, Budapest, 1, 763 (1974).
154. C. IWAKURA, K. HIRAO et H. TAMURA, *Electrochim. Acta* 22, 335 (1977).
155. D.T. SHIEH et B.J. HWANG, *J. Electrochem. Soc.* 142, 816 (1995).
156. M. KLEIJN et H.P. VAN LEEUWEN, *J. Electroanal. Chem.* 247, 253 (1988).
157. E.R. KÖTZ et S. STUCKI, *J. Appl. Electrochem.* 17, 1190 (1987).
158. D. GALIZZIOLI, F. TANTARDINI et S. TRASATTI, *J. Appl. Electrochem.* 5, 203 (1975).
159. A. CORNELL et D. SIMONSSON, *J. Electrochem. Soc.* 140, 3123 (1993).
160. S. TRASATTI et G. BUZZANCA, *J. Electroanal. Chem.* 29, App.1 (1971).
161. S. ARDIZZONE, G. FREGONARA et S. TRASATTI, *Electrochim. Acta* 35, 263 (1990).
162. C. IWAKURA, N. FURUKAWA et M. TANAKA, *Electrochimica Acta* 37, 757 (1992).
163. N. SPĂȚARU, J.-G. LE HELLOCO et R. DURAND, *J. Appl. Electrochem.* 26, 397 (1996).
164. S. TRASATTI, *Electrochim. Acta* 32, 369 (1987).

165. D. MICHELL, D.A.J. RAND et R. WOODS, *J. Electroanal. Chem.* 89, 11 (1978).
166. S.-I. HO, D.P. WHELAN, K. RAJESHWAR, A. WEISS, M. MURLEY et R. REID, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1452 (1988).
167. G. LODI, C. BIGHI et C. DE ASMUNDIS, *Mater. Chem.* 1, 177 (1976).
168. M. TANAKA, S. NAKAMATSU, M. MATSUOKA, N. FURUKAWA et C. IWAKURA, *Denki Kagaku* 61, 790 (1993).
169. C. IWAKURA, M. TANAKA, S. NAKAMATSU, H. INOUE, M. MATSUOKA et N. FURUKAWA, *Electrochim. Acta* 40, 977 (1995).
170. J.P. ZHENG et T.R. JOW, *J. Electrochem. Soc.* 142, L6 (1995); J.P. ZHENG, P.J. CYGAN et T.R. JOW, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2699 (1995).
171. L. BURKE et O.J. MURPHY, *J. Electroanal. Chem.* 96, 19 (1979); *ibid* 112, 39 (1980).
172. P. KELLER, A. MORADPOUR et E. AMOUYAL, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 78, 3331 (1982).
173. T. HEPEL, F. POLLAK et W.E. O'GRADY, *J. Electrochem. Soc.* 131, 2094 (1984).
174. A. KAM CHEONG, A. LASIA et J. LESSARD, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2721 (1993).
175. F.H. HURLEY et T.P. WIER Jr, *J. Electrochem. Soc.* 98, 203 (1951).

176. D.E. COUCH et A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. 99, 234 (1952).
177. H. LEHMKUL, K. MEHLER et U. LANDAU. *Dans* Advances in Electrochemical Science and Engineering. *Édité par* H. Gerisher et C.W. Tobias, VCH, vol. 3, (19??), pp.163-226.
178. E. PELED et E. GILEADI, J. Electrochem. Soc. 123, 15 (1976).
179. A. BRENNER. *Dans* Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. *Édité par* C.W. Tobias, Interscience, New York, vol. 5, 1967, pp.205-248.
180. A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. 106, 148 (1959).
181. A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. 103, 652 (1956).
182. J.H. CONNOR et A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. 103, 657 (1956).
183. R.D. BLUE et F.C MATHERS, Trans. Electrochem. Soc. 63, 231 (1933).
184. R.D. BLUE et F.C MATHERS, Trans. Electrochem. Soc. 65, 339 (1934).
185. R.D. BLUE et F.C MATHERS, Trans. Electrochem. Soc. 69, 519 (1936).
186. F.H. HURLEY et T.P. WIER Jr, J. Electrochem. Soc. 98, 207 (1951).
187. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, J. Electrochem. Soc. 118, 1688 (1971).
188. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, Plating 60, 251 (1973).

189. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, U.S. Patent 3775260 (1973).
190. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, Can. Patent 945935 (1974).
191. E. PELED et E. GILEADI, *Plating* 62, 342 (1975).
192. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, *J. Electrochem. Soc.* 122, 453 (1975).
193. S. ZIEGEL, E. PELED et E. GILEADI, *Electrochim. Acta* 23, 363 (1978).
194. G.A. CAPUANO, R. DUCASSE et W.G. DAVENPORT, *J. Appl. Electrochem.* 9, 7 (1979).
195. E. GILEADI, *Proc. Electrochem. Soc.* 80, 366 (1979).
196. G.A. CAPUANO et W.G. DAVENPORT, *J. Electrochem. Soc.* 131, 2595 (1984).
197. F.S. PLATIS et G.A. CAPUANO, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2425 (1987).
198. U. BERNABAI, G.A. CAPUANO, A. DANG et F. FELLI, *Oxidation of Metals* 33, 309 (1990).
199. G.A. CAPUANO, *J. Electrochem. Soc.* 138, 484 (1991).
200. C.L. FAUST et J.G. BEACH, *Plating* 43, 1134 (1956).
201. E. GILEADI et E. PELED, Israël Patent 44151 (1974).

202. E. PELED, A. MITAVSKI, A. REGER et E. GILEADI, J. Electroanal. Chem. 75, 677 (1977).
203. A. REGER, E. PELED et E. GILEADI, J. Phys. Chem. 83, 873 (1979).
204. A. REGER, E. PELED et E. GILEADI, J. Electrochem. Soc. 123, 638 (1976).
205. A. REGER, E. PELED et E. GILEADI, J. Phys. Chem.. 83, 869 (1979).
206. M. ELAM et E. GILEADI, J. Electrochem. Soc. 126, 1474 (1979).
207. H. ANTOUN, A. HADE et G.A. CAPUANO, J. Electrochem. Soc. 129, 40 (1982).
208. G. PELLETIER et G.A. CAPUANO, J. Electrochem. Soc. 136, 1082 (1989).
209. M.R. TARASEVICH, A. SADKOWSKI et E. YEAGER. *Dans* Comprehensive Treatise of Electrochemistry. *Édité par* vol.7, pp 301-398.
210. A. DAMJANOVIC. *Dans* Modern Aspects of Electrochemistry. *Édité par* J. O'M. Bockris et B.E. Conway, Plenum Press, New York, vol. 5 (1969), pp.369-483.
211. A. DAMJANOVIC, A. DEY et J.O'M. BOCKRIS, Electrochim. Acta 11, 791 (1966).
212. J.O'M. BOCKRIS et K.M.S. HUQ, Proc. R. Soc. London Ser. A 269, 419 (1962).
213. A. DAMJANOVIC et B. JOVANOVIC, J. Electrochem. Soc. 123, 374 (1976).

214. J.W. SCHULTZE et K. VETTER, *Electrochim. Acta* 18, 889 (1973).
215. F.P. BOWDEN, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 134, 137 (1932).
216. C. IWAKURA, K. FUKUDA et H. TAMURA, *Electrochim. Acta* 21, 501 (1976).
217. A.I. KRASILSHCHIKOV, *Russ. J. Phys. Chem.* 37, 273 (1963).
218. A.J. APPLEBY. *Dans Modern Aspects of Electrochemistry. Édité par J. O'M. Bockris et B.E. Conway, Plenum Press, New York, vol. 9 (1974), pp. 369-478.*
219. M.H. MILES, E.A. KLAUS, B.P. GUNN, J.R. LOCKER, W.E. SERAFIN et S. SRINIVASAN, *Electrochim. Acta* 23, 521 (1978).
220. B.E. CONWAY et G. JERKIEWICZ, *J. Electroanal. Chem.* 339, 123 (1992).
221. B.E. CONWAY, G. TREMILIOSI-FILHO et G. JERKIEWICZ, *J. Electroanal. Chem.* 297, 123 (1992).
222. G. JERKIEWICZ, G. TREMILIOSI-FILHO et B.E. CONWAY, *J. Electroanal. Chem.* 334, 359 (1992).
223. J.O'M. BOCKRIS, *J. Chem. Phys.* 24, 817 (1957).
224. D.N. BUCKLEY et L.D. BURKE, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 72, 2431 (1976).
225. M.H. MILES, *J. Electroanal. Chem.* 60, 89 (1975).

226. M.H. MILES, G. KISSEL, P.W.T. LU et S. SRINIVASAN, *J. Electrochem. Soc.* 123, 332 (1976).
227. W. O'GRADY, C. IWAKURA, J. HUANG et E. YEAGER. *Dans Electrocatalysis. Édité par M. BREITER*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey (1976), pp. 286-302.
228. W. O'GRADY, C. IWAKURA et E. YEAGER. *Dans Proceedings of the Intersociety Conference on Environmental Systems*. The American Society of Mechanical Engineers, San Diego, 1976, pp. 286-302.
229. B.E. CONWAY et M. SALOMON, *Electrochim. Acta* 9, 1599 (1964).
230. B.E. CONWAY, *Sci. Prog. Oxf.* 71, 479 (1987).
231. B.E. CONWAY et B.V. TILAK, *Advances in Catalysis* 38, 1 (1992).
232. J.O'M. BOCKRIS et E.C. POTTER, *J. Electrochem. Soc.* 99, 169 (1952).
233. E. GILEADI et B.E. CONWAY, *J. Chem. Phys.* 39, 3420 (1963).
234. J.O'M. BOCKRIS, *J. Electrochem. Soc.* 99, 366C (1952).
235. A. LASIA, *Current Topics in Electrochemistry* 2, 239 (1993).
236. A. LASIA, *Polish J. Chem.* 69, 639 (1995).
237. A. LASIA et D. GRÉGOIRE, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3393 (1995).

238. B.E. CONWAY, M.A. SATTAR et D. GILROY, *Electrochem. Acta* 14, 677 (1969).
239. J.O'M. BOCKRIS et Z.S. MINEVSKI, *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 423 (1992).
240. J.A.V. BUTLER, *Trans. Faraday Soc.* 19, 729 et 734 (1929).
241. T. ERDEY-GRUZ et M. VOLMER, *Z. Physik Chem.* 150A, 203 (1930).
242. J. TAFEL, *Z. Physik. Chem.* 50A, 641 (1905).
243. P.A. ALLEN et A. HICKLING, *Trans. Faraday Soc.* 53, 1626 (1957).
244. M. SLUYTERS, *Pure & Appl. Chem.* 66, 1831 (1994).
245. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS. Sine wave methods in the study of electrode processes. *Dans Electroanalytical chemistry. Édité par A.J. Bard, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1970, vol. 4, pp 1-128.*
246. J.H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim.* 79, 1092 (1960).
247. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82, 525 (1963).
248. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83, 581 (1964).

249. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82, 535 (1963).
250. D.A. HARRINGTON et B.E. CONWAY, *Electrochim. Acta* 32, 1703 (1987).
251. G.J. BRUG, A.L.G. van den EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.* 176, 275 (1984).
252. R. de LEVIE, *Dans Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Édité par P. Delahay et C.W. Tobias, Wiley, New York, vol. 6, 329 (1967).*
253. R. de LEVIE, *Electrochim. Acta* 8, 751 (1963).
254. R. de LEVIE, *Electrochim. Acta* 9, 1231 (1964).
255. R. de LEVIE, *Electrochim. Acta* 10, 113 (1965).
256. L.M. GASSA, J.R. VILCHE, M. EBERT, K. JÜTTNER et W.J. LORENZ, *J. Appl. Electrochem.* 20, 677 (1990).
257. A. LASIA, *Int. J. Hydrogen Energy* 18, 557 (1993).
258. P. LOS, A. LASIA, H. MÉNARD et L. BROSSARD, *J. Electroanal. Chem.* 360, 101 (1993).
259. H. KEYSER, K.D. BECCU et M.A. GUTJAHR, *Electrochim. Acta* 21, 539 (1976).
260. L. NYIKOS et T. PAJKOSSY, *Electrochim. Acta* 30, 1533 (1985).

261. R. de LEVIE, J. Electroanal. Chem. 261, 1 (1989).
262. R. de LEVIE, J. Electroanal. Chem. 281, 1 (1990).
263. R. de LEVIE, J. Electroanal. Chem. 281, 23 (1990).
264. M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, Electrochim. Acta 33, 445 (1988).
265. W.H. MULDER et J.H. SLUYTERS, Electrochim. Acta 33, 303 (1988).
266. A.P. BOROSSY, L. NYIKOS et T. PAJKOSSY, Electrochim. Acta 36, 163 (1991).
267. L. NYIKOS et T. PAJKOSSY, Electrochim. Acta 35, 1567 (1990).
268. T. PAJKOSSY, J. Electroanal. Chem. 300, 1 (1991).
269. A.J. BARD et R.L. FAULKNER. Electrochemical methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Inc, New York, 1980.
270. A.W. ADAMSON. Physical Chemistry of Surfaces, 5^e edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
271. J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, C. FIORI et E. LIFSHIN. Dans Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis. *Édité par J.J. Hren*, J. Goldstein et D.C. Joy, Plenum Press, New York, 1981.

272. D.A. SKOOG. Principles of Instrumental Analysis, 3^e edition, Saunders College Publishing, New York, 1985.
273. R. CASTAING, Thèse Ph. D., Université de Paris, (1951).
274. I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
275. M. TEMKIN, Zh. Fiz. Khim. 15, 296 (1941).
276. A.N. FRUMKIN, Z. Phys. Chem. A164, 121 (1933).
277. J.H. De BOER. The Dynamical Character of Adsorption. The Clarendon Press, Oxford, 1953.
278. M. KNUDSEN, Ann. Phys. 34, 593 (1911).
279. S. BRUNAUER. The Adsorption of Gases and Vapors, vol. 1, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1945.
280. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
281. G.J. HILLS et D.J.G. IVES, J. Chem. Soc., 305 (1951).
282. S. POPOFF, A.H. KUNZ et R.D. SNOW, J. Phys. Chem. 32, 1056 (1928).
283. H.T. BEANS et L.P. HAMMETT, J. Am. Chem. Soc. 47, 1215 (1925).

284. J.R. MACDONALD, J. SCHOONMAN et A.P. LEHNER, *J. Electroanal. Chem.* 131, 77 (1982).
285. M.R. GENNERO De CHIALVO et A.C. CHIALVO, *J. Electroanal. Chem.* 372, 209 (1994).
286. A. LASIA, "Influence of Adsorption of Organic Compounds and Surface Heterogeneity on the Hydrogen Evolution Reaction", 188th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, Mai 1996.
287. D. MIOUSSE, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, octobre 1992.

ANNEXE 1

EIR9.BAS

Programme employé pour l'acquisition des courbes de Tafel lorsque les potentiostats M273 ou M273A sont utilisés.

```
10 CLEAR ,59000! ' BASIC Declarations
20 IBINIT1 = 59000!
30 IBINIT2 = IBINIT1 - 3
40 BLOAD "bib.m",IBINIT1
50 CALL
IBINIT1(IBFIND,IBTRG,IBCLR,IBPCT,IBSIC,IBLOC,IBPPC,IBBNA,IBONL,IBRSC,IBS
RE,IBRSV,IBPAD,IBSAD,IBIST,IBDMA,IBEOS,IBTMO,IBEOT,IBRDF,IBWRTF)
60 CALL
IBINIT2(IBGTS,IBCAC,IBWAIT,IBPOKE,IBWRT,IBWRTA,IBCMD,IBCMDA,IBRD,IB
RDA,IBSTOP,IBRPP,IBRSP,IBDIAG,IBXTRC,IBRDI,IBWRTI,IBRDIA,IBWRTIA,IBST
A%,IBERR%,IBCNT%)
70 DIM A%(4000),E(400),E1(400),C(400),C1(400),RUE(400),TEOR(400)
80 'ON ERROR GOTO 10000
90 BDNAMES$="PSTAT"
100 CALL IBFIND(BDNAMES$,DEV1%)
110 IF DEV1% <0 THEN GOTO 1640
120 BDNAMES$="GPIB0"
130 CALL IBFIND(BDNAMES$,GPIB0%)
140 IF GPIB0% <0 THEN GOTO 1640
150 CALL IBSIC(GPIB0%)
160 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1760
170 V%=1: CALL IBDMA(GPIB0%,V%)
180 CS$="DD 13":'Delimiter ASCII 13
190 GOSUB 1500
200 '
210 '
220 CLS:LOCATE 1,25:PRINT "PAR 273. Measurement of Tafel curves"
230 PRINT STRINGS(79,"-"):PRINT
240 PRINT"Galvanostat or potentiostat mode (G/P) ?"
250 SYSMODES$=INKEY$: IF SYSMODES$<>"g" AND SYSMODES$<>"p" THEN GOTO
250
260 PRINT"Enable current interrupt IR compensation (Y/N) ?"
270 CURINTS$=INKEY$: IF CURINTS$<>"y" AND CURINTS$<>"n" THEN GOTO 270
```

```

280 C$="DCL":GOSUB 1500:'Restore defaults
290 C$="MODE 2":IF SYSMODE$="g" THEN C$="MODE 1"
300 GOSUB 1500:'Potentiostat or galvanostat
310 C$="I/E 0":GOSUB 1500:'Current converter
320 C$="EGAIN 5":GOSUB 1500:'Potential gain. 5=1*
330 C$="IGAIN 1":GOSUB 1500:'Current gain
340 C$="MM 0":GOSUB 1500:'No modulation
350 C$="SIE 11":GOSUB 1500:'Sampled parameter
360 KEY(9) ON:ON KEY(9) GOSUB 2640
370 CLS:LOCATE 1,30
380 IF SYSMODE$="g" THEN PRINT"GALVANOSTATIC EXPERIMENT" ELSE
PRINT"POTENTIOSTATIC EXPERIMENT"
390 PRINT STRING$(79,"-")
400 PRINT "A. ELECTRODE ACTIVATION"
410 LOCATE 4,5:INPUT "1. Open circuit time (s): ",AES
420 LOCATE 5,5:INPUT "2. Activation time (s): ",DS
430 LOCATE 6,5
440 IF SYSMODE$="p" THEN INPUT "3. Activation potential (mV): ",BCA ELSE INPUT
"3. Activation current (mA): ",BCA
450 LOCATE 7,1:PRINT STRING$(79,"-")
460 LOCATE 8,1:PRINT "B. MEASUREMENT CONDITIONS"
470 LOCATE 9,5:IF CURINT$="y" THEN PRINT"1. Current interrupt IR compensation
enabled" ELSE PRINT"1. No IR compensation"
480 LOCATE 10,5:INPUT "2. Number of measurements for single point: ",AZ
490 LOCATE 11,5:INPUT "3. Number of experiments: ",T
500 IF SYSMODE$="g" THEN GOTO 570
510 LOCATE 12,5:INPUT "4. Applied potential time (sec): ",ABS
520 LOCATE 13,5:INPUT "5. Scan start from E1 (mV): ",ESTART
530 LOCATE 14,5:INPUT "6. Scan end at E2 (mV): ",EEND
540 LOCATE 15,5:INPUT "7. Step (mV): ",SSTEP
550 SSTEP=ABS(SSTEP)*SGN(EEND-ESTART):IF SSTEP=0 THEN GOTO 540
560 GOTO 630
570 LOCATE 12,5:INPUT "4. Applied current time (sec): ",ABS
580 LOCATE 13,5:PRINT "5. First current (A.300mA B.100mA C.50mA D.12.5 mA)"
590 CSTR$=INKEY$:IF CSTR$<"a" AND CSTR$<"b" AND CSTR$<"c" AND
CSTR$<"d" THEN GOTO 590
591 LOCATE 14,5:PRINT "R. Reduction O. Oxydation"
592 POLAR$=INKEY$:IF POLAR$<"r" AND POLAR$<"o" THEN GOTO 592
600 LOCATE 13,5:IF CSTR$="a" THEN PRINT"5. Current scan from 300 mA to 0.01uA
"
610 IF CSTR$="b" THEN PRINT"5. Current scan from 100 mA to 0.01uA  "
620 IF CSTR$="c" THEN PRINT"5. Current scan from 50 mA to 0.01uA  "
621 IF CSTR$="d" THEN PRINT"5. Current scan from 12.5 mA to 0.01uA  "

```

```

622 LOCATE 14,5:IF POLAR$="r" THEN PRINT"6. Reduction (+ current on
PAR273)":SIGN=1
623 IF POLAR$="o" THEN PRINT"6. Oxydation (- current on PAR273)":SIGN=-1
630 LOCATE 16,1:PRINT STRINGS(79,"-")
640 LOCATE 23,1:INPUT "File name (max. 6 char.,no extension): ",NS
650 LOCATE 23,1:PRINT"During execution press F9 to stop (better as CTRL-BREAK)"
660 LOCATE 18,1:IF SYSMODE$="g" THEN PRINT"Current (uA,calc.)" ELSE
PRINT"Potential (mV,calc.)"
670 LOCATE 19,1:PRINT"Potential (mV,exp.)"
680 LOCATE 20,1:PRINT"Current (uA,exp.)"
690 IF CURINT$="y" THEN LOCATE 21,1:PRINT"IR correction (mV)"
700 LOCATE 17,1:PRINT"Experiment nr"
710 LOCATE 22,1:PRINT STRINGS(79,"-")
720 SPC$=" "
730 FOR J=1 TO T
735 GOSUB 2163
740 LOCATE 17,15:PRINT J
750 IF J <> 1 THEN C$="CELL 0":GOSUB 1500
760 IF J <> 1 THEN C$="P " +AES:GOSUB 1500:GOSUB 1890:'open circuit time
770 C$="CELL 1":GOSUB 1500:'cell on
780 IF CURINT$="y" THEN C$="IRMODE 2":GOSUB 1500:C$="P 1":GOSUB 1500
790 K=1
791 RESI=0:RESN=0
800 IF SYSMODE$="g" THEN GOSUB 892 ELSE GOSUB 2370
810 GOSUB 2190:' Save data into file
820 C$="P 1":GOSUB 1500
830 IF CURINT$="y" THEN C$="IRMODE 0":GOSUB 1500:C$="P 1":GOSUB 1500
840 C$="CELL 0":GOSUB 1500
850 NEXT J
860 GOSUB 2640
870 END
880 '
890 ' Procedure galvanostat
892 IF BCA<100 AND BCA >10 THEN C$="SETI " +STR$(BCA*10) +" -4":GOSUB
1500:GOTO 910
894 IF BCA<=10 AND BCA>=1 THEN C$="SETI " +STR$(BCA*100) +" -5":GOSUB
1500:GOTO 910
900 C$="SETI " + STR$(BCA) +" -3":GOSUB 1500:'Activation current
910 C$="P 1":GOSUB 1500
920 GOSUB 2560:'Activation time
930 ' ***** 300 mA - 100 mA *****
940 IF CSTR$="b" OR CSTR$="c" OR CSTR$="d" THEN GOTO 990
950 FOR I=300 TO 110 STEP -10:E=I*SIGN

```

```

960 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/1000:CS="SETI "+STR$(E) +" -3":GOSUB 2030
970 NEXT AF:NEXT I
980 ' ***** 100 mA - 50 mA *****
990 IF CSTR$="c" OR CSTR$="d" THEN GOTO 1022
1000 FOR I=1000 TO 540 STEP -40:E=I*SIGN
1010 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000:CS="SETI " + STR$(E) ÷ " -4":GOSUB 2030
1020 NEXT AF:NEXT I
1021 ' ***** 50 mA - 14 mA *****
1022 IF CSTR$="d" THEN GOTO 1040
1023 FOR I=500 TO 140 STEP -40:E=I*SIGN
1024 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000:CS="SETI " + STR$(E) ÷ " -4":GOSUB 2030
1025 NEXT AF:NEXT I
1030 ' ***** 12.5 mA - 1.58 mA *****
1040 FOR IDE=1.1 TO .19 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*100!:E=I*SIGN
1050 FOR AF= 1 TO AZ:TEOR(K)=I/100000!:CS="SETI " + STR$(E) ÷ " -5":GOSUB 2030
1060 NEXT AF:NEXT IDE
1070 ' ***** 1.25 mA - 158 uA *****
1080 FOR IDE=.1 TO -.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*1000!:E=I*SIGN
1090 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/1000000!:CS="SETI "+STR$(E)÷" -6":GOSUB 2030
1100 NEXT AF:NEXT IDE
1110 ' ***** 125 uA - 15.8 uA *****
1120 FOR IDE=-.9 TO -1.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*10000!:E=I*SIGN
1130 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000000#:CS="SETI "+STR$(E) ÷ " -7":GOSUB
2030
1140 NEXT AF:NEXT IDE
1150 ' ***** 12.5 uA - 1.58 uA *****
1160 FOR IDE=-1.9 TO -2.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*100000!:E=I*SIGN
1170 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/100000000#:CS="SETI "+STR$(E)÷ " -8":GOSUB
2030
1180 NEXT AF:NEXT IDE
1190 ' ***** 1.25 uA - 10 nA *****
1200 FOR IDE =-2.9 TO -5.01 STEP -.2:I=EXP(IDE*LOG(10))*1000000! :E=I*SIGN
1210 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/1000000000#:CS="SETI " +STR$(E)÷ " -9":GOSUB
2030
1220 NEXT AF:NEXT IDE
1230 RETURN
1240 '
1250 '***** SOUS-ROUTINES *****
1260 ' *
1270 ' *
1280 '***** OUTPUT COMMAND *****
1290 GOSUB 1580
1300 IF(SPR% MOD 2)=0 THEN GOTO 1290

```

```

1310 CALL IBWRT(DEV1%,CS)
1320 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1750
1330 RETURN
1340 '
1350 '
1360 '***** GET RESPONSE *****'
1370 I%=0
1380 GOSUB 1580
1390 IF((SPR%\128)MOD 2)=0 THEN GOTO 1450
1400 I%=I%+1
1410 Z$=SPACES(30)
1420 CALL IBRD(DEV1%,Z$)
1430 A%(I%)=VAL(Z$)
1440 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1750
1450 IF (SPR% MOD 2)=0 THEN GOTO 1380
1460 RETURN
1470 '
1480 '
1490 '***** DEVICE DRIVER *****'
1500 GOSUB 1280
1510 GOSUB 1360
1520 IF (SPR%\2 MOD 2)=1 THEN GOTO 1700
1530 IF I%=0 THEN GOTO 1550
1540 GOSUB 1810
1550 RETURN
1560 '
1570 '
1580 '***** DO A SERIAL POLL *****'
1590 CALL IBRSP(DEV1%,SPR%)
1600 RETURN
1610 '
1620 '
1630 '***** IBFIND ERROR ROUTINE *****'
1640 PRINT "CALL TO IBFIND FAILED "
1650 PRINT "PLEASE CONSULT DRIVER SOFTWARE "
1660 PRINT "CONFIGURATION PROCEDURE"
1670 END
1680 '
1690 '
1700 '***** EREUR DE COMMANDE *****'
1710 PRINT "ERREUR DE COMMANDE "
1720 END
1730 '

```

```

1740 '
1750 '***** GPIB ERROR CHECKING ROUTINE ****
1760 PRINT "A GPIB ERROR HAS OCCURRED"
1770 PRINT "ERROR CODE: ";IBERR%
1780 END
1790 '
1800 '
1810 '***** PRINT RESPONSE STRING ON CONTROL *
1820 FOR N%=1 TO I%
1830 ' PRINT A%(N%);" ";
1840 ' NEXT N%
1850 RETURN
1860 '
1870 '
1880 '
1890 '***** LECTURE MOYENNE DU POTENTIEL ***
1900 C$="READE ":GOSUB 1500
1910 B=A%(I%)
1920 RETURN
1930 '
1940 '*****LECTURE DU COURANT *****
1950 C$="READI ":GOSUB 1500
1951 LL=LEN(Z$)
1960 FOR KL=2 TO LL:IF ASC(MID$(Z$,KL,1))=13 THEN KK=KL+1:KL=LL
1970 NEXT KL
1980 T1%=VAL(MID$(Z$,1,KK-2))
1981 T2%=VAL(MID$(Z$,KK,2))
1990 BB=T1%*10^T2%
2000 RETURN
2010 '
2020 '
2030 '***** SINGLE POINT - GALVANOSTAT
2040 GOSUB 1500:C$="P " +ABS$:GOSUB 1500
2050 GOSUB 1890:E(K)=B:GOSUB 1940:C(K)=BB
2060 IF CURINT$="y" THEN C$="RUERR":GOSUB 1500:RUE(K)=A%(I%) ELSE
RUE(K)=0
2061 IF CURINT$="n" THEN GOTO 2070
2062 C$="IRMODE 0":GOSUB 1500
2064 GOSUB 1890:E1(K)=B:GOSUB 1940:C1(K)=BB
2065 C$="IRMODE 2":GOSUB 1500
2070 LOCATE 18,25:PRINT TEOR(K)*1000000!;SPC$
2080 GOSUB 2130
2090 K=K+1

```

```

2100 RETURN
2110 '
2120 *****PRINT DATA
2130 LOCATE 19,25:PRINT E(K);SPCS
2140 LOCATE 20,25:PRINT C(K)*1000000!;SPCS
2150 IF CURINT$="n" THEN 2160
2151 LOCATE 21,25:PRINT RUE(K);SPCS
2152 GOSUB 2172
2154 LOCATE 19,50:PRINT E1(K),SPCS
2155 LOCATE 20,50:PRINT C1(K)*1000000!;SPCS
2160 RETURN
2161 '
2162 'Clear data screen
2163 LOCATE 18,25:PRINT SPCS:LOCATE 19,25:PRINT SPCS+SPCS+" "
2164 LOCATE 20,25:PRINT SPCS+SPCS+" ":LOCATE 21,25:PRINT SPCS
2165 RETURN
2170 '
2171 ' Calculate average resistance
2172 IF ABS(C(K))<.01 THEN GOTO 2178
2173 RESI=ABS(RUE(K)/C(K)/1000)
2174 RESI= (RESI*RESN+RESI)/(RESN+1):RESN=RESN+1
2175 LOCATE 21,50:PRINT "R aver. "INT(1000*RESI)/1000" e "
2178 RETURN
2179 '
2180 ' Create data file
2190 M=J
2200 IF SYSMODE$="g" THEN TITLES$="Tafel data Galv. mode " ELSE TITLES$="Tafel
data. Poten. mode "
2210 IF CURINT$="y" THEN TITLES$=TITLES$+"Curr.interr. IR comp."
2220 OPEN "B:"+NS+MIDS(STR$(M),2) FOR OUTPUT AS #1
2230 PRINT #1,TITLES
2240 FOR I=1 TO K-1
2245 IF CURINT$="y" THEN PRINT #1,C(I);E(I);TEOR(I);RUE(I);C1(I);E1(I):GOTO
2260
2250 PRINT #1,C(I);E(I);TEOR(I);RUE(I)
2260 NEXT I
2270 CLOSE #1
2280 RETURN
2290 '
2300 ***** CORRECTION DES ERREURS *****
2310 PRINT ERL
2320 PRINT ERR
2330 PRINT ERR

```

```

2340 END
2350 '
2360 ' Potentiostat procedure
2370 C$="SETE " + STR$(BCA):GOSUB 1500:'Activation potential
2380 C$="P 1":GOSUB 1500
2390 GOSUB 2560:'Activation time
2400 FOR I=ESTART TO EEND STEP SSTEP
2410 FOR AF=1 TO AZ:E=I
2420 C$="SETE "+STR$(E):GOSUB 1500
2430 C$="P "+ABS$:GOSUB 1500
2440 GOSUB 1940
2450 C$="READE ":GOSUB 1500:E(K)=A%(I%)
2460 TEOR(K)=I
2470 GOSUB 1940:C(K)=BB
2480 IF CURINT$="y" THEN C$="RUERR ":GOSUB 1500:RUE(K)=A%(I%) ELSE
RUE(K)=0
2490 LOCATE 18,25:PRINT TEOR(K);SPCS
2500 GOSUB 2130
2510 K=K+1:NEXT AF
2520 NEXT I
2530 RETURN
2540 '
2550 'Procedure activation
2560 IF VAL(D$)<10 THEN C$="P " + DS :GOSUB 1500:GOTO 2620
2570 LOCATE 17,30:PRINT"Time (s) to start run:"
2580 ENDTIME=INT(VAL(D$)):C$="P 10"
2590 FOR JA=10 TO ENDTIME STEP 10
2600 LOCATE 17,53:PRINT INT(ENDTIME-JA+10),
2610 GOSUB 1500:NEXT JA:LOCATE 17,30:PRINT STRING$(45," ")
2620 RETURN
2630 '
2640 C$="P 1":GOSUB 1500
2650 C$="CELL 0":GOSUB 1500
2660 CALL IBLOC(DEV1%)
2670 CLS:PRINT "Program terminated properly"
2680 SYSTEM
2690 END
2700 RETURN

```

ANNEXE 2

TAF263.BAS

Programme employé pour l'acquisition des courbes de Tafel lorsque le potentiostat M263 est utilisé.

```
10 CLEAR ,59000!      ' BASIC Declarations
20 IBINIT1 = 59000!
30 IBINIT2 = IBINIT1 + 3
40 BLOAD "bib.m",IBINIT1
50 CALL
IBINIT1(IBFIND,IBTRG,IBCLR,IBPCT,IBSIC,IBLOC,IBPPC,IBBNA,IBONL,IBRSC,IBS
RE,IBRSV,IBPAD,IBSAD,IBIST,IBDMA,IBEOS,IBTMO,IBEOT,IBRDF,IBWRTF)
60 CALL
IBINIT2(IBGTS,IBCAC,IBWAIT,IBPOKE,IBWRT,IBWRTA,IBCMD,IBCMDA,IBRD,IB
RDA,IBSTOP,IBRPP,IBRSP,IBDIAG,IBXTRC,IBRDI,IBWRTI,IBRDIA,IBWRTIA,IBST
A%,IBERR%,IBCNT%)
70 DIM A%(4000),E(400),E1(400),C(400),C1(400),RUE(400),TEOR(400)
80 'ON ERROR GOTO 10000
90 BDNAMES$="PSTAT"
100 CALL IBFIND(BDNAMES$,DEV1%)
110 IF DEV1% <0 THEN GOTO 1640
120 BDNAMES$="GPIB0"
130 CALL IBFIND(BDNAMES$,GPIB0%)
140 IF GPIB0% <0 THEN GOTO 1640
150 CALL IBSIC(GPIB0%)
160 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1760
170 V%=1: CALL IBDMA(GPIB0%,V%)
180 C$="DD 13":'Delimiter ASCII 13
190 GOSUB 1500
200 '
210 '
220 CLS:LOCATE 1,25:PRINT "PAR 273. Measurement of Tafel curves"
230 PRINT STRING$(79,"-"):PRINT
240 PRINT"Galvanostat or potentiostat mode (G/P) ?"
250 SYSMODES$=INKEY$: IF SYSMODES$<"g" AND SYSMODES$<"p" THEN GOTO
250
260 PRINT"Enable current interrupt IR compensation (Y/N) ?"
270 CURINTS$=INKEY$: IF CURINTS$<"y" AND CURINTS$<"n" THEN GOTO 270
280 C$="DCL":GOSUB 1500:'Restore defaults
```

```

290 C$="MODE 2":IF SYSMODE$="g" THEN C$="MODE 1"
300 GOSUB 1500:'Potentiostat or galvanostat
310 C$="I/E -1":GOSUB 1500
320 C$="EGAIN 5":GOSUB 1500:'Potential gain. 5=1*
330 C$="IGAIN 1":GOSUB 1500:'Current gain
340 C$="MM 0":GOSUB 1500:'No modulation
350 C$="SIE 11":GOSUB 1500:'Sampled parameter
360 KEY(9) ON:ON KEY(9) GOSUB 2640
370 CLS:LOCATE 1,30
380 IF SYSMODE$="g" THEN PRINT"GALVANOSTATIC EXPERIMENT" ELSE
PRINT"POTENTIOSTATIC EXPERIMENT"
390 PRINT STRING$(79,"-")
400 PRINT "A. ELECTRODE ACTIVATION"
410 LOCATE 4,5:INPUT "1. Open circuit time (s): ",AES
420 LOCATE 5,5:INPUT "2. Activation time (s): ",DS
430 LOCATE 6,5
440 IF SYSMODE$="p" THEN INPUT "3. Activation potential (mV): ",BCA ELSE INPUT
"3. Activation current (max 99mA): ",BCA
450 LOCATE 7,1:PRINT STRING$(79,"-")
460 LOCATE 8,1:PRINT "B. MEASUREMENT CONDITIONS"
470 LOCATE 9,5:IF CURINT$="y" THEN PRINT"1. Current interrupt IR compensation
enabled" ELSE PRINT"1. No IR compensation"
480 LOCATE 10,5:INPUT "2. Number of measurements for single point: ",AZ
490 LOCATE 11,5:INPUT "3. Number of experiments: ",T
500 IF SYSMODE$="g" THEN GOTO 570
510 LOCATE 12,5:INPUT "4. Applied potential time (sec): ",ABS
520 LOCATE 13,5:INPUT "5. Scan start from E1 (mV): ",ESTART
530 LOCATE 14,5:INPUT "6. Scan end at E2 (mV): ",EEND
540 LOCATE 15,5:INPUT "7. Step (mV): ",SSTEP
550 SSTEP=ABS(SSTEP)*SGN(EEND-ESTART):IF SSTEP=0 THEN GOTO 540
560 GOTO 630
570 LOCATE 12,5:INPUT "4. Applied current time (sec): ",ABS
580 LOCATE 13,5:PRINT "5. First current (A. 99 mA B. 50mA C. 14.5 mA)"
590 CSTR$=INKEY$:IF CSTR$<"a" AND CSTR$<"b" AND CSTR$<"c" THEN
GOTO 590
591 LOCATE 14,5:PRINT "R. Reduction O. Oxydation"
592 POLAR$=INKEY$:IF POLAR$<"r" AND POLAR$<"o" THEN GOTO 592
600 LOCATE 13,5:IF CSTR$="a" THEN PRINT"5. Current scan from 99 mA to 100 nA
"
610 IF CSTR$="b" THEN PRINT"5. Current scan from 50 mA to 100 nA      "
621 IF CSTR$="c" THEN PRINT"5. Current scan from 14.5 mA to 100 nA  "
622 LOCATE 14,5:IF POLAR$="r" THEN PRINT"6. Reduction (+ current on
PAR263)":SIGN=1

```

```

623 IF POLAR$="o" THEN PRINT"6. Oxydation (- current on PAR273)":SIGN=-1
630 LOCATE 16,1:PRINT STRING$(79,"-")
640 LOCATE 23,1:INPUT "File name (max. 6 char.,no extension): ",N$
650 LOCATE 23,1:PRINT"During execution press F9 to stop (better as CTRL-BREAK)"
660 LOCATE 18,1:IF SYSMODE$="g" THEN PRINT"Current (uA,calc.)" ELSE
PRINT"Potential (mV,calc.)"
670 LOCATE 19,1:PRINT"Potential (mV,exp.)"
680 LOCATE 20,1:PRINT"Current (uA,exp.)"
690 IF CURINT$="y" THEN LOCATE 21,1:PRINT"IR correction (mV)"
700 LOCATE 17,1:PRINT"Experiment nr"
710 LOCATE 22,1:PRINT STRING$(79,"-")
720 SPC$="      "
730 FOR J=1 TO T
735 GOSUB 2163
740 LOCATE 17,15:PRINT J
750 IF J <> 1 THEN CS="CELL 0":GOSUB 1500
760 IF J <> 1 THEN CS="P " +AES$:GOSUB 1500:GOSUB 1890:'open circuit time
770 CS="CELL 1":GOSUB 1500:'cell on
780 IF CURINT$="y" THEN CS="IRMODE 2":GOSUB 1500:CS="P 1":GOSUB 1500
790 K=1
791 RESI=0:RESN=0
800 IF SYSMODE$="g" THEN GOSUB 892 ELSE GOSUB 2370
810 GOSUB 2190:' Save data into file
820 CS="P 1":GOSUB 1500
830 IF CURINT$="y" THEN CS="IRMODE 0":GOSUB 1500:CS="P 1":GOSUB 1500
840 CS="CELL 0":GOSUB 1500
850 NEXT J
860 GOSUB 2640
870 END
880 '
890 ' Procedure galvanostat
892 IF BCA<100 AND BCA >10 THEN TEMP%=BCA*10:CS="SETI " +STR$(TEMP%)
+" -4":GOSUB 1500:GOTO 910
894 IF BCA<=10 AND BCA>=1 THEN TEMP%=BCA*100:CS="SETI "
+STR$(TEMP%)+ " -5":GOSUB 1500:GOTO 910
900 TEMP%=BCA:CS="SETI " + STR$(TEMP%)+ " -3":GOSUB 1500:'Activation current
910 CS="P 1":GOSUB 1500
920 GOSUB 2560:'Activation time
980 ' ***** 99 mA - 50 mA *****
990 IF CSTR$="b" OR CSTR$="c" THEN GOTO 1022
1000 FOR I=990 TO 540 STEP -40:E%=I*SIGN
1010 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000:CS="SETI " + STR$(E%) + " -4":GOSUB
2030

```

```

1020 NEXT AF:NEXT I
1021 ' ***** 50 mA - 18 mA *****
1022 IF CSTR$="c" THEN GOTO 1040
1023 FOR I=500 TO 180 STEP -40:E!=I*SIGN
1024 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000:CS="SETI " + STR$(E!) + " -4":GOSUB 2030
1025 NEXT AF:NEXT I
1030 ' ***** 14.5 mA - 1.58 mA *****
1040 FOR IDE=1.15 TO .19 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*100!:E%=I*SIGN
1050 FOR AF= 1 TO AZ:TEOR(K)=I/100000!:CS="SETI " + STR$(E%) + " -5":GOSUB
2030
1060 NEXT AF:NEXT IDE
1070 ' ***** 1.25 mA - 158 uA *****
1080 FOR IDE=.1 TO -.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*1000!:E%=I*SIGN
1090 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/1000000!:CS="SETI "+STR$(E%)+ " -6":GOSUB
2030
1100 NEXT AF:NEXT IDE
1110 ' ***** 125 uA - 15.8 uA *****
1120 FOR IDE=-.9 TO -1.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*10000!:E%=I*SIGN
1130 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/10000000#:CS="SETI "+STR$(E%) + " -7":GOSUB
2030
1140 NEXT AF:NEXT IDE
1150 ' ***** 12.5 uA - 1.58 uA *****
1160 FOR IDE=-1.9 TO -2.81 STEP -.1:I=EXP(IDE*LOG(10))*100000!:E%=I*SIGN
1170 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/100000000#:CS="SETI "+STR$(E%)+ " -8":GOSUB
2030
1180 NEXT AF:NEXT IDE
1190 ' ***** 1.25 uA - 100 nA *****
1200 FOR IDE =-2.9 TO -3.9 STEP -.2:I=EXP(IDE*LOG(10))*1000000! :E%=I*SIGN
1210 FOR AF=1 TO AZ:TEOR(K)=I/1000000000#:CS="SETI " +STR$(E%)+ " -
9":GOSUB 2030
1220 NEXT AF:NEXT IDE
1230 RETURN
1240 '
1250 '***** SOUS-ROUTINES *****
1260 '
1270 '
1280 '***** OUTPUT COMMAND *****
1290 GOSUB 1580
1300 IF(SPR% MOD 2)=0 THEN GOTO 1290
1310 CALL IBWRT(DEV1%,CS)
1320 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1750
1330 RETURN
1340 '

```

```

1350 '
1360 '***** GET RESPONSE *****
1370 I%=0
1380 GOSUB 1580
1390 IF((SPR%\128)MOD 2)=0 THEN GOTO 1450
1400 I%=I%+1
1410 Z$=SPACE$(30)
1420 CALL IBRD(DEV1%,Z$)
1430 A%(I%)=VAL(Z$)
1440 IF IBSTA% <0 THEN GOTO 1750
1450 IF (SPR% MOD 2)=0 THEN GOTO 1380
1460 RETURN
1470 '
1480 '
1490 '***** DEVICE DRIVER *****
1500 GOSUB 1280
1510 GOSUB 1360
1530 IF I%=0 THEN GOTO 1550
1540 GOSUB 1810
1550 RETURN
1560 '
1570 '
1580 '***** DO A SERIAL POLL *****
1590 CALL IBRSP(DEV1%,SPR%)
1600 RETURN
1610 '
1620 '
1630 '***** IBFIND ERROR ROUTINE *****
1640 PRINT "CALL TO IBFIND FAILED "
1650 PRINT "PLEASE CONSULT DRIVER SOFTWARE "
1660 PRINT "CONFIGURATION PROCEDURE"
1670 END
1680 '
1690 '
1700 '***** EREUR DE COMMANDE *****
1710 PRINT "ERREUR DE COMMANDE "
1720 END
1730 '
1740 '
1750 '***** GPIB ERROR CHECKING ROUTINE ****
1760 PRINT "A GPIB ERROR HAS OCCURRED"
1770 PRINT "ERROR CODE: ";IBERR%
1780 END

```

```

1790 '
1800 '
1810 '***** PRINT RESPONSE STRING ON CONTROL *
1820 FOR N%=1 TO I%
1830 ' PRINT A%(N%);" ";
1840 ' NEXT N%
1850 RETURN
1860 '
1870 '
1880 '
1890 '***** LECTURE MOYENNE DU POTENTIEL ***
1900 C$="READE ":GOSUB 1500
1910 B=A%(I%)
1920 RETURN
1930 '
1940 '*****LECTURE DU COURANT *****
1950 C$="READI ":GOSUB 1500
1951 LL=LEN(Z$)
1960 FOR KL=2 TO LL:IF ASC(MID$(Z$,KL,1))=13 THEN KK=KL+1:KL=LL
1970 NEXT KL
1980 T1%=VAL(MID$(Z$,1,KK-2))
1981 T2%=VAL(MID$(Z$,KK,2))
1990 BB=T1%*10^T2%
2000 RETURN
2010 '
2020 '
2030 '***** SINGLE POINT - GALVANOSTAT
2040 GOSUB 1500:C$="P " +AB$:GOSUB 1500
2050 GOSUB 1890:E(K)=B:GOSUB 1940:C(K)=BB
2060 IF CURINT$="y" THEN C$="RUERR":GOSUB 1500:RUE(K)=A%(I%) ELSE
RUE(K)=0
2061 IF CURINT$="n" THEN GOTO 2070
2062 C$="IRMODE 0":GOSUB 1500
2064 GOSUB 1890:E1(K)=B:GOSUB 1940:C1(K)=BB
2065 C$="IRMODE 2":GOSUB 1500
2070 LOCATE 18,25:PRINT TEOR(K)*1000000!;SPCS
2080 GOSUB 2130
2090 K=K+1
2100 RETURN
2110 '
2120 '*****PRINT DATA
2130 LOCATE 19,25:PRINT E(K);SPCS
2140 LOCATE 20,25:PRINT C(K)*1000000!;SPCS

```

```

2150 IF CURINT$="n" THEN 2160
2151 LOCATE 21,25:PRINT RUE(K);SPCS
2152 GOSUB 2172
2154 LOCATE 19,50:PRINT E1(K),SPCS
2155 LOCATE 20,50:PRINT C1(K)*1000000!;SPCS
2160 RETURN
2161 '
2162 'Clear data screen
2163 LOCATE 18,25:PRINT SPCS:LOCATE 19,25:PRINT SPCS+SPCS+"  "
2164 LOCATE 20,25:PRINT SPCS+SPCS+"  ":LOCATE 21,25:PRINT SPCS
2165 RETURN
2170 '
2171 ' Calculate average resistance
2172 IF ABS(C(K))<.01 THEN GOTO 2178
2173 RESIT=ABS(RUE(K)/C(K)/1000)
2174 RESI= (RESI*RESN+RESIT)/(RESN+1):RESN=RESN+1
2175 LOCATE 21,50:PRINT "R aver."INT(1000*RESI)/1000" è  "
2178 RETURN
2179 '
2180 ' Create data file
2190 M=J
2200 IF SYSMODE$="g" THEN TITLES$="Tafel data Galv. mode " ELSE TITLES$="Tafel
data. Poten. mode "
2210 IF CURINT$="y" THEN TITLES$=TITLES$+"Curr.interr. IR comp."
2220 OPEN "B:"+N$+MIDS(STR$(M),2) FOR OUTPUT AS #1
2230 PRINT #1,TITLES$
2240 FOR I=1 TO K-1
2245 IF CURINT$="y" THEN PRINT #1,C(I),E(I);TEOR(I);RUE(I);C1(I);E1(I):GOTO
2260
2250 PRINT #1,C(I);E(I);TEOR(I);RUE(I)
2260 NEXT I
2270 CLOSE #1
2280 RETURN
2290 '
2300 '***** CORRECTION DES ERREURS *****
2310 PRINT ERL
2320 PRINT ERR
2330 PRINT ERR
2340 END
2350 '
2360 ' Potentiostat procedure
2370 C$="SETE " + STR$(BCA):GOSUB 1500:'Activation potential
2380 C$="P 1":GOSUB 1500

```

```

2390 GOSUB 2560:'Activation time
2400 FOR I=ESTART TO EEND STEP SSTEP
2410 FOR AF=I TO AZ:E=I
2420 C$="SETE "+STR$(E):GOSUB 1500
2430 C$="P "+AB$:GOSUB 1500
2440 GOSUB 1940
2450 C$="READE ":GOSUB 1500:E(K)=A%(I%)
2460 TEOR(K)=I
2470 GOSUB 1940:C(K)=BB
2480 IF CURINT$="y" THEN C$="RUERR ":GOSUB 1500:RUE(K)=A%(I%) ELSE
RUE(K)=0
2490 LOCATE 18,25:PRINT TEOR(K);SPCS
2500 GOSUB 2130
2510 K=K+1:NEXT AF
2520 NEXT I
2530 RETURN
2540 '
2550 'Procedure activation
2560 IF VAL(D$)<10 THEN C$="P " + D$ :GOSUB 1500:GOTO 2620
2570 LOCATE 17,30:PRINT"Time (s) to start run:"
2580 ENDTIME=INT(VAL(D$)):C$="P 10"
2590 FOR JA=10 TO ENDTIME STEP 10
2600 LOCATE 17,53:PRINT INT(ENDTIME-JA+10),
2610 GOSUB 1500:NEXT JA:LOCATE 17,30:PRINT STRING$(45," ")
2620 RETURN
2630 '
2640 C$="P 1":GOSUB 1500
2650 C$="CELL 0":GOSUB 1500
2660 CALL IBLOC(DEV1%)
2670 CLS:PRINT "Program terminated properly"
2680 SYSTEM
2690 END
2700 RETURN

```


ANNEXE 4

Sous-routine ACRA

Sous-routine utilisée pour l'approximation des diagrammes d'impédance pour le modèle à un EPC

\$\$STORAGE:2

ADDED PART OF CNLS PROGRAM TO RUN ON MICROSOFT FORTRAN, V4.00
J.R. Macdonald, 05/30/87

LEVM-OLSON SUBROUTINE JSUB

SUBROUTINE JSUB(M,FREQ,N,P,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION P(9),F(*),FREQ(*),L
COMPLEX*16 ZT,IOMEGA,DISTEL,YB,YF,YA
LOGICAL RC10,RC20,RC30,RC40,RA0,DE0

A=P(1)
B=P(2)
C=P(3)
R0=P(4)
RDE=P(5)
TDE=P(6)
UDE=P(7)
PDE=P(8)
NDE=P(9)
DO 100 I=1,M
OMEGA=FREQ(I)
YB=DCMPLX(C,OMEGA)
YF=DCMPLX(A,0.D0)+DCMPLX(B,0.D0)/YB
YA=YF+1.D0/DISTEL(RDE,TDE,UDE,PDE,NDE,OMEGA)
ZT=R0+1.D0/YA
F(I)=DREAL(ZT)
F(I+M)=DIMAG(ZT)
100 CONTINUE

RETURN
END

ANNEXE 5

SOUS-ROUTINE ACRA2

Sous-routine utilisée pour l'approximation des diagrammes d'impédance pour le modèle à deux EPC

SSORAGE:2

ADDED PART OF CNLS PROGRAM TO RUN ON MICROSOFT FORTRAN, V4.00
J.R. Macdonald, 05/30/87
LEVM-OLSON SUBROUTINE JSUB

SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*),L
COMPLEX*16 ZT,IOMEGA,DISTEL,YB,YF,YA
LOGICAL RC10,RC20,RC30,RC40,RA0,DE0

A1=P(1)
A2=P(2)
R0=P(4)
RDE1=P(5)
TDE1=P(6)
UDE1=P(7)
PDE1=P(8)
NDE1=P(9)
RDE2=P(10)
TDE2=P(11)
UDE2=P(12)
PDE2=P(13)
NDE2=P(14)
DO 100 I=1,M
OMEGA=FREQ(I)
YA=DCMPLX(A1,0.D0)+1.D0/DISTEL(RDE1,TDE1,UDE1,PDE1,NDE1,OMEGA)
YB=DCMPLX(A2,0.D0)+1.D0/DISTEL(RDE2,TDE2,UDE2,PDE2,NDE2,OMEGA)
ZT=R0+1.D0/YA+1.D0/YB
F(I)=DREAL(ZT)
F(I+M)=DIMAG(ZT)
100 CONTINUE

RETURN
END

ANNEXE 6

Sous-routine PORES1

Sous-routine utilisée pour l'approximation des diagrammes d'impédance pour le modèle poreux

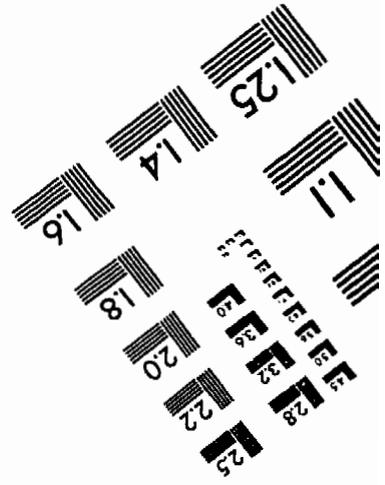
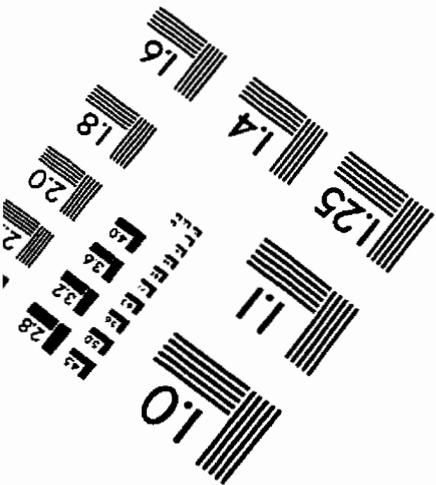
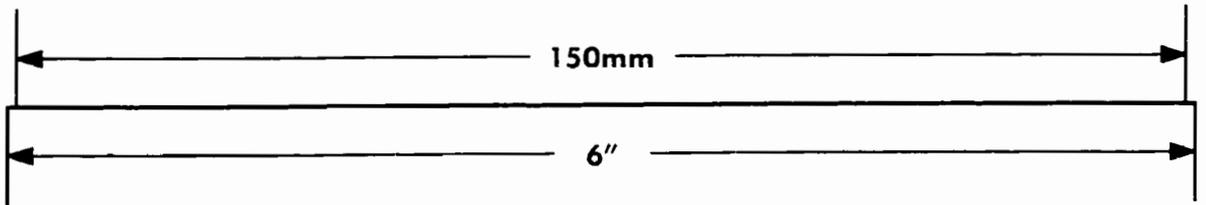
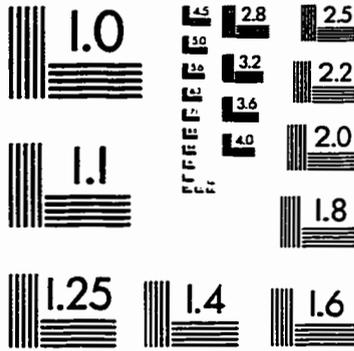
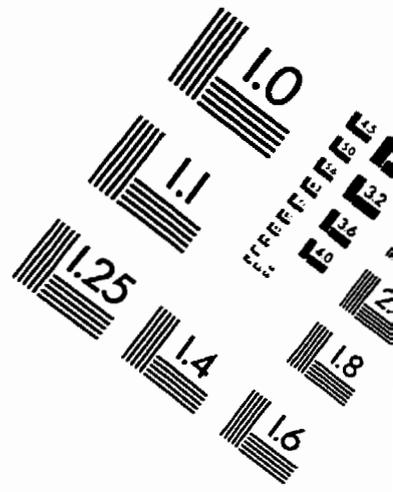
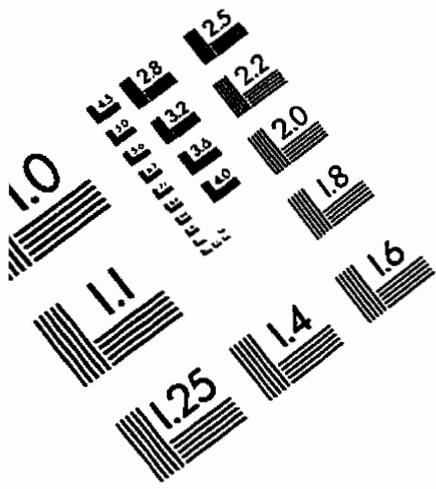
\$STORAGE:2

ADDED PART OF CNLS PROGRAM TO RUN ON MICROSOFT FORTRAN, V4.00

AC ON porous SURFACE ACCORDING Vilche
ONE SEMI-CIRCLE
LEVM-OLSON SUBROUTINE JSUB

```
SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*)
  COMPLEX*16 ZT,ZA,XL,SQRT,CDCOTH
  C
  A=P(1)
  B=P(2)
  PHI=P(3)
  ROM=P(4)
  RS=P(5)
  DO 100 I=1,M
    OMEGA=FREQ(I)
    X1=OMEGA
    XL=(1.D0+A*B*(DCMPLX(0.D0,X1))**PHI)/A
    ZA=SQRT(XL)
    ZT=RS+ROM/XL*CDCOTH(ZA)
    F(I)=DREAL(ZT)
    F(I+M)=DIMAG(ZT)
  100 CONTINUE
  C
  RETURN
END
```

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE . Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved