UNIVERSITE DE MONTREAL

REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR ELECTRODE DE NICKEL ELECTRODEPOSEE EN PRESENCE DE $SiW_{12}O_{40}^{-4}$

par

Christian Allard
DEPARTEMENT DE GENIE METALLURGIQUE
ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A)
Septembre 1989

c Christian Allard 1989

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Canadian Theses Service
Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

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

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

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

ISBN 0-315-58157-3

Canada

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé :

REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR ELECTRODE DE NICKEL ELECTRODEPOSEE EN PRESENCE DE $SiW_{12}O_{40}^{-4}$

présenté par: Christian Allard

en vue de l'obtention du grade de:

Maître ès Sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M Frank Ajersch....., Ph.D., président

M Marius D'amboise....., Ph.D.

M Oumarou Savadogo....., D. d'Etat

en codirection avec

D.L. Piron....., Ph.D.

SOMMAIRE

La fabrication d'électrodes de nickel électrodéposé en présence d'hétéropolyacide de type $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ et les caractéristiques électrocatalytiques de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu acide font l'objet de cette recherche. L'électrodéposition du nickel a été effectuée à l'aide d'une technique galvanostatique à partir de bains contenant différentes concentrations de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$. L'influence de $[SiW_{12}O_{40}^{-4}]$ sur les propriétés électrocatalytiques pour le dégagement de l'hydrogène en milieu acide a été étudiée. Il a été montré que l'amélioration de la surtension et de la densité de courant d'échange dépendent de la concentration de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Les études ont également montré que les caractéristiques des électrodes sont influencées par les conditions expérimentales d'électrodéposition qui sont la température, la densité de courant, la nature de l'anion, le temps d'électrodéposition, l'effet du champ magnétique et le type d'hétéropolyacide. Les différentes électrodes ont été aussi analysées au microscope électronique à balayage. Les résultats montrent que la morphologie des électrodes varie suivant les conditions expérimentales utilisées pour l'électrodéposition. Leurs propriétés électrocatalytiques ont été caractérisées à l'aide des techniques

potentiodynamiques et d'impédances. Des études de corrélation entre la morphologie des électrodes et leurs caractéristiques électrocatalytiques ont été réalisées. Ces propriétés sont également fonction de l'électrode. L'influence de la composition de l'électrolyte d'électrolyse sur les propriétés des électrodes a également été déterminée. L'électrolyte **idéal** pour lequel l'électrolyse est très intéressante a été proposée. En particulier, pour les électrodes fabriquées en présence de différents anions, les surtensions électrochimiques de ces électrodes sont corrélées à la surtension métallique due aux anions lors de l'électrodéposition. L'étude des performances électrocatalytiques des différentes électrodes à permis de déterminer la meilleure électrode pour la réaction du dégagement d'hydrogène.

ABSTRACT

The electrodeposition of nickel in acid bath and in the presence of heteropolyacids (H.P.A) has been studied under galvanostatic conditions. Different electrodes have been electrodeposited with variable concentrations of $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ as the H.P.A. The electrocatalytic properties of the different electrodes have been studied for the hydrogen evolution reaction (h.e.r) in acidic media. The results showned that the overpotential and the exchange current density depend on the concentration of $SiW_{12}O_{40}^{-4}$. The results have also shown that the electrode characteristics were influenced by the experimental conditions of the electrodeposition, e.g. the temperature, the current density, the type of the anion, the time of the electrodeposition, the effect of magnetic field or the type of the H.P.A. The electrode morphology was also analysed using a scanning electron microscope. The electrolytic properties have been characterised by potentiodynamic and A.C impedance techniques. A correlation between the morphology of the electrodes and their electrocatalytic characteristics have been proposed. The influence of the composition of the electrolyte on the properties of the hydrogen evolution reaction was also determined. The best electrolyte for water electrolysis was proposed.

REMERCIEMENT

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, le docteur Oumarou Savadogo, pour le soutien technique et pratique qu'il a su me prodiguer, car c'est en grande partie par ses conseils précieux, ses éclaircissements sur certains points, ses corrections lors de ma rédaction que j'ai pu rendre à terme mon projet d'étude. Le Docteur D.L Piron qui a accepté la codirection de ce mémoire est également remercié.

Je remercie également le docteur Frank Ajersch d'avoir accepté d'être le président du jury de ce mémoire et le docteur Marius D'amboise d'avoir donné de son temps comme membre du jury.

J'adresse également mes remerciements à mes compagnons de laboratoire: Benhaz Benzadian, Marc Sider, Stéphane Gendron, Normand Massé et spécialement Jean St-Pierre, George Kim (le Coréen) et Kamiab Amuzgar pour avoir amélioré la condition de vie au laboratoire.

Je tiens aussi à souligner la courtoisie et la gentillesse du personnel du département, en particulier, M. Jean Claudinon qui m'a aidé pour les analyses au microscope électronique à balayage et M. André Désilet pour son aide et sa disponibilité concernant l'aspect matériel.

De même, je remercie Linda Jean de m'avoir donné de son temps pour faire une dernière correction.

Finalement, j'aimerais remercier avec respect mon épouse, Hélène, pour m'avoir facilité la vie en m'assistant tout au long de ce périple, en particulier lors de la rédaction.

TABLE DES MATIERES

PAGE

SOMMAIRE IV

ABSTRACT.....VI

REMERCIEMENTS.....VII

LISTE DES TABLEAUX.....XIII

LISTE DES FIGURES.....XV

LISTE DES SYMBOLES.....XIX

LISTE DES PHOTOS.....XXI

LISTE DES ANNEXES.....XXIII

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE 1.....4

REVUE DE LA LITTERATURE.....4

1.1 L'essor de l'hydrogène.....4

1.2 Technologie traditionnelle..... 5

1.2.1 Technologie innovatrice.....12

1.3 Fabrication d'électrodes et problèmes reliés à celle-ci.....13

1.4 Approche de la recherche.....21

1.4.1 Type d'électrode.....21

1.5 Choix d'un sujet.....23

CHAPITRE 2.....25

PROCEDURES EXPERIMENTALES.....25

2.1 Elaboration et méthodes d'analyses.....25

2.1.1 Appareils.....25

2.1.2 Cellule d'électrodéposition.....27

2.1.3 Fabrication et traitement des électrodes 30

2.1.4 Electrolyte de base.....31

2.2 Caractérisation microscopique et électrochimique.....32

2.2.1 Microscopie et appareillage.....32

2.2.2 Cellule.....33

2.3 Conduite des mesures de caractérisation des électrodes.....34

CHAPITRE 3.....39

RESULTATS EXPERIMENTAUX.....39

3.1 Influence des paramètres sur la morphologie de la surface 39

3.1.1 Influence de la concentration d'additif.....40

3.1.2 Influence de la présence de plomb et d'étain(soudure).....42

3.1.3 Influence de la température d'électrodéposition.....43

3.2 Influence de l'anion.....44

3.2.1 Influence d'un autre hétéropolyacide, de la densité de courant d'électrodéposition et de l'influence du champ magnétique.....46

3.3 Etude des caractéristiques électrocatalytiques.....50

3.3.1 Courbes potentiodynamiques.....50

3.3.2 Analyse par impédance A.C.....61

CHAPITRE 4.....69

DISCUSSION DES RESULTATS.....69

4.1 Rappel sur les caractéristiques de l'équation de Tafel.....69

4.1.1 Relation entre surtension (n) et la densité de courant d'échange (Io) 69

4.2 Effet de $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ sur les caractéristiques électrocatalytiques de Ni électrodéposé.....74

4.3 Effet de la température d'électrodéposition de $Ni8SiW_{12}O_{40}$.....75

4.4 Effet du temps d'électrodéposition de $Ni8SiW_{12}O_{40}$ en fonction des caractéristiques électrochimiques 77

4.5 Effet de l'anion du sel de nickel lors de l'électrodéposition.....82

4.7 Le transfert de charge.....86

4.8 Influence de la température et de la concentration de l'électrolyte d'électrolyse sur les performances électrocatalytiques 91

4.9 Influence de la concentration de l'acide sulfurique liée aux caractéristiques électrochimiques.....92

4.10 Influence du champ magnétique, de la densité de courant d'électrodéposition et d'un autre hétéropolyanion.....95

4.11 Etude par impédance A.C.....96

4.12 Etude de la stabilité de l'électrode la plus performante et énergie spécifique ...99

4.12.1 Stabilité de l'électrode.....99

4.12.2 Stabilité du processus du dégagement d'hydrogène.....100

CONCLUSION 105

REFERENCES 109

LISTE DES TABLEAUX

page

TABLEAU 1

Composition des bains d'électrodéposition.....36-37

TABLEAU 1.1

Eléments détectés sur les électrodes fabriquées pour différentes concentrations de $H_4SiW_{12}O_{40}$. 41

TABLEAU 2

Eléments détectés sur les électrodes fabriquées pour différentes concentrations de $H_4SiW_{12}O_{40}$ en présence de Pb-Sn.....43

TABLEAU 3

Influence de la température d'électrodéposition pour $Ni8SiW_{12}O_{40}$.....44

TABLEAU 4

Effet de l'anion du sel de nickel d'électrodéposition pour une même concentration d'additif.....45

TABLEAU 5

Variation de certains paramètres pour 8 grammes de $H_4SiW_{12}O_{40}$.....48

TABLEAU 6

Données électrochimiques tirées de la première série d'électrodes (pages 118-122).....56

TABLEAU 7

Données électrochimiques tirées des électrodes (pages 123-127) contenant du plomb et de l'étain.....57

TABLEAU 8

Caractéristiques électrocatalytiques des électrodes en fonction de la nature de l'anion utilisé dans l'électrolyte lors de l'électrodéposition.....58

TABLEAU 9

Valeurs de pentes et de densité de courant d'échange obtenues lors de la réduction de l'eau en milieu acide pour le dégagement d'hydrogène.....59

TABLEAU 10

Etude des caractéristiques électrocatalytiques de l'électrode en fonction de la concentration d'électrolyte pour le dégagement d'hydrogène.....61

TABLEAU 11

Caractéristiques électrochimiques déterminées à partir des techniques d'impédance A.C.....62

TABLEAU 12

Tableau regroupant les valeurs de surtension pour toutes les électrodes étudiées.....63

TABLEAU 13

Valeurs des coefficients de transfert de charge pour deux séries d'électrodes. L'une sans $H_4SiW_{12}O_{40}$ et l'autre avec l'additif.....89

LISTE DES FIGURES

page

Figure 1

Effet de l'accroissement de Io sur la surtension cathodique et sur la tension de cellule. Les courbes (1) et (2) sont les pentes de Tafel pour la réaction cathodique de deux différentes électrodes dont l'une possède un additif qui augmente sa densité de courant d'échange (Io).....11

Figure 2

Montage galvanostatique utilisé pour fabriquer les électrodes activées. L'ampèremètre (A) ainsi que le voltmètre (V) permettent de vérifier les paramètres expérimentaux.....26

Figure 2.1

Représentation de la cellule d'électrodéposition ayant les dimensions réelles (vue du dessus).....28

Figure 2.2

Représentation de la cellule d'électrodéposition ayant les dimensions réelles (vue de côté).....29

Figure 2.3

Montage effectué pour l'analyse électrochimique lors du dégagement d'hydrogène. Il peut être utilisé pour la voltamétrie cyclique ou pour l'analyse potentiodynamique ou encore pour l'impédance A.C en prenant le générateur de fréquence.....38

Figure 3.0

Cellule d'électrodéposition ayant un aimant situé proche de l'électrode afin d'observer un changement morphologique dû à la présence d'un champ magnétique....49

Figure 3.1

Courbe standard obtenue lors d'une polarisation cathodique d'une électrode.....53

Figure 3.2

Essai de reproductibilité des échantillons.....54

Figure 3.3

Effet de l'agitation sur le comportement des caractéristiques électrocatalytiques.....55

Figure 3.4 et 3.5

Etude de l'effet du temps d'électrodéposition sur les caractéristiques électrocatalytiques du dégagement d'hydrogène.....68

figure 4.0

Influence de la densité de courant d'échange sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir une densité de courant globale donnée.
a) Io = 10-3 A/cm2, b) Io = 10-6 A/cm2,
c) Io = 10-9 A/cm2 pour =0.5, n=1, T=298 K.....73

Figure 4.1

Influence de la température d'électrodéposition sur la valeur de la surtension pour une densité de courant de 100 mA/cm^2,.....76

Figure 4.2

Graphique de l'effet du temps d'électrodéposition sur la valeur de la surtension de l'électrode $Ni8SiW_{12}O_{40}$,pour une densité de courant égale à 100 mA/cm²....80

Figure 4.3

Graphique de la quantité de matière électrodéposée en fonction du temps d'électrodéposition....81

Figure 4.4

Influence du coefficient de transfert sur la symétrie des courbes courant-surtension avec n = 1, T = 298 °k et Io = 10-6 A/cm2....90

Figure 4.5

Effet du pH sur la valeur de la surtension de l'électrode $Ni8SiW_{12}O_{40}$....94

Figure 4.6

Etude de la stabilité de l'électrode de nickel ainsi que de l'électrode activée pour environ 80 cycles dans l'acide sulfurique 1 M....103

Figure 4.7

Variation de la tension de cellule d'électrolyse en fonction du temps pour une densité de courant de 1 A/cm²....104

Figure A-D-1

Courbe de Nyquist standard obtenue lors de l'analyse, par impédance A.C.....163

Figure A-D-2

Circuit électronique équivalent à une cellule électrochimique pour l'analyse d'impédance A.C.....164

Figure A-D-3

Courbe de Nyquist expérimentale obtenue pour l'électrode de nickel seul pour trois potentiels dans le domaine de Tafel.....165

Figure A-D-4

Courbe de Nyquist expérimentale obtenue lors de l'étude de l'électrode activée, et ce, pour trois potentiels dans le domaine de Tafel.....166

LISTE DES SYMBOLES

Eé = différence de potentiel entre les potentiels d'équilibre des réactions de production de H_2 et O_2

η_a = surtension anodique

η_c = surtension cathodique

IR = chute ohmique dans l'électrolyte

η = surtension (mV)

α = coefficient de transfert de charge

R = constante des gaz parfaits

T = température expérimentale (°K)

D = débit d'hydrogène (m^3h^{-1})

t = temps

%n = pourcentage de la réduction de la surtension

$ = coût de l'électricité ($(Mj)^{-1}$)

b = pente de Tafel (mv/dec)

Io = densité de courant d'échange (mA/cm^2)

Ic = densité de courant cathodique utilisée par la cellule

I = densité de courant qui traverse le système (mA/cm^2)

F = nombre de Faraday

n = nombre de moles

P = pression (atm)

V = volume (m^3)

Patm = pression atmosphérique (Pascal)

Ppart = pression partielle de H2SO4 (Pascal)

Pcol = pression de la colonne (Pascal)

ρ = masse volumique (Kg/m^3)

g = constante gravitationnelle

h = hauteur du liquide dans la burette (m)

Espé = énergie spécifique (KW.h/kg)

Pé = poids équivalent (Kg)

Rf = rendement faradique (%)

V a/c = tension appliquée à la cellule (V)

LISTE DES PHOTOS

Photos faites à partir du microscope

électronique à balayage

page

Electrodes de nickel avec additif

Ni (1).....126
$Ni4SiW_{12}O_{40}$.....127
$Ni8SiW_{12}O_{40}$.....128
$Ni16SiW_{12}O_{40}$.....129
$Ni32SiW_{12}O_{40}$.....130

Electrodes de nickel avec additif avec plomb et étain

NiPbSn.....131
$Ni4PbSnSiW_{12}O_{40}$.....132
$Ni8PbSnSiW_{12}O_{40}$.....133
$Ni16PbSnSiW_{12}O_{40}$.....134
$Ni32PbSnSiW_{12}O_{40}$.....135

Effet de la température de la meilleure électrode

$Ni8SiW_{12}O_{40}$ à T = 50 °C.....136
$Ni8SiW_{12}O_{40}$ à T = 60 °C.....137
$Ni8SiW_{12}O_{40}$ à T = 70 °C.....138
$Ni8SiW_{12}O_{40}$ à T = 80 °C.....139
$Ni8SiW_{12}O_{40}$ à T = 90 °C.....140

page

Effet de l'anion

Ni (2).....141
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (2).....142
Ni avec acétate.....143
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ avec acétate.....144
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (1) avec sulfate.....145
Ni (2) avec sulfate.....146
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (2) avec sulfate.....147

Effet de d'autres paramètres

$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ avec champ magnétique (1).....148
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ avec champ magnétique (2).....149
$Ni_8PW_{12}O_{40}$ 150
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (1) avec J = Jo/2.....151
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (1) avec J = 2Jo.....152

LISTE DES ANNEXES

page

ANNEXE A.....125

Photos

ANNEXE B.....153

Mesure du rendement du dégagement d'hydrogène
à partir du volume gazeux

ANNEXE C.....158

Calcul de l'énergie spécifique de la cellule
d'électrolyse

ANNEXE D.....161

Calcul de la résistance de transfert de charge
par la méthode d'impédance A.C

INTRODUCTION

L'importance et le rôle exact de la structure de surface des matériaux d'électrodes sur les phénomènes d'interface des processus électrochimiques, ne furent bien déterminés que vers les années 1950 [1-7]. Depuis, le développement de la science des matériaux à permis une étude plus approfondie de la composition chimique des surfaces. La microstructure des électrodes permet ainsi de chercher à relier les propriétés électrochimiques aux réactivités de surface des matériaux. Ceci a conduit à un accroissement de nouveaux matériaux ayant des applications multiples (chimique, aéronautique, informatique,...). Un tel accroissement suppose la diversification continue de ces applications et le développement des connaissances liées au comportement électrochimique de ces matériaux.

L'étude du comportement électrochimique des matériaux connait un essor particulier et présente plusieurs avantages parmi lesquels il est possible de citer:

- La connaissance du comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dans un environnement donné.
- La production d'espèces chimiques comme les produits pharmaceutiques par électrosynthèse [8-11], dans un

milieu aqueux ou organique.

- La réalisation de sondes électrochimiques en biochimie;
- La production de l'hydrogène ou de l'oxygène par électrolyse ou photoélectrolyse de l'eau [12-65].

Aussi, depuis quelques décennies, la production d'hydrogène connait une poussée assez particulière. Justi et Al. [12] ont mis en évidence l'électrolyse de l'eau utilisant une électrode de nickel de Raney . Elle permet l'électrolyse industrielle en milieu alcalin [12-60]. Depuis, de nouvelles électrodes dites activées, firent leurs apparitions et aidèrent à améliorer le rendement de dégagement de l'hydrogène.

Ces électrodes activées sont étroitement liées aux types de liaisons et à l'architecture atomique. Il serait donc possible de penser pouvoir améliorer les caractéristiques des matériaux d'électrolyse en jouant sur des paramètres extrinsèques. Il est établi que l'introduction d'espèces chimiques adéquates dans une solution d'électrodéposition influence le processus de fabrication des électrodes . La présence d'espèces chimiques dans l'électrolyte d'électrodéposition du matériau électrodéposé peut avoir une influence sur le comportement électrochimique.

L'approche utilisée dans cette recherche est de mettre en valeur le rôle et l'utilisation de ces électrodes dites "**activées**" en contrôlant l'apport de certains

additifs tels que les hétéropolyanions. Le choix des hétéropolyanions provient des recherches effectuées au cours des dix dernières années démontrant que ces composés sont de très bons catalyseurs [66-67]. Par la suite, le docteur Oumarou Savadogo [65] les utilisa dans les semi-conducteurs comme électrocatalyseurs pour le dégagement de l'hydrogène.

Le but est d'étudier le comportement des hétéropolyacides et le développement de nouvelles électrodes utilisant ces composés, afin d'en faire la mise en application lors de la réduction de l'eau en milieux **acide et alcalin,** et pouvoir comparer les résultats à ceux des systèmes existants en milieu industriel.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTERATURE

1.1 L'essor de l'hydrogène

L'intérêt grandissant qu'accorde le Canada pour la production d'hydrogène favorise le développement des technologies dans ce secteur [13-20]. Actuellement, la plus grande partie de H_2 produite dans le monde est obtenue par voie chimique (98%). La technique électrochimique ne produit qu'à peine 2% [21]. La voie chimique présente l'inconvénient de libérer des sous-produits polluants tel que le CO_2 et de produire de l'hydrogène dont la pureté est variable (92% en poids). De plus, la production ne peut être modulable (faite avec des quantités précises). La technique électrochimique présente l'avantage d'être souple et non polluante et de produire de l'hydrogène de haute pureté tout en gardant le contrôle sur le processus d'évolution d'hydrogène.

L'Amérique du nord produit annuellement plus de 10^{11} $N.m^3$ (équivalent à 10^{15} Gigajoules) d'hydrogène. Sa demande s'est accrue de 50% en 1985 et devrait atteindre 300% en l'an 2000 [15]. Au Québec, une usine expérimentale

de 0.6 MW est en opération depuis 1984 [17]. Elle a un débit de 135 m^3 / heure d'hydrogène. Il est à remarquer que la situation au Québec fait que l'énergie hydro-électrique est très compétitive pour la fabrication de l'hydrogène de manière électrochimique [14,20]. Par exemple, en 1981 le coût de l'électricité était de $0.17 KW/h et quelques industries ne payaient que $0.09 KW/h. Actuellement avec l'augmentation du coût de la vie, le taux a grimpé pour atteindre $0.304 KW/h pour l'usage domestique et $0.15 KW/h pour l'usage industriel. Même avec cette hausse, l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin est toujours rentable quoiqu'il soit nécessaire de rechercher des matériaux permettant de diminuer la consommation d'électricité.

A la cinquième Conférence mondiale sur l'hydrogène, tenue à Toronto en 1984, environ 44% des documents présentés portaient sur des méthodes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [16]. A cette conférence, les documents ont été catalogués en deux thèmes d'étude. L'un sur la technologie traditionnelle et l'autre sur la technologie innovatrice.

1.2 Technologie traditionnelle

Cette première catégorie, dite traditionnelle, utilise la décomposition de l'eau en milieu alcalin [12-51], à partir de cellule unipolaire ou bipolaire [14,20,21,22]. La principale difficulté provient du coût pour la consommation énergétique [12,15,17,21,34,38,49,50], car il est fortement lié et limité par des pertes intrinsèques dues au système. Ces pertes sont causées par la résistance interne (IR) de la solution ainsi que la surtension (η) produite à la cathode et à l'anode. L'énergie consommée par la cellule électrolytique est proportionnelle à la tension V donnée par l'équation (voir figure 1):

$$V = E_{\Delta} - \eta_{a} + \eta_{c} + IR \qquad (1)$$

où

E_{Δ} = différence de potentiel entre les potentiels d'équilibre des réactions de production de H_2 et de O_2.
η_{a} = surtension anodique
η_{c} = surtension cathodique
IR = Chute ohmique dans l'électrolyte

D'après l'équation (1), nous voyons que si nous voulons diminuer la tension, laquelle est directement

reliée au coût de production, il est nécessaire de faire varier les différents paramètres de cette équation: la chute ohmique (IR) et les surtensions . Pour ce qui est de la chute ohmique , sa valeur ne varie que très peu pour un électrolyte donné. Elle est, en fait, presque constante. Donc pour un électrolyte donné, la valeur de la chute ohmique ne joue pratiquement aucun rôle sur le coût de production de l'hydrogène. En ce qui concerne la tension thermodynamique de décomposition de l'eau entre les potentiels d'équilibre des électrodes (E_{eq}), la valeur est indépendante du système d'électrolyse et est considérée comme constante.

Dans ces conditions, la surtension (η) aux électrodes est le seul paramètre qu'il est possible de faire varier pour un système donné. Explicitement, nous devons rechercher des matériaux pouvant diminuer cette surtension. Ceci explique pourquoi la recherche sur les matériaux électrocatalytiques tient une place prédominante dans la sélectivité des processus électrochimiques. Le rôle déterminant de la nature des électrodes est de minimiser la surtension qui est bien mise en évidence par la relation de Tafel [60] comme étant:

$$I = Io \exp^{(-2.3\ \alpha nF/RT)} \qquad (2)$$

ou encore,

$$|\eta| = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{(I)}{(Io)} \qquad (3)$$

où

η = surtension (mv)
I = densité de courant qui traverse le système (ma/cm2)
Io = densité de courant d'échange (ma/cm2)
α = coefficient de transfert de charge
R = constante des gaz parfaits
T = température expérimentale (°K)

Le terme b = (2.3RT/αnF) est classiquement connu sous le nom de pente de Tafel. Pour un catalyseur donné, nous avons besoin, dans le but de diminuer la surtension, d'augmenter le courant d'échange (Io) et/ou d'avoir une faible pente de Tafel (b).

Les premiers systèmes industriels ont fonctionné avec les valeurs typiques de 400 mV comme surtension anodique et -300 mV comme surtension cathodique avec des matériaux à base de fer comme cathode **non activée** [15]. Par la suite, le développement de matériaux électrocatalytiques à base de nickel de Raney a conduit à une diminution très remarquable des surtensions cathodique et anodique. En effet, la surtension anodique prend des valeurs comprises entre 200 et 275 mV, et la surtension cathodique entre -75 et -200 mV selon les matériaux choisis [13-56].

La figure 1, montre les caractéristiques électro-catalytiques d'un système d'électrolyse selon les performances de l'électrode. Nous allons considérer une surtension anodique stable (η_2) et étudier ce qui se passe pour une cathode donnée de nickel (courbe 1) lorsqu'on ajoute un catalyseur à sa surface (courbe 2) .

Pour une certaine densité de courant I, à la cathode non activée (courbe 1), nous avons une densité de courant d'échange $I_{o\ cathodique,1}$ et à l'anode nous avons $I_{o\ anodique}$. La tension totale de la cellule sera V_1 + IR (chute ohmique). Cependant, si la cathode est remplacée par l'électrode activée (courbe 2), nous aurons toujours pour la même densité de courant, une valeur de densité de courant d'échange égale à $I_{o\ cathodique,2}$ qui est supérieure à $I_{o,cathodique\ 1}$. La tension totale de la cellule sera V_2. Ainsi, l'accroissement de Io fait décroître la tension de la cellule de ΔV. Donc, en prenant par exemple des valeurs de coûts d'électricité et celles de surtensions énumérées ci-dessus, nous pouvons calculer l'économie qui pourrait être faite lorsque nous remplaçons la première électrode par une électrode activée [34,49]:

Economie = D * t * %n * $ * Q$ (4)

D = débit d'hydrogène ($m^3 h^{-1}$)
t = temps(années)

%n= pourcentage de la réduction de la surtension
$ = coût de l'électricité ($MJ^{-1})
Q$= consommation d'énergie (MJ m^{-3}) de H_2

Prenons donc les valeurs suivantes:

$\%n_{cathodique}$ = (300 mV/125 mV) * 100 = 24%

Débit (D) = 135 m^3 h^{-1} H_2

t (temps) = 1 an

$(électricité) = 0.09$ KW h^{-1} = 0.027 MJ^{-1}

Q$ (coût) = 4.84 MJ m^{-3} H_2

Nous avons donc une économie d'environ $36 000.00 par an avec une variation d'à peine 24% de la surtension pour l'usine expérimentale de 0.6 MW (p.5). Il est à noter que ces valeurs ont été établies pour l'année 1984, sauf pour ce qui est du coût de production de H_2 qui a été extrapolé à partir des données de la référence [34]. Ceci montre bien l'importance d'effectuer des recherches sur de nouvelles électrodes activées pouvant conduire à de meilleures caractéristiques électrocatalytiques.

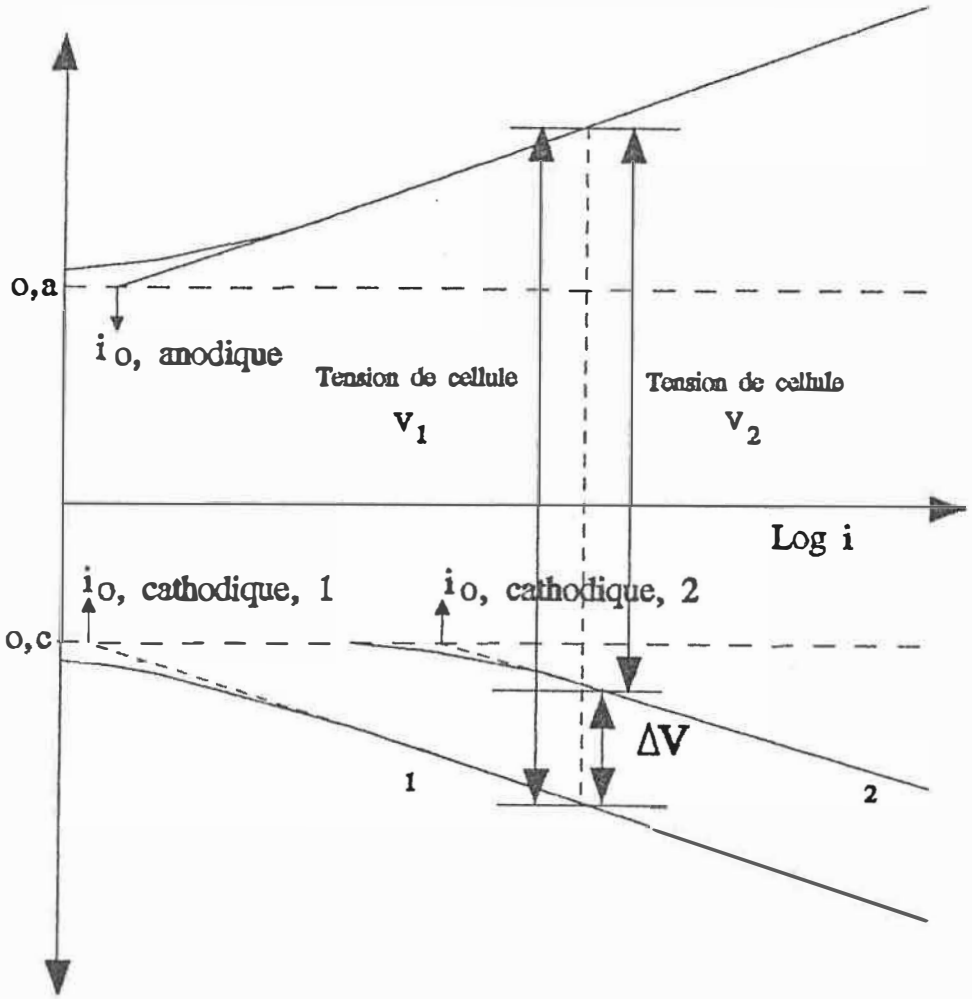


Figure 1: Effet de l'accroissement de Io sur la surtension cathodique et sur la tension de cellule. Les courbes (1) et (2) sont les pentes de Tafel pour la réaction cathodique de deux différentes électrodes dont l'une possède un additif qui augmente son courant d'échange (Io). ΔV est la tension économisée.

1.2.1 Technologie innovatrice

Ces technologies utilisent des concepts bien différents de la première catégorie. Nous avons d'abord la photoélectrolyse de l'eau, qui consiste à la décomposition spontanée de l'eau à partir des électrodes fabriquées à base de semi-conducteurs; son intérêt réside dans l'utilisation de l'énergie solaire. Comparativement aux piles voltaïques qui utilisent des traitements spéciaux, augmentant ainsi leurs coûts de production, la photoélectrolyse de l'eau ne peut être utilisée qu'avec un semi-conducteur et un électrolyte approprié. Ces semi-conducteurs peuvent-être les phthalocyanures [17], le TiO_2 [19] ou composés de d'autres matériaux [16,19,42,53,54,65]. C'est grâce à leurs énergies de bande passante qu'est déterminé le type de semi-conducteur qui doit être utilisé pour la réduction de l'eau, car en contact avec l'électrolyte, le transfert des électrons est modifié par le niveau de Fermi afin qu'une différence de potentiel puisse s'établir entre l'électrolyte et le semi-conducteur. Bien que l'idée de base reste intéressante, le problème majeur provient de la stabilité du système.

Il a aussi été possible, grâce à certain développement, d'associer la thermochimie avec l'électro-chimie pour la production électrochimique de l'hydrogène

[16,50].

A partir de ces alternatives, la recherche dans le domaine des électrocatalyseurs doit avancer pour satisfaire la demande croissante d'hydrogène. Les technologies de production doivent être de plus en plus performantes afin de répondre à cette demande. Il est donc nécessaire, d'une part, d'élaborer et d'exploiter de nouveaux types d'électrodes et d'autre part, de concevoir de nouvelles cellules afin d'améliorer le rendement d'électrolyse. Dans cette perspective, le développement de nouvelles électrodes présente un intérêt certain pour l'amélioration de la production d'hydrogène et l'approfondissement des connaissances sur la technologie d'électrolyse.

1.3 Fabrication d'électrodes et problèmes reliés à celle-ci.

D'après divers travaux [16,18,33,38,45,48,50], le lien entre la cinétique et la thermodynamique suggère certaines possibilités afin d'améliorer le développement de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, il est possible:

- De contrôler la température et/ou la pression.
- D'augmenter la surface de contact des électrodes
- De diminuer la chute ohmique [13,22,50] en minimisant la distance entre l'anode et la cathode.

La plupart des systèmes fonctionnent actuellement à de très hautes températures et pression (120 à 160°C et 30 bars) afin de réduire les surtensions d'électrodes. La haute pression contrôle l'évaporation de l'eau. Certaines recherches effectuées afin d'améliorer ces paramètres sont arrivées rapidement à la limite de leurs possibilités. Effectivement, plusieurs travaux [15,16,21,33] ont montré qu'il y a augmentation de la vitesse de réaction en relation directe avec la température. L'augmentation de la température diminue la valeur de la surtension. Ainsi, pour une cellule unipolaire de 1 KA, utilisant des cathodes en acier non activé et des anodes au nickel, la diminution de la surtension fut évaluée à 4 mV/°C [15]. Des résultats similaires obtenus dans d'autres travaux [57,58] ont corroboré ces chiffres.

Les travaux effectués afin de déterminer la température d'électrolyse, ont démontré qu'elle peut selon la nature des électrodes, peut osciller entre 70°C à 90°C, ou se situer autour de 120 °C, ou encore varier de 120°C à 160°C. Bien que certains systèmes actuels utilisent des températures de 70°C à 90°C avec des pressions élevées, il serait intéressant, à partir de nouveaux matériaux plus performants, de penser à la possibilité de travailler à la température de 70 °C à 80 °C de même qu'à la pression atmosphérique normale, car on pourrait alors envisager d'effectuer l'électrolyse commerciale à grande échelle à de

faibles coûts.

L'influence de la chute ohmique quant à elle, augmente de façon linéaire avec la densité de courant. Des recherches [21,38] ont eu pour but de développer de nouvelles cellules dans lesquelles la résistivité des séparateurs a été réduite, permettant ainsi la diminution de la résistance ionique; ce qui fait croître par le fait même la densité de courant.

Nous comprenons donc qu'il est facile d'optimiser les paramètres mentionnés ci-dessus afin d'obtenir le maximum de production d'hydrogène. En effet, comme décrit précédemment, lorsqu'on change légèrement ou fortement la surface d'un métal à partir d'ajout de certains éléments, la production de l'hydrogène s'en trouve modifiée soit positivement ou négativement. Ces changements sont indépendants des paramètres thermodynamiques. Par exemple, si nous prenons une plaque de nickel, nous déterminons à partir de la thermodynamique les meilleurs paramètres qui sont: la température, la pression, la concentration de l'électrolyte ...

La thermodynamique ne met pas en évidence la relation entre la cinétique des réactions aux électrodes et leur nature. L'idée de nouveaux matériaux catalytiques est apparue vers 1940 avec Raney [52] qui voulant augmenter l'effet du catalyseur au nickel, mit au point un alliage de Ni-Al. Ses recherches étaient alors axées sur l'activation

de l'hydrogénation de certains composés organiques. Son catalyseur fût efficace à un point tel que les résultats aboutirent à plusieurs brevets :

- L'hydrogénation du rosin
- L'hydrogénation de l'indène-coumaron
- La synthèse des hormones sexuelles qui, à l'époque, était un domaine de recherche important.

Comme ce catalyseur était très efficace en chimie, certains chercheurs ont vérifié s'il était possible de l'utiliser pour d'autres processus. Ainsi en 1954, Justi et Scheibe ont utilisé le nickel de Raney pour l'électrolyse de l'eau [12]. Leur étude a mis en évidence le rôle fondamental de la nature du matériau sur les électrolytes liés à la production de H_2 par électrolyse de H_2O.

Depuis cette période, de nombreuses électrodes ont été mises au point afin d'augmenter la production et le rendement de l'hydrogène. Dans cette perspective que l'étude du comportement de nouveaux matériaux fabriqués pour l'électrolyse de l'eau a été effectuée: Huot et Al [41], ont étudié les performances d'alliages amorphes tels que; NiNb, NiAlB et NiMoSiB dans 30% KOH à 70°C. Ces résultats montrent que seul NiNb possède une activité élevée. La valeur de pente de Tafel est de 140 mV/dec et Io = 0.012 mA/cm^2 avec une surtension, pour une densité de courant à 250 A/cm2, égale 449 mV. Kenjo. [29,30,42] a effectué une étude comparative des performances des

électrodes à base de nickel de Raney élaborées par Mund et al. [43]. Il a ainsi démontré que l'électrode fabriquée avec 30% de chrome associé à l'électrode de Raney est plus active que Ti combinée avec l'électrode de Raney. Lain et Pletcher [46], ont fabriqué par électrodéposition, du nickel sur du carbone vitreux dans une solution d'acide acétique à 90% et 10% d'eau afin d'utiliser ces électrodes pour l'hydrogénation des composés organiques. Ananth [47], a utilisé l'étude de la résonnance paramagnétique pour comprendre l'effet catalytique du Ni-Zn-Fe dans 30% KOH. D'après ces résultats, le pH influence la surtension d'hydrogène. Pour un pH de 2.9, une faible surtension d'hydrogène est obtenue. Ceci est attribué à la contribution des bandes de conduction des atomes de nickel et de zinc. Les niveaux électroniques de l'atome de fer n'affectent pas le nickel et le zinc. Pour un pH de 4.38, une faible activité électrocatalytique a été détectée et ce, à cause du recouvrement des niveaux électroniques du fer avec le nickel et le zinc. De Carvalho et d'autres [13,24-29,30-33,35,41,43,44,48,56,85] ont étudié l'effet de plusieurs éléments métalliques combinés au nickel afin de déterminer l'activité électrocatalytique des électrodes correspondantes. D'autres chercheurs [1,3-7,12,43,44,-48,55,63,64,65] ont étudié l'effet de d'autres paramètres sur le comportement des électrodes:

l'effet de l'agitation de l'életrolyte, la formation des

bulles d'hydrogène à la surface de la cathode, l'effet des électrodes poreuses, l'effet du changement de l'électrolyte en milieu acide et enfin l'utilisation des électrodes pour les piles à combustible.

L'utilisation et l'expansion des électrodes dites "activées" sont devenues essentielles pour l'avancement de la technologie du dégagement d'hydrogène en milieu alcalin. L'électrode la plus utilisée est l'électrode de nickel-Raney. Elle est la plus active des élecyrodes fabriquées avec des métaux non-nobles et peut être utilisée anodiquement dans les piles à combustible ou cathodiquement pour la production d'hydrogène. L'effet positif des dopants appelés additifs sur cette électrode, permet de l'activer et d'obtenir différents types d'électrodes selon la nature du dopant, impliquant du même coup, certaines conditions essentielles pour obtenir un bon électrocatalyseur. Ainsi, il est possible de chercher à comprendre les mécanismes électrochimiques qui gouvernent la cinétique de réaction [9,24,33,45,47,69] ou du moins, d'en faire une interprétation.

Toutes les électrodes décrites précédemment, possèdent des caractéristiques intéressantes. Les recherches pour l'amélioration des performances de Ni-Raney semblent cependant limitées par certains paramètres tels que: la concentration du dopant, l'épaisseur de la couche de déposition, la quantité d'aluminium restante dans

l'électrolyte de dépôt et enfin, l'effet de la température de fabrication.

Effectivement, il a été démontré par Justi, que l'activité s'accroît de façon linéaire d'une matrice de nickel pur jusqu'à l'électrode de nickel-Raney contenant le maximum de dopant possible. Mais, cette dernière est instable et est sujette à une dégradation au contact de l'électrolyte d'électrolyse [25]. Justi a aussi montré que l'activité pour une couche d'épaisseur de l'électrode supérieure à 100 μm mais inférieure à 150 μm, augmente fortement, alors qu'elle reste constante pour une épaisseur supérieure à 150 μm. L'explication du phénomène, provient du courant qui ne peut pénétrer au delà de cette distance [12]. Ce phénomène porte le nom d'épaisseur de peau ou de couche. Par la suite, il y a formation de Ni-Al à l'intérieur de l'électrode si l'aluminium n'est pas dissout par la soude caustique. La concentration d'aluminium dans l'alliage diminue l'activité électrocatalytique. Enfin, lorsque la couche déposée sur l'électrode est chauffée à plus de 650 °C, une phase ($NiAl_3$) forme du Ni_2Al_3 + Al; ce qui a pour conséquence de former des composés non voulus entre le nickel et l'aluminium qui affectent également l'activité électrocatalytique. Des travaux analogues [1-60] ont montré effectivement que la nature du dopant et sa concentration jouent un rôle déterminant sur ces caractéristiques électrocatalytiques.

Ces différents résultats montrent l'importance d'un contrôle rigoureux de certains paramètres afin d'obtenir une bonne électrode. Pourtant, suite à ces travaux faits pour améliorer le développement de l'électrode de Raney, il nous est possible de faire quelques remarques. La production électrolytique de H_2 à l'aide de ces électrodes se fait essentiellement en milieu alcalin. La technologie d'électrolyse du procédé en milieu acide est d'ailleurs pratiquement inexistante. Dans ces conditions, est-il possible d'élaborer des électrodes ayant des caractéristiques électrocatalytiques encore plus performantes que celles du nickel-Raney pouvant s'appliquer en milieu acide ?

D'autres résultats [18-50] montrent que le courant d'échange I_o varie effectivement avec la nature des matériaux. Ceci nous permet de jouer sur la nature des matériaux afin de pouvoir fabriquer l'électrode correspondant à l'utilisation du dégagement d'hydrogène. Ce qui nous amène à la possibilité d'utiliser un électrolyte acide, tel que l'acide sulfurique, lors de la réaction de dégagement de l'hydrogène et à élaborer d'autres types d'électrodes activées. D'ailleurs, quelques travaux ont été faits sur le sujet en milieu acide [22,70-75]

1.4 Approche de la recherche

Le phénomène catalytique prend sa définition à partir de la catalyse de contact dite catalyse hétérogène. Ce sont des catalyseurs solides qui facilitent des réactions de gaz ou de liquide. Qu'il s'agisse de métaux, de semi-conducteurs ou d'isolants, la maîtrise de leur "**force catalytique**" passe par l'identification chimique et structurale des centres actifs et des intermédiaires qu'ils forment au contact des réactifs [72].

1.4.1 Type d'électrode

Deux approches peuvent influencer la recherche sur de nouvelles électrodes. La première est chimique et la deuxième est électrochimique. Regardons leurs points communs.

La première qui utilise les principes de base de la catalyse chimique [69], nous montre que la surface joue un rôle plus déterminant que le volume lors de la réaction catalytique. Dans ces conditions, il est préférable de chercher à obtenir un rapport surface/masse élevée, d'où l'utilisation des solides sous forme de poudres (10 à 100

microns). Comme la vitesse de transfert de matière limite la réaction, il faut que les molécules puissent rapidement atteindre le catalyseur pour entrer en réaction. La théorie électronique de la catalyse a bien mis en évidence ces phénomènes en relation avec la notion de sites actifs. L'étude de ces phénomènes permet alors de concevoir de nouveaux matériaux plus actifs afin de pouvoir les appliquer à divers domaines.

En ce qui concerne la deuxième approche, certains travaux ont montré que les caractéristiques électro-catalytiques d'électrodes activées [13-50] sont influencées par; les additifs à base d'ions métalliques. Cette fabrication s'effectue la plupart du temps par fusion des métaux à haute température (cas du nickel de Raney), suivi de plusieurs étapes de purification. Il est également possible de fabriquer des électrodes par électrodéposition. Cependant, cette dernière façon de faire n'est pratiquement pas utilisée. L'électrodéposition sur grille permet d'accroître la surface de contact de l'électrode afin d'augmenter la réaction à l'interface. Effectivement, comme il a été indiqué ci-dessus, une bonne électrode électrocatalytique doit avoir une surface de contact élevée.

1.5 Choix du sujet

La présente recherche a pour but de fabriquer par électrodéposition des matériaux d'électrode à base de nickel et d'hétéropolyacides tel que le dodécasilico-tungstène avec l'aide de la galvanostatique. Nous croyons que l'addition de cet agent au nickel aura pour effet de favoriser la réduction de l'eau en milieu acide à la température ambiante.

Les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes sont déterminées à partir de l'établissement des courbes "courant-potentiel", par impédance A.C et voltamétrie cyclique. L'analyse de ces courbes selon le modèle classique de Tafel, permet de déterminer leurs performances électrocatalytiques grâce à la connaissance des densités de courant d'échange, des pentes de Tafel et des surtensions associées aux réactions étudiées. L'impédance A.C détermine la résistance de transfert de charge et les courbes de voltamétrie cyclique nous montrent la stabilité du système.

Nous utiliserons les techniques microscopiques (Microscope électronique à balayage, spectroscopie Auger,...) pour observer l'évolution de la morphologie et des microstructures des électrodes due à l'apport de

$H_4SiW_{12}O_{40}$ comme additif. Il s'agit notamment de mettre en évidence le rôle de l'additif sur la variation de la cinétique de réaction électrocatalytique de dégagement de H_2 en milieu acide.

Dans un premier temps, l'effet de la concentration d'additif sur le comportement électrocatalytique sera étudié sur des électrodes fabriquées à partir de chlorure de nickel. Cependant, comme il a été montré récemment [64], le changement de l'anion dans le sel de nickel NiX_2 semble entraîner une forme géométrique différente pour le dépôt. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de l'additif pour des électrodes fabriquées à partir de différents sels de type NiX_2 . Ceci nous permettra de déterminer le type d'électrode qui fournira les meilleures propriétés électrocatalytiques et ce, grâce aux différentes corrélations qui existent entre les morphologies et les propriétés électrocatalytiques.

L'objectif principal est de déduire à partir des expériences ces corrélations afin de les appliquer dans le cas de la réduction de l'eau en milieu acide. L'intérêt pratique est d'augmenter la production d'hydrogène à l'aide de certaines électrodes à un moindre coût énergétique.

CHAPITRE 2

PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1 Elaboration et méthodes d'analyses

Dans ce présent chapitre, nous décrirons les procédures expérimentales utilisées, afin de concevoir et d'analyser les électrodes. Nous devons donc pour ce faire, utiliser divers appareils soit pour l'électrodéposition ou soit pour mesurer les caractéristiques électrochimiques. Commençons donc par la fabrication des électrodes.

2.1.1 Appareils

Lors de l'électrodéposition, une source d'alimentation de fabrication Hewlett-Packard modèle 6266B est utilisée. Un multimètre Fluke 8010A (± 1% d'incertitude sur les deux derniers chiffres) a été placé en série de manière à observer le courant et un autre multimètre de même modèle a été utilisé pour mesurer la tension aux bornes de la cellule (figure 2).

Montage galvanostatique

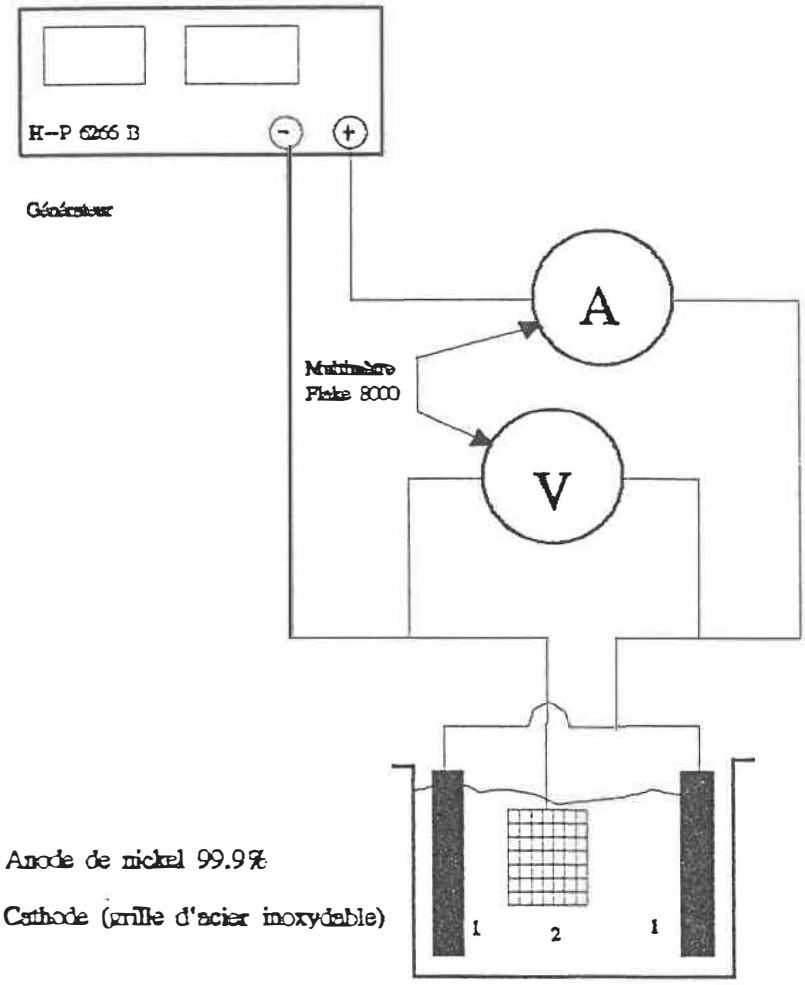


Figure 2 Montage galvanostatique utilisé pour fabriquer les électrodes activées. L'ampèremètre (A) ainsi que le voltmètre (V) permettent de vérifier les paramètres expérimentaux.

2.1.2 Cellule d'électrodéposition

Pour l'électrodéposition de nos échantillons, nous avons fabriqué une cellule de forme rectangulaire en plexiglass. Sur le côté, nous avons fait l'ajout d'une entrée permettant l'installation d'un chauffe-eau (figure 2.1 et 2.2). Ce chauffe-eau a été fabriqué de la manière suivante : nous avons utilisé un fil de chromel-calomel qui a été torsadé puis introduit dans un tube de verre ayant été préalablement chauffé afin de prendre la forme de la cellule. Deux anodes de Nickel (99.9%) ont été utilisées de manière à obtenir une densité de courant plus constante et uniforme. Ces mêmes anodes servent aussi de stabilisateurs de température puisque de par leurs positions, l'absorption de la chaleur acquise à l'intérieur de celle-ci, compense de manière plus graduelle la variation de la température. Un thermomètre est placé à l'une des extrémités de façon à pouvoir observer directement s'il existe une variation de température.

Cellule d'électrodéposition (vue du dessus)

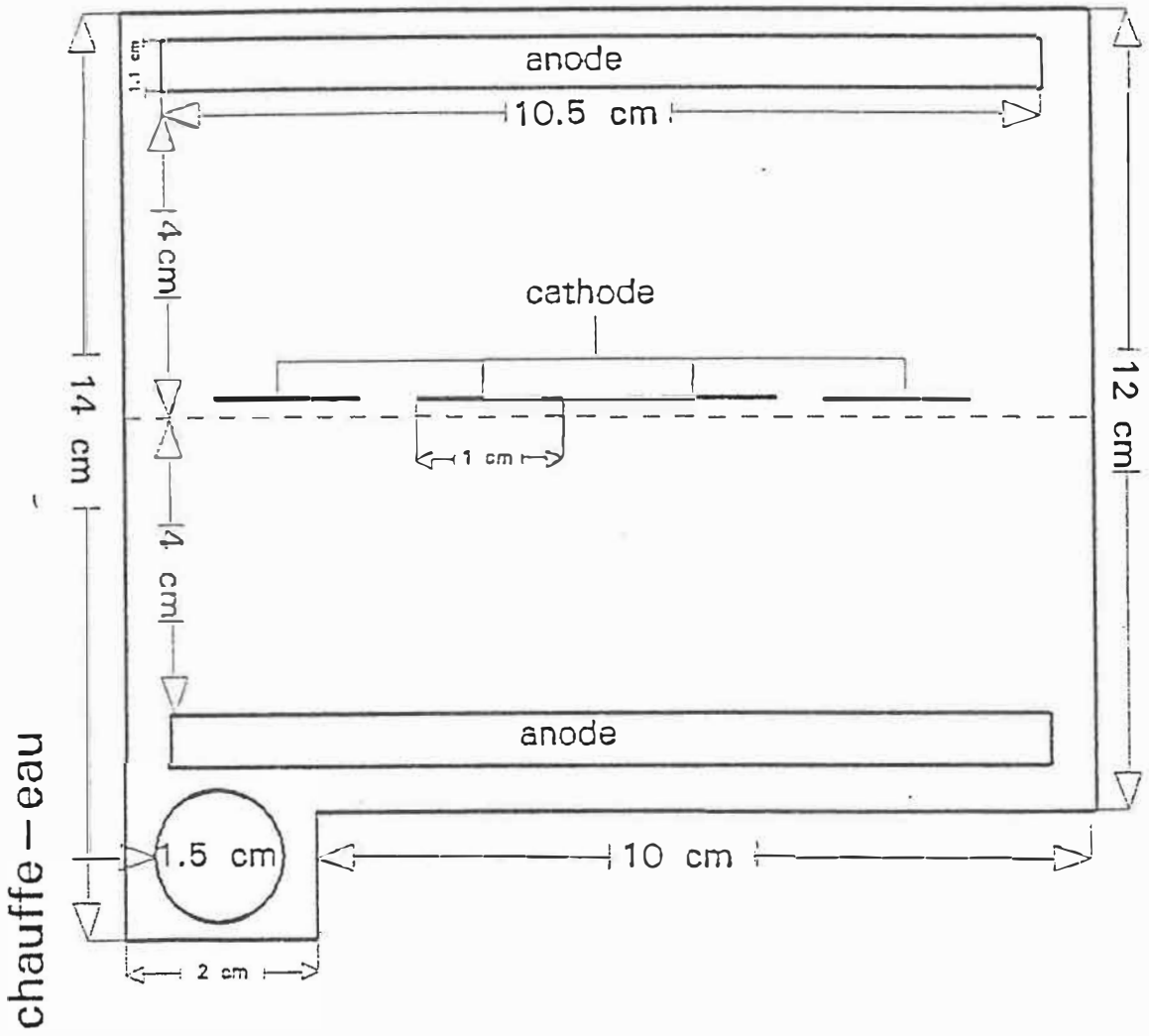


Figure 2.1 Représentation de la cellule d'électrodéposition ayant les dimensions réelles (vue du dessus)

Cellule d'électrodéposition (vue de côté)

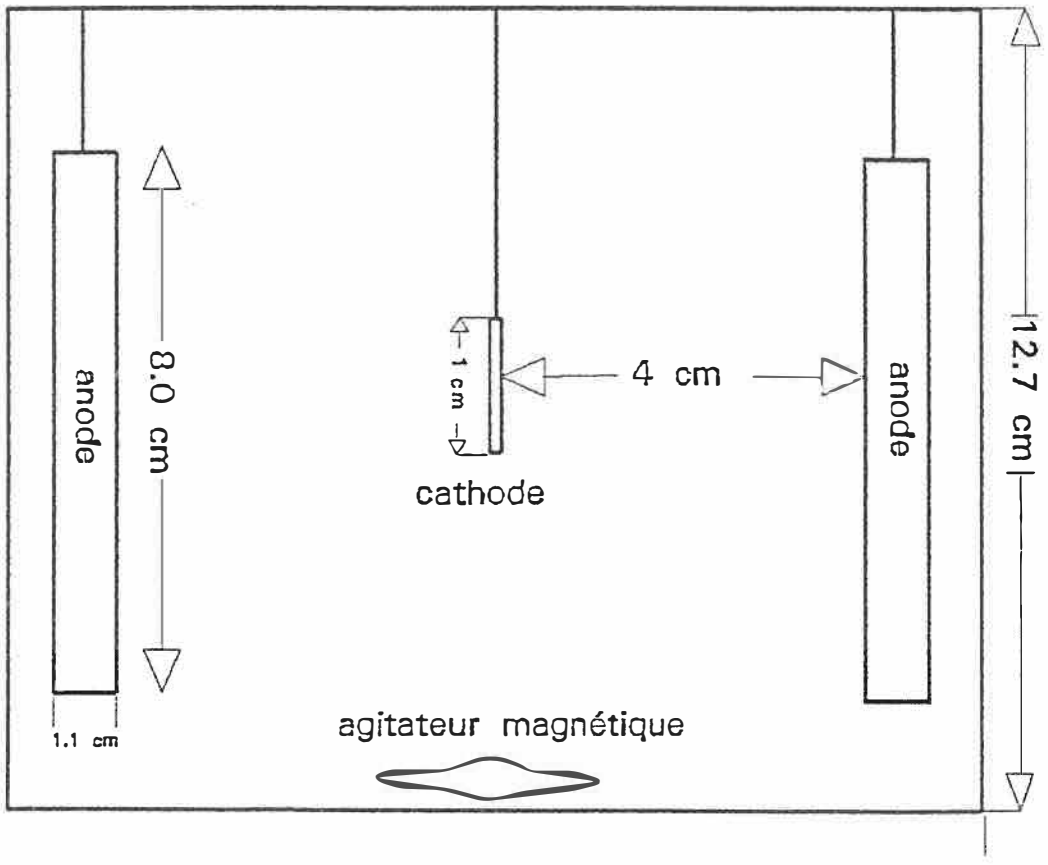


Figure 2.2 Représentation de la cellule d'électrodéposition ayant les dimensions réelles (vue de côté)

2.1.3 Fabrication et traitement des électrodes

La cathode est constituée d'une grille métallique (40 Mesh) en acier inoxydable (Firth Brown Inox Ltd, modèle 316). Sa surface active est de 2 cm^2 permettant une meilleure surface de contact avec l'électrolyte. Lors de chaque électrodéposition, trois échantillons sont placés au centre de la cellule à 4 cm des anodes.

Toutes les électrodes ont été dégraissées à l'acétone puis activées anodiquement pendant 20 minutes à 70 mA/cm^2 dans l'acide sulfurique 2 M à la température ambiante.

Lors de l'électrodéposition, nos échantillons sont placés au centre de la cellule dans l'électrolyte choisi à une température de 70 °C. Il est à noter que d'autres expériences seront faites pour vérifier si la température influence l'électrodéposition. La densité de courant utilisé pour l'électrodéposition est de 70 mA/cm^2 pour un échantillon. Le temps de dépôt, pour la plupart des expériences, sera de 6 heures. Certains tests seront faits afin de vérifier si la variation de la température peut causer un changement sur les caractéristiques électrochimiques.

2.1.4 Electrolyte de base

L'utilisation d'un électrolyte de dépôt peut varier selon le sel choisi. Nous choisissons pour l'électrolyte de base l'une des solutions suivantes:

a) 1M $NiCl_2$

b) 0.1M $NiSO_4$

c) 0.1M $Ni(NO_3)_2$

d) 0.1M $Ni(OOCCH_3)_2$

Le reste de la composition et des changements de concentration de l'électrolyte sont indiqués en détail dans la tableau 1. Les produits sont de qualité analytique sauf le chlorure de nickel et le sulfate de nickel qui sont de qualité technique. Toutes les solutions sont faites à partir d'eau bi-distillée. Les acides utilisés sont de grade analytique.

L'additif comporte des concentrations allant de 0 à 32 grammes par litre de solution. L'additif choisi est l'acide dodécasilicotungstique ($H_4SiW_{12}O_{40}$). Le choix de ce dernier est lié au fait qu'il est reconnu [66,67,76,77,78,79] comme un bon catalyseur pour des

réductions en milieu organique. Le catalyseur devrait augmenter le processus d'adsorption de l'hydrogène, processus qui nous le supposons, sera lié au caractère non saturé des atomes du catalyseur à la surface même du métal.

2.2 Caractérisation microscopique et électrochimique

Dans cette seconde partie, nous traiterons de l'appareillage utilisé, ainsi que des montages conçus lors des expériences, afin d'obtenir les mesures nous permettant de comparer les diverses électrodes.

2.2.1 Microscopie et appareillage

Pour l'analyse microscopique, le microscope électronique à balayage est utilisé de même que la fluorescence spectroscopique (X-R-F). Il permet ainsi, de faire une analyse qualitative et quantitative des échantillons. Les courbes courant-potentiel sont réalisées à partir d'un potentiostat PAR (Model 273) avec l'utilisation de son logiciel " PAR Universal Programmer software (model 342)". Les courbes d'impédance A.C ont été

obtenues à partir du potentiostat jumelé avec un fréquencemètre PAR 5208 (two phases lock-in) et son logiciel d'utilisation " PAR Universal Programmer software (model 278)". Pour la voltamétrie cyclique, nous avons utilisé le même appareillage que pour les courbes potentiodynamiques avec le logiciel d'utilisation " PAR Universal Programmer software (model 270)". L'électrode de référence, pour toutes ces expériences, est une électrode au calomel (SCE) placée dans un capillaire de Luggin dont l'extrémité se trouve à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique due à la solution. La mesure de la chute ohmique a été réalisée et sera discutée ultérieurement. Les contre-électrodes sont en platine ayant chacune une surface de 4 cm^2. L'électrode de travail est faite de nickel électrodéposé en présence de différentes concentrations d'additif, d'une surface de 2 cm^2 (figure 2.4).

2.2.2 Cellule

Pour l'analyse de la réduction de l'eau ainsi que pour les autres techniques électrochimiques, nous utilisons une cellule ayant la capacité de placer deux contre-électrodes, afin de centrer l'électrode de travail au milieu de celles-

ci (figure 2.4). C'est le modèle standard de cellule à un compartiment. Nous plaçons à la base de la cellule une entrée de façon à pouvoir faire barbotter l'électrolyte par un gaz inerte tel que l'azote. Un capillaire halogène sera placé près de l'électrode de travail pour la prise de mesure. L'électrode standard au calomel sera placée dans le capillaire.

2.3 Conduite des mesures de caractérisation des électrodes

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement électrocatalytique des électrodes avec les techniques électrochimiques tels que; la technique potentiodynamique, la voltamétrie cyclique, l'impédance A.C. Nous avons donc utilisé les procédures suivantes afin de mener l'expérience à bien.

Pour l'analyse potentiodynamique, l'impédance A.C ainsi que pour la voltamétrie cyclique, nous avons utilisé nos électrodes électrodéposées, préalablement rincées à l'eau bi-distillée. Les électrodes de platine ont été pré-traitées à l'acide nitrique et chlorhydrique (1:1) à chaud. Nous avons placé, comme mentionné précédemment, notre électrode de travail au centre des deux contre-électrodes dans l'acide sulfurique dont la concentration

pouvait varier selon l'expérience choisie. La réduction de l'eau se fait à la température ambiante. Finalement, nous avons placé un agitateur magnétique afin d'augmenter la diffusion des espèces au voisinage de l'électrode.

Toutes les valeurs acquises lors des expériences décrites dans ce chapitre ont été compilées dans divers tableaux situés dans le chapitre suivant.

TABLEAU 1

Composition des bains

Chlorure de Nickel (1)	pH = 0.5
$NiCl_2$. 6 H_2O	237.7 g/l
HCl	10 ml/l
Dodécylsulphate	0.66 g/l
H_3BO_3	60 g/l
SiO_2.12 WO_3. 2H_2O	(4 à 32 g/l)

Chlorure de Nickel (2)	pH = 3.5
$NiCl_2$. 6 H_2O	23.7 g/l
NH_4Cl	12.3 g/l
NaCl	4.09 g/l
H_3BO_3	60 g/l
SiO_2.12 WO_3. 2H_2O	8 g/l

Sulphate de Nickel (1)	pH = 3.6
$NiSO_4$. 6 H_2O	32.9 g/l
$(NH_4)_2SO_4$	31.3 g/l
Na_2SO_4 . 10 H_2O	9.9 g/l
H_3BO_3	60 g/l
SiO_2.12 WO_3. 2H_2O	8 g/l

Sulphate de Nickel (2)	pH = ---
$NiSO_4$. 6 H_2O	32.9 g/l
H_2SO_4	10 ml/l
Dodécylsulphate	0.66 g/l
H_3BO_3	60 g/l
SiO_2.12 WO_3. 2H_2O	8 g/l

Nitrate de Nickel	pH = 3.3
$Ni(NO_3).6\ H_2O$	36.3 g/l
NH_4NO_3	18.4 g/l
$NaNO_3$	5.95 g/l
H_3BO_3	60 g/l
$SiO_2.12\ WO_3.\ 2H_2O$	8 g/l

Acétate de Nickel	pH = 5.3
$Ni(OOCCH_3)\ .\ 4\ H_2O$	24.9 g/l
CH_3COONH_4	17.7 g/l
$CH_3COONa\ .\ 3\ H_2O$	9.53 g/l
H_3BO_3	60 g/l
$SiO_2.12\ WO_3.\ 2H_2O$	8 g/l

Montage potentiodynamique ou d'impédance A.C

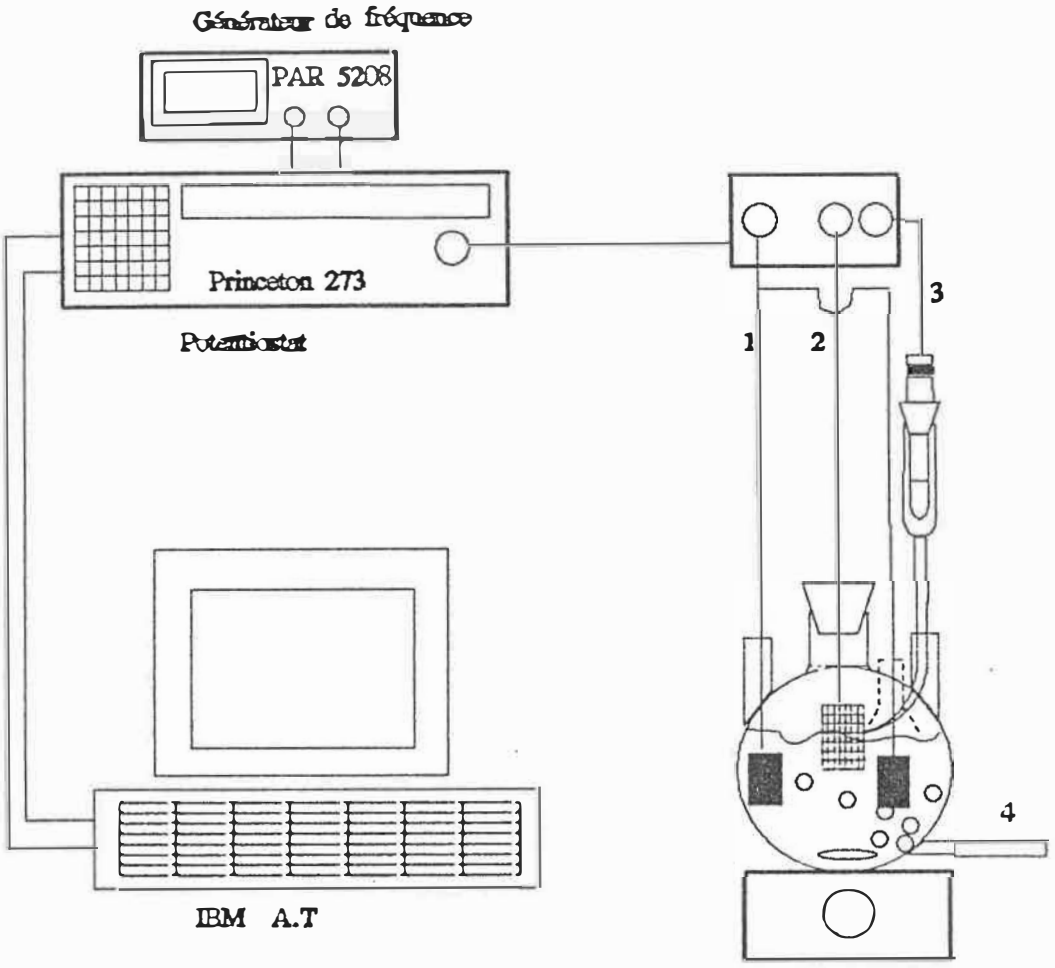


Figure 2.4 Montage effectué pour l'analyse électrochimique lors du dégagement d'hydrogène. Il peut être utilisé pour la voltamétrie cyclique ou pour l'analyse potentiodynamique ou encore pour l'impédance A.C en prenant le générateur de fréquence.

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces résultats portent sur l'étude de l'influence des différents paramètres, sur la morphologie et le comportement électrocatalytique des électrodes. L'effet des paramètres suivants est étudié: la concentration d'additifs, la présence de plomb et d'étain (soudure), la température, le temps de dépôt, la concentration du nickel, l'effet de l'anion, l'utilisation d'un autre hétéro-polyacide, la densité de courant, le champ magnétique, la concentration d'acide sulfurique lors de la réduction de l'eau, le milieu alcalin lors de la réduction de l'eau, la température des électrolytes de réduction.

3.1 Influence des paramètres sur la morphologie de la surface

Cette influence est étudiée par observation des dépôts obtenus au microscope électronique à balayage et par fluorescence spectroscopique (X-R-F).

Les photos placées en annexe A, montrent l'évolution de la morphologie des dépôts de nickel pour différentes conditions d'électrodéposition. Pour toutes les électrodes, deux (2) grossissements ont été choisis de manière à voir un effet global et détaillé. Selon l'expérimentation, le changement morphologique s'observe mieux à un plus fort qu'à un plus faible grossissement et vice et versa. La notation utilisée au cours de cet ouvrage pour les électrodes est décrite en annexe A.

3.1.1 Influence de la concentration d'additif

Pour le nickel seul (page 126), la déposition est uniforme et nous voyons qu'au plus fort grossissement, la morphologie de la surface est sans relief. Les dimensions des grains sont de l'ordre de 1 μm. Lors de l'ajout de $H_4SiW_{12}O_{40}$ (pages 125-130), la morphologie de l'électrode reste semblable suivant les concentrations utilisées. La différence existe seulement au niveau de la dimension des grains. Nous remarquons que pour 4 grammes d'additif ($Ni4SiW_{12}O_{40}$, page 127), la surface est poudreuse et régulière comme sur toutes les autres photos. Le diamètre des grains est de l'ordre de 3 μm. Pour 8 grammes d'additif ($Ni8SiW_{12}O_{40}$, page 128), la surface n'a pas trop varié mais la grosseur des grains a changé: leurs tailles

sont maintenant de 10 μm. Pour 16 et 32 grammes ($Ni16SiW_{12}O_{40}$ et $Ni32SiW_{12}O_{40}$, pages 129 et 130), la surface reste semblable aux autres, c'est à dire avec la même morphologie. La taille des grains est évaluée cette fois-ci à 4 μm.

L'analyse microscopique nous donne les éléments retrouvés dans les électrodes (voir tableau 1.1). Nous pouvons remarquer que le silicium n'est détecté que sur l'électrode ayant 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$. A la surface des autres électrodes, aucun élément autre que le nickel n'a été détecté. La présence de chlore à la surface de l'électrode $Ni8SiW_{12}O_{40}$, provient du bain d'électro-déposition. Cette électrode a dû être mal nettoyée avant l'analyse.

TABLEAU 1.1

Tableau des éléments détectés pour différentes concentrations de $H_4SiW_{12}O_{40}$.

	$Ni4SiW_{12}O_{40}$	$Ni8SiW_{12}O_{40}$	$Ni16SiW_{12}O_{40}$	$Ni32SiW_{12}O_{40}$
Ni	X	X	X	X
Pb	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–
Sb	–	X	–	–
W	–	–	–	–
Cl	–	X	–	–
S	–	–	–	–

3.1.2 Influence de la présence de plomb et d'étain (soudure)

Cette étude s'est avérée nécessaire à la suite de l'observation suivante: lors des premiers tests d'électrodéposition, la soudure au plomb et étain trempait dans l'électrolyte. Puisque l'analyse microscopique révélait la présence de plomb et d'étain de même qu'une morphologie intéressante, nous avons reconduit les expériences en introduisant une quantité de soudure connue. Pour une masse de 1.8662 gramme de soudure introduite anodiquement dans l'électrolyte d'électrodéposition, 0.2604 gramme s'est dissout.

Les photos suivantes (pages 131-135), montrent l'effet du plomb et de l'étain (soudure), en présence de nickel et du dodécasilicotungstène. La codéposition de l'alliage Sn-Pb modifie de façon considérable la morphologie de surface du nickel. Nous constatons qu'à toutes les concentrations de nickel et de dodécasilicotungstène , la morphologie de l'électrode est identique. La taille des grains à la surface de l'électrode est cependant plus difficile à évaluer dans ce cas puisque les électrodes sont excessivement poreuses. Nous pouvons remarquer que pour une concentration de 8 g/l ($Ni8PbSnSiW_{12}O_{40}$, page 133), la morphologie est différente de celle observée sur les autres électrodes.

Les éléments déposés à la surface de l'électrode détectés à l'aide de la fluorescence des rayons-x, sont indiqués dans le tableau 2.

Nous observons que pour toutes les concentrations d'additif, il y a présence des éléments voulus soient le silicium et le tungstène. Nous verrons ultérieurement , si les observations sont corrélées aux caractéristiques des courbes potentiodynamiques.

TABLEAU 2

Tableau des éléments détectés pour différentes concentrations de $H_4SiW_{12}O_{40}$ en présence de Pb-Sn.

	4 g/l	8 g/l	16 g/l	32 g/l
Ni	X	X	X	X
Pb	X	X	X	X
Sn	X	X	X	X
Si	X	X	X	X
W	X	X	X	X

3.1.3 Influence de la température d'électrodéposition

Les photos suivantes (pages 136-140) montrent l'effet de la température sur la morphologie. L'effet de la variation de la température nous permet de déterminer s'il

y a toujours présence de notre additif à la surface de notre électrode. Les photos montrent que la morphologie évolue de façon régulière de 50 °C à 90 °C. Il nous est possible de vérifier si cet effet peut être relié aux caractéristiques électrochimiques (voir chapitre suivant).

TABLEAU 3

Tableau de l'effet de la température pour $Ni_8SiW_{12}O_{40}$

	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Ni	X	X	X	X	X
Si	X	X	X	–	–
W	–	–	–	–	–
Cl	–	–	–	–	–
S	–	–	–	–	–

Nous voyons qu'il y a absence de tungstène pour tous les échantillons et que le silicium y est présent jusqu'à la température de 70 °C pour, par la suite, ne plus être détectable par le microscope électronique à balayage.

3.2 INFLUENCE DE L'ANION

Comme il est possible de constater sur les photos

(pages 141-146), la morphologie du dépôt change avec la nature de l'anion. Il est à remarquer qu'il existe une différence importante entre la morphologie des électrodes obtenue avant, et celle obtenue après l'ajout de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Nous voyons que dans le tableau 4, il y a deux (2) sortes de bain d'électrolyte pour le sulfate et le chlorure. Si on se réfère au tableau 1 de la page 36-37, nous avons les électrolytes utilisés pour l'électrodéposition. Pour le sulfate (1), nous avons utilisé l'acide sulfurique et dans le sulfate (2), nous avons pris des sels de sulfate. L'analyse microscopique nous révèle les caractéristiques suivantes (tableau 4):

TABLEAU 4

Effet de l'anion pour une même concentration d'additif.

Anions	Ni	Cl	Si	W	Co	Fe	Sn
Acétate	X	X	–	–	–	–	–
Acétate + 8g	X	X	X	X	–	–	–
Clorure (2)	X	X	–	–	–	–	–
Clorure (2)+ 8g	X	X	X	X	–	–	–
Nitrate	–	–	–	–	–	–	–
Sulfate (1)	X	X	–	–	–	X	X
Sulfate (2)	X	–	–	–	–	–	–
Sulfate (2) + 8g	X	–	X	X	X	–	–

Il est intéressant de remarquer que pour chaque électrode, il y a apparition de silicium et de tungstène sauf pour le nitrate où l'on constate qu'il n'y a aucun des éléments présents. La cause de cette absence d'élément est qu'il n'y a eu aucun dépôt lors de l'électrodéposition. La non-reproductibilité de l'expérience ne nous permet pas de conclure quelque chose, car dans un cas, il y avait un précipité qui empêchait le dépôt de se former. Dans les autres cas, il n'y avait aucun dépôt et aucune présence de précipité. Pour l'électrode ayant été électrodéposée avec l'électrolyte contenant le SO_4 (1), nous remarquons que sur la page 145, il n'y a eu aucun dépôt de formé d'où la présence de plomb et d'étain et de fer.

3.2.1 Influence d'un autre hétéropolyacide ($H_3PW_{12}O_{40}$), de la densité de courant d'électrodéposition et de l'influence du champ magnétique

Les photos (pages 147-152) montrent la variation de la morphologie liée à ces paramètres. Nous voyons que la variation n'est pas significative. Le tableau 5, montre l'effet de variables telles que le champ magnétique, la densité de courant et le changement de l'hétéropolyacide dans l'électrolyte de déposition.

En particulier aucun changement de morphologie n'est observé lorsqu'on ajoute un autre hétéropolyacide tel que

$Ni8PW_{12}O_{40}$. Nous voyons que sa surface est semblable au Ni8SiW12040 (page 127). L'étude des caractéristiques électrochimiques nous permettra de déterminer l'effet de cet hétéropolyacide.

Lorsque nous doublons la densité de courant d'électrodéposition (page 152), nous voyons qu'il y a augmentation de la quantité de matière électrodéposée. La morphologie des cristaux est régulière. De même, lorsque nous diminuons la densité de courant, il y a moins de matière électrodéposée et la morphologie est encore régulière (page 151)

Nous avons ajouté un aimant afin d'avoir un contrôle sur le champ magnétique. Notre échantillon a été soumis à deux (2) intensités. Le premier est numéroté (1) et correspond au champ magnétique le plus faible d'une valeur de 2720 Gauss et l'autre à une valeur de 7250 Gauss et est numéroté (2). Les photos (pages 148-149) nous montrent que la morphologie ne diffère pas des autres échantillons contenant 8 grammes de $H_4SiW_{12}O_{40}$ (page 128). Il est à remarquer que le champ magnétique qui a été imposé est indépendant du circuit figure 3.

TABLEAU 5

Variation de certains paramètres pour 8 grammes de $H_4SiW_{12}O_{40}$

	$J = 2J_o$	Champ magnetique B (1)	$H_3PW_{12}O_{40}$
Ni	X	X	X
Si	–	X	–
W	–	–	–
Cl	X	X	–
S	–	–	–

Jo = 35 mA/cm2 (paramètre expérimentale d'électrodéposition)
B(1) = 2720 Gauss

Nous pouvons comparer les électrodes de ce tableau avec les précédentes. Nous constatons alors que la morphologie ne s'est pas modifiée visiblement.

Cellule d'électrodéposition avec champ magnétique

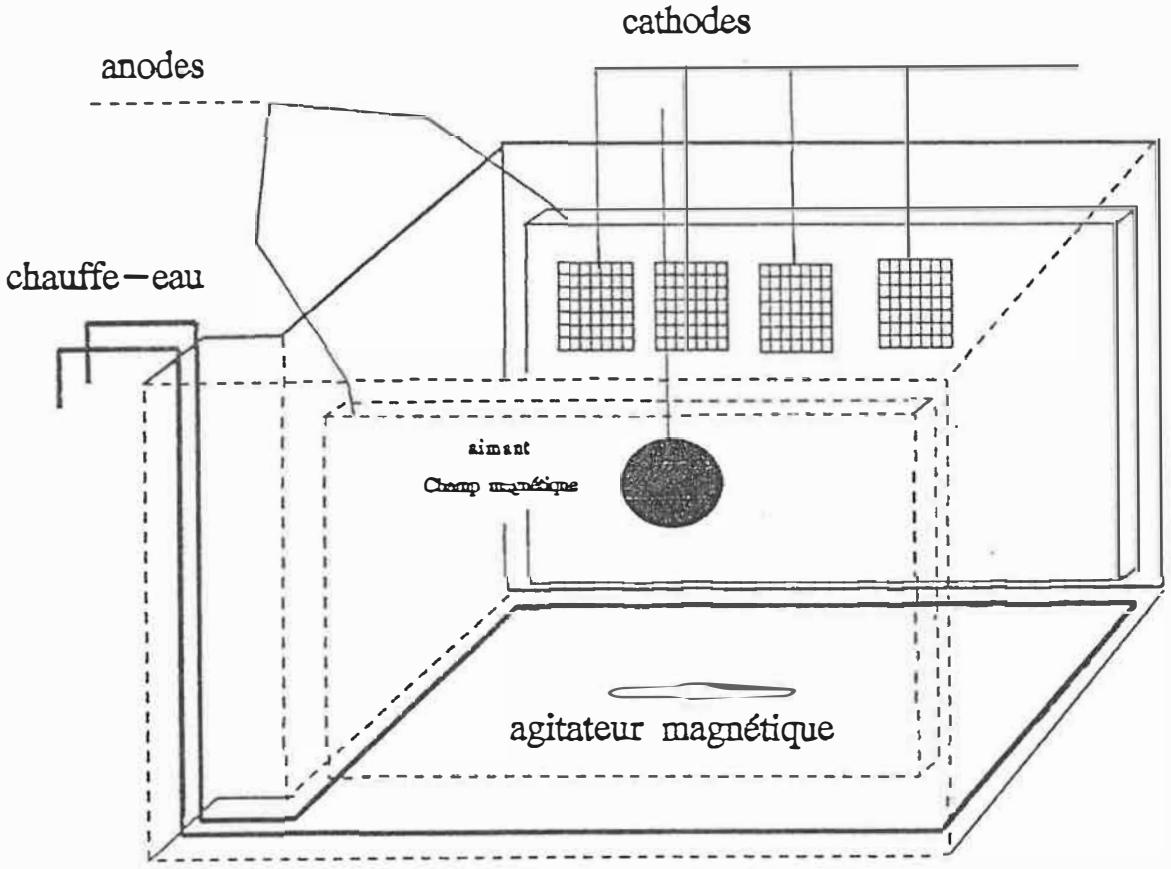


Figure 3.0 Cellule d'électrodéposition ayant un aimant situé proche de l'électrode afin d'observer un changement morphologique dû à la présence d'un champ magnétique

3.3 Etude des caractéristiques électrocatalytiques

Dans les prochains paragraphes, nous étudierons l'effet des éléments détectés pour chaque type d'électrodes reliées à leurs caractéristiques électro-catalytiques. Observons d'abord les résultats obtenus lors de la réduction de l'eau en milieu acide à partir des caractéristiques potentiodynamiques.

3.3.1 Courbes potentiodynamiques

Comme il fut discuté au chapitre 2, lors de l'expérimentation, nous utilisons un capillaire de Luggin, l'électrolyte étant de l'acide sulfurique 1 M. Afin d'éliminer l'oxygène de la solution, nous avons fait barboter de l'azote dans l'électrolyte. La figure 3.1, montre une courbe potentiodynamique type, c'est à dire une courbe obtenue lors d'une variation de la densité de courant en fonction d'un potentiel (Ic,V) appliqué à une électrode de nickel dans H_2SO_4 1M. Cette courbe est très reproductible figure 3.2, et des courbes analogues sont obtenues avec l'ensemble des différentes électrodes obtenues ci-dessus. On observe bien une région étendue

dans un large domaine de potentiel où log i en fonction de V est linéaire. Donc la relation classique de Tafel peut être utilisée [60]:

$$\eta = b \log \frac{(i_o)}{(i_c)} \qquad [5]$$

où

η = surtension (mV)
b = pente de Tafel (mV/dec)
i_o = densité de courant d'échange (mA/cm^2)
i_c = densité de courant cathodique utilisée par la cellule(mA/cm^2)

Les pentes sont déterminées par régression linéaire. Les valeurs de ces pentes permettent de déterminer la densité de courant d'échange ainsi que la surtension. La base des calculs sera montrée dans le chapitre suivant.

Certains tests préliminaires ont été effectués afin de mieux cerner l'effet de certaines conditions pouvant faire varier nos résultats. Ces conditions sont l'agitation, la reproductibilité des mesures et la chute ohmique due à l'électrolyte. Dans le dernier cas, le potentiostat règle lui-même la valeur de la chute ohmique. La valeur de la chute ohmique ne perturbe donc aucunement nos résultats. Après quelques tests, nous avons trouvé que la valeur de la chute ohmique est de 45 mV, ce qui est négligeable. En ce

qui concerne l'effet de l'agitation, nous avons fait tracer deux (2) courbes figure 3.3, l'une avec agitation et l'autre, sans agitation. Nous voyons que la pente de Tafel ne subit pratiquement aucune variation.

Finalement, nous avons pris un échantillon et nous lui avons imposé trois (3) balayages consécutifs de manière à vérifier si nos prises de mesure concordent. Là aussi, il n'y a aucune modification significative. Ces pré-tests nous permettent d'éliminer le doute quant à la variation des résultats due aux conditions mentionnées ci-dessus.

Les tableaux suivants donnent les caractéristiques électrocatalytiques liées à la réaction de réduction de l'eau en milieu acide (H_2SO_4 1M). L'utilisation de l'équation 5 permet évidemment de déterminer le courant d'échange à partir des pentes de Tafel pour chaque série d'analyse.

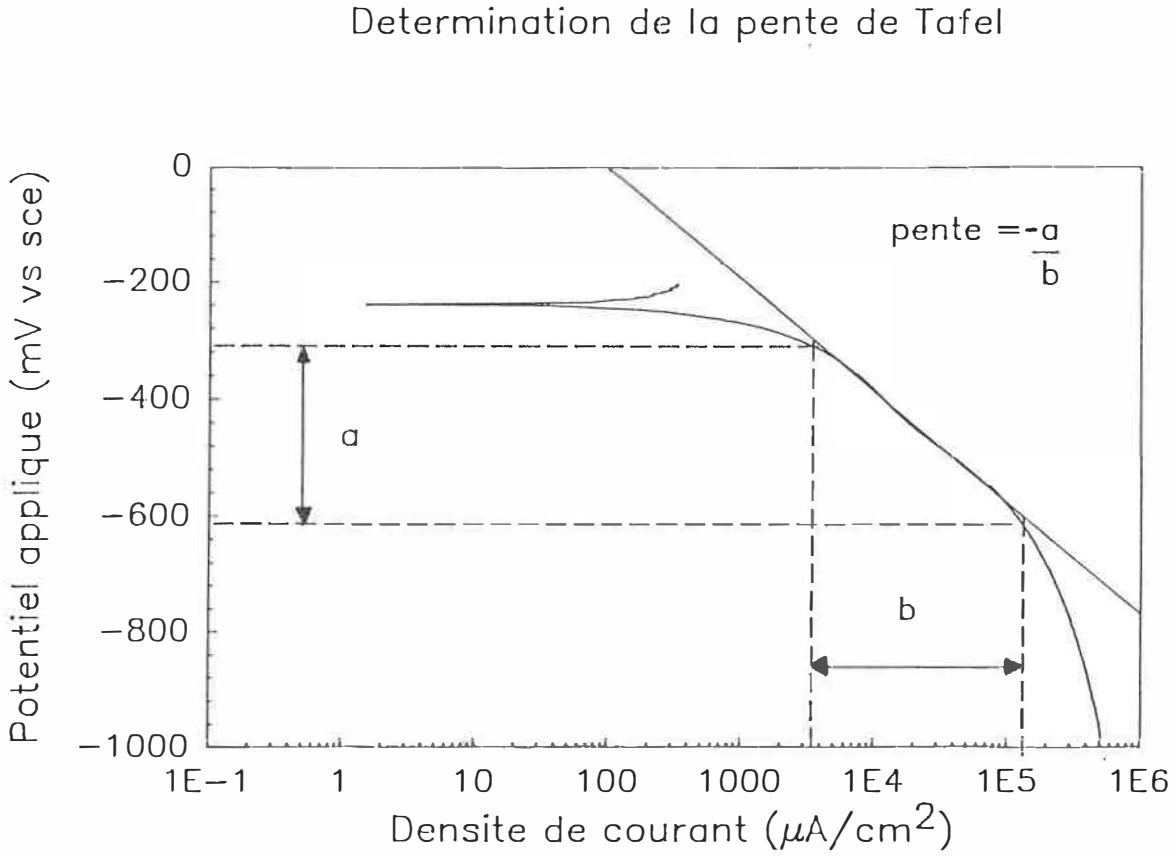


Figure 3.1 Courbe standard obtenue lors d'une polarisation cathodique d'une electrode.

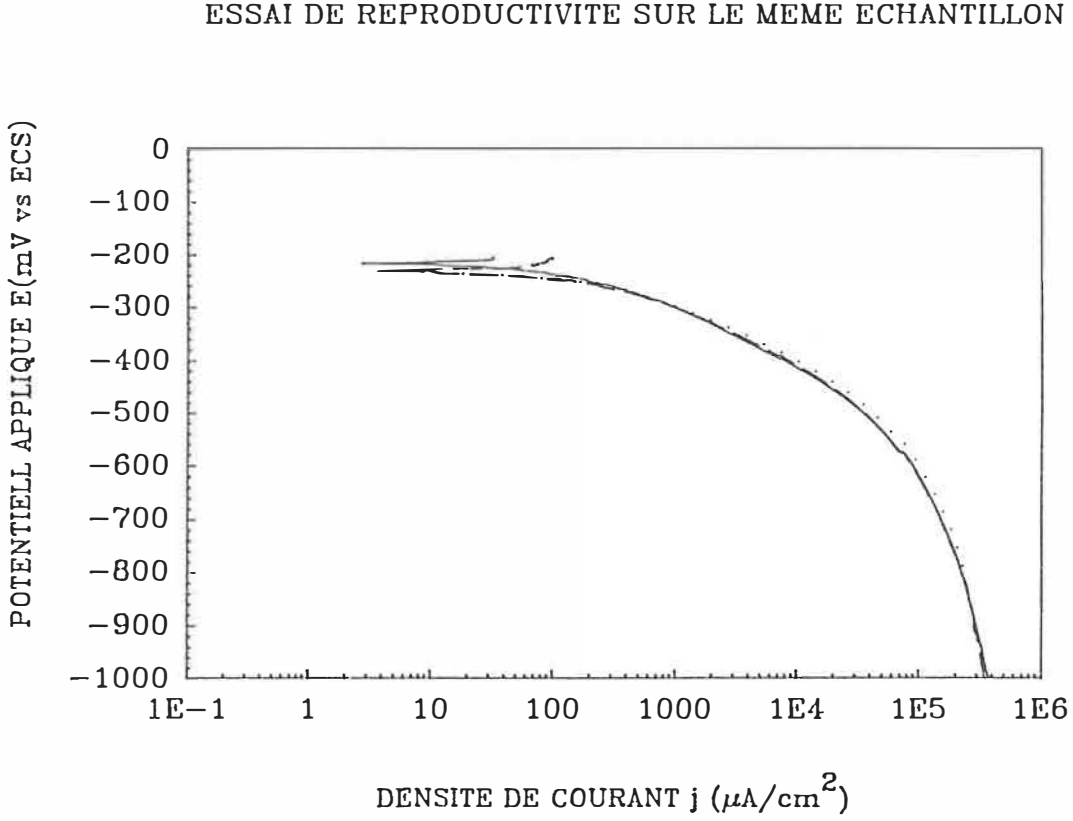


Figure 3.2 Plusieurs balayages ont été effectués sur la même électrode. On constate qu'il n'y a pas de modification significative de la courbe.

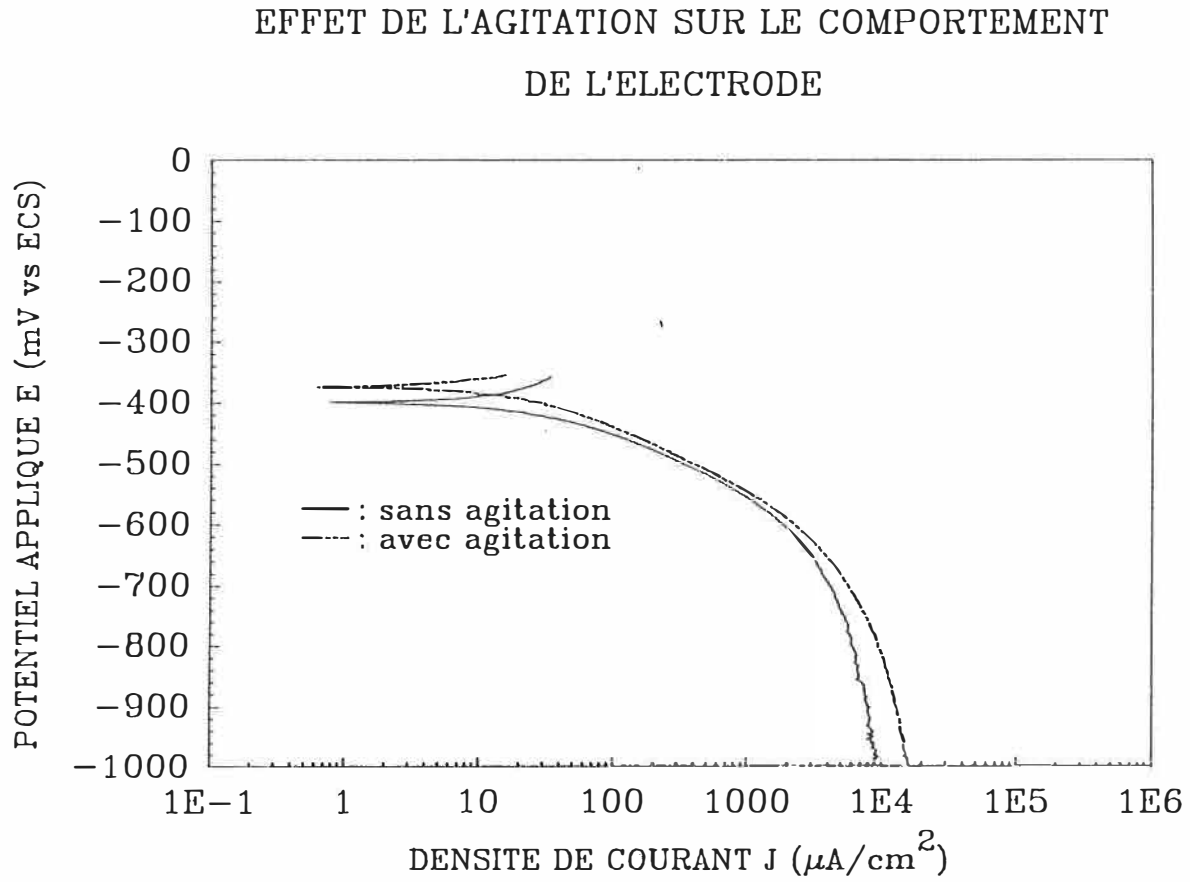


Figure 3.3 Nous pouvons observer que l'agitation ne cause aucune modification du régime de Tafel. Par contre, le courant dans la region de diffusion augmente. Ceci est due aux phénomènes de transport de H_3O^+ a l'interface de l'électrode.

Les données indiquées dans le tableau 6 correspondent à celles des électrodes dont la morphologie est indiquée à partir de la première série de photos (pages 125-130). Pour chaque électrode, au moins 5 essais ont été effectués, ceux-ci nous permettant de vérifier la reproductibilité des résultats de l'électrode. Toutes les électrodes fabriquées avec des différentes concentrations de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ ont été, pour le premier groupe d'analyse, caractérisées dans (H_2SO_4 1M).

TABLEAU 6

Tableau des données électrochimiques tirées de la première série d'électrode (pages 125-130)

Additif $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$	pente (mV/décade)	Densité de courant d'échange J_o (mA/cm²)
Ni (seul)	154	0.27
$Ni8SiW_{12}O_{40}$	183	2.64
$Ni16SiW_{12}O_{40}$	142	0.59
$Ni32SiW_{12}O_{40}$	115	0.26

Nous remarquons qu'à 8 g/l d'additif, nous obtenons des valeurs de pente et de courant d'échange très différents par rapport aux autres concentrations. En particulier, le courant d'échange est très élevé et la

surtension à 1000 A/m^2 est très faible. Le tableau 7 donne les caractéristiques des électrodes électrodéposées avec Sn et Pb (pages 131-135).

TABLEAU 7

Tableau des données électrochimiques tirées des électrodes (pages 131-135) contenant du plomb et de l'étain.

Additif	pente (mV / décade)	Densité de courant d'échange J_o (mA/cm^2)
NiPbSn	133	0.12
$Ni4PbSnSiW_{12}O_{40}$	173	0.78
$Ni8PbSnSiW_{12}O_{40}$	191	1.31
$Ni16PbSnSiW_{12}O_{40}$	156	0.71
$Ni32PbSnSiW_{12}O_{40}$	120	0.28

Les résultats des tableaux 6 et 7 indiquent bien que la densité de courant d'échange est plus élevée pour 8 g/l. Ceci montre qu'à cette concentration, nous avons un maximum d'activité relié à la vitesse de dégagement d'hydrogène (Jo).

L'étude de l'influence de la nature de l'anion utilisé lors de l'électrodéposition est indiquée dans le tableau 8.

TABLEAU 8

Caractéristiques électrocatalytiques de l'anion utilisé dans l'électrolyte lors de l'électrodéposition

Additif $SiW_{12}O_{40}^{-4}$	pente (mV/décade)	Densité de courant d'échange J_o (mA/cm²)
Acétate	-134	1.7
Acétate + 8g	-133	6.0
Clorure	-113	1.8
Clorure + 8g	-131	6.0
Sulphate (2)	-162	2.4
Sulphate (2) + 8g	-226	6.8
Plaque de Nickel	-120	1.7
plaque + 8g	-118	2.6

Nous voyons que les densités de courants d'échange sont plus élevées que celles obtenues dans les tableaux 6 et 7 et que la valeur la plus performante est l'électrode ayant été électrodéposée dans le bain contenant des sulfates (2).

Il reste donc a faire l'analyse de l'effet du champ magnétique, l'effet de la densité de courant et l'effet d'un autre hétéropolyanion tel que l'ion dodécaphosphotungstate. Les données sont classées dans le tableau 9 suivant;

TABLEAU 9

Valeurs obtenues lors de la réduction de l'eau en milieu acide pour le dégagement d'hydrogène.

effet choisi	pente (mV/décade)	densité de courant d'échange J_o (mA/cm²)
champ magnétique (1)*	-130	0.4
champ magnétique (2)**	-166	0.3
$Ni_8PW_{12}O_{40}$	-149	1.2
J = Jo * 2	-121	0.1
J = Jo / 2	-310	0.3

* Le champ magnétique correspondant à cette expérience est de 2720 Gauss
** Le champ magnétique correspondant à cette expérience est de 7250 Gauss

Ces résultats montrent que le courant d'échange est plus élevé pour le $Ni_8PW_{12}O_{40}$. Par contre, nous voyons que pour les champs magnétiques, les densités de courant d'échange restent pratiquement les mêmes et que leurs valeurs de pente présentent une différence de 30 mV/dec. Pour une variation de la densité de courant d'électrodéposition de J=2Jo et J=Jo/2, nous voyons une variation de la densité de courant d'échange et un changement très significatif de la pente d'environ 190 mV/dec.

Puisque nous avons étudié les divers paramètres afin d'obtenir une électrode ayant les meilleures

caractéristiques électrochimiques, il serait intéressant cette fois-ci d'observer les données obtenues au cours duquel la concentration de l'électrolyte (H_2SO_4) d'électrolyse a été changée. Le tableau 10 montre les résultats obtenus. La densité de courant d'échange atteint un maximum pour une valeur d'acide sulfurique de 2 M puis décroît de façon régulière lorsque la concentration en H_2SO_4 diminue.

L'effet de la température d'électrolyte pour la réduction de l'hydrogène quant à lui, engendre une augmentation de la densité de courant d'échange dans le milieu alcalin sauf pour le milieu acide où sa valeur reste sensiblement égale à la température ambiante pour une concentration de 1 M H_2SO_4. La pente de Tafel croît dans les deux cas.

TABLEAU 10

Etude des caractéristiques électrocatalytiques obtenues lors du changement d'électrolyte pour le dégagement d'hydrogène.

Composition d'électrolyte	pente (mV/décade)	Densité de courant d'échange J_o (mA/cm²)
H_2SO_4 2M	-148	5.8
H_2SO_4 1M	-180	3.7
H_2SO_4 0.1M	-207	1.7
H_2SO_4 0.01M	-200	0.5
H_2SO_4 0.001M	-318	0.2
H_2SO_4 1M (70 °C)	-223	4.6
KOH 30% (25 °C)	-118	0.5
KOH 30% (70 °C)	-163	2.6
KOH 30% (80 °C)	-230	8.7

3.3.2 Analyse par impédance A.C

Les techniques d'impédance A.C permettent de mettre en évidence certains paramètres liés aux processus électrochimiques d'interface que les autres techniques utilisées précédemment ne permettent d'accéder [78,79]; en particulier, le comportement électrique lié au transfert de charge déterminé à partir des courbes de Nyquist. Un rappel théorique sur la détermination de différents paramètres à partir d'une courbe est indiquée en annexe D.

TABLEAU 11

Caractéristiques électrochimiques déterminées à partir des techniques d'impédance A.C

Echantillon	potentiel E (mV)	résistance de polarisation R_p (Ohm/cm²)
Ni	-400	25.84
	-500	4.38
	-600	1.41
$NiSSiW_{12}O_{40}$	-400	2.98
	-500	0.87
	-600	0.39

Il est à noter que le potentiel de mesure a été choisi dans le domaine correspondant à celui de Tafel, c'est-à-dire dans le domaine du dégagement d'hydrogène. Nous voyons que pour l'électrode ayant l'additif, une faible résistance est détectée et elle décroît lorsque le potentiel se déplace vers les valeurs négatives. L'électrode de nickel présente le même comportement pour les mêmes potentiels appliqués, c'est à dire que Rp diminue avec le potentiel.

Finalement, nous avons voulu vérifier l'effet de deux (2) autres paramètres nous permettant de sélectionner la meilleure électrode. Nous avons donc observé l'effet du temps d'électrodéposition et l'effet de la température

(photos pages 136-140). Pour le temps de déposition figure 3.4, nous voyons que nous avons un décalage de la courbe à un maximum de 6 heures d'électrodéposition. La figure 3.5, nous montre que pour un temps de 7 et 8 heures la pente des courbes décroît. Voici pourquoi nous avons utilisé un temps d'électrodéposition de 6 heures pour la pluspart de nos électrodes.

L'effet de la température d'électrodéposition sera discuté en détail dans le chapitre suivant. Maintenant, nous allons observer le dernier tableau qui regroupe toutes les données qui furent compilées dans les tableaux précédents avec, cette fois-ci, leurs valeurs de surtension correspondantes.

TABLEAU 12

Tableau regroupant les valeurs de surtension pour toutes les électrodes étudiées.

électrode	surtension (mV) à 100 mA/cm^2
Ni	-332
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$	-227
$Ni_{16}SiW_{12}O_{40}$	-253
$Ni_{32}SiW_{12}O_{40}$	-234

TABLEAU 12 (suite)

Tableau regroupant les valeurs de surtension pour toutes les électrodes étudiées.

électrode	surtension (mV) à 100 mA/cm²
avec plomb + étain	
NiPbSn	-329
$Ni_4PbSnSiW_{12}O_{40}$	-303
$Ni_8PbSnSiW_{12}O_{40}$	-297
$Ni_{16}PbSnSiW_{12}O_{40}$	-265
$Ni_{32}PbSnSiW_{12}O_{40}$	-244
effet de l'anion	
$NiCl_2$ (1)	-197
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (1)	-160
$NiSO_4$ (2)	-263
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (2)	-264
$Ni(CH_3COO)_2$	-238
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$	-163
champ magnétique	
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (1)	-313
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$ (2)	-411
autre hétéropolyacide	
$Ni_8PW_{12}O_{40}$	-284
Autres électrolytes	
KOH 30% (25°C)	-527
KOH 30% (70°C)	-259
KOH 30% (80°C)	-244
H_2SO_4 1M (70°C)	-297

TABLEAU 12 (suite)

Tableau regroupant les valeurs de surtension pour toutes les électrodes étudiées.

électrode	surtension (mV) à 100 mA/cm²
Concentration d'électrolyte (Ni seul)	
H_2SO_4 2M	-293
H_2SO_4 1M	-310
H_2SO_4 0.1M	-430
H_2SO_4 0.01M	-592
H_2SO_4 0.001M	-700
Concentration d'électrolyte ($Ni8SiW_{12}O_{40}^{-4}$)	
H_2SO_4 2M	-183
H_2SO_4 1M	-256
H_2SO_4 0.1M	-365
H_2SO_4 0.01M	-456
H_2SO_4 0.001M	-854

Nous voyons que pour le premier groupe, la meilleure surtension est pour [$Ni8SiW_{12}O_{40}$] . Pour le deuxième groupe, celui avec le plomb et l'étain, nous avons une surtension qui est minimale à $Ni8PbSnSiW_{12}O_{40}$. Entre ces deux groupes, l'électrode ayant la meilleure performance est $Ni8SiW_{12}O_{40}$. L'effet de l'anion joue un rôle important puisque la valeur de la surtension diminue de façon considérable. L'électrode la plus performante est $Ni8SiW_{12}O_{40}$ (1). Par contre, la surtension augmente avec

le champ magnétique. En d'autres termes, les performances électrocatalytiques diminuent lorsque le champ magnétique augmente. En milieu alcalin, la surtension diminue lorsque la température augmente. Pour le milieu acide, la surtension augmente avec la température. Le changement de la concentration de l'acide sulfurique pour l'électrolyse de l'eau, montre que la surtension augmente lorsque la concentration diminue.

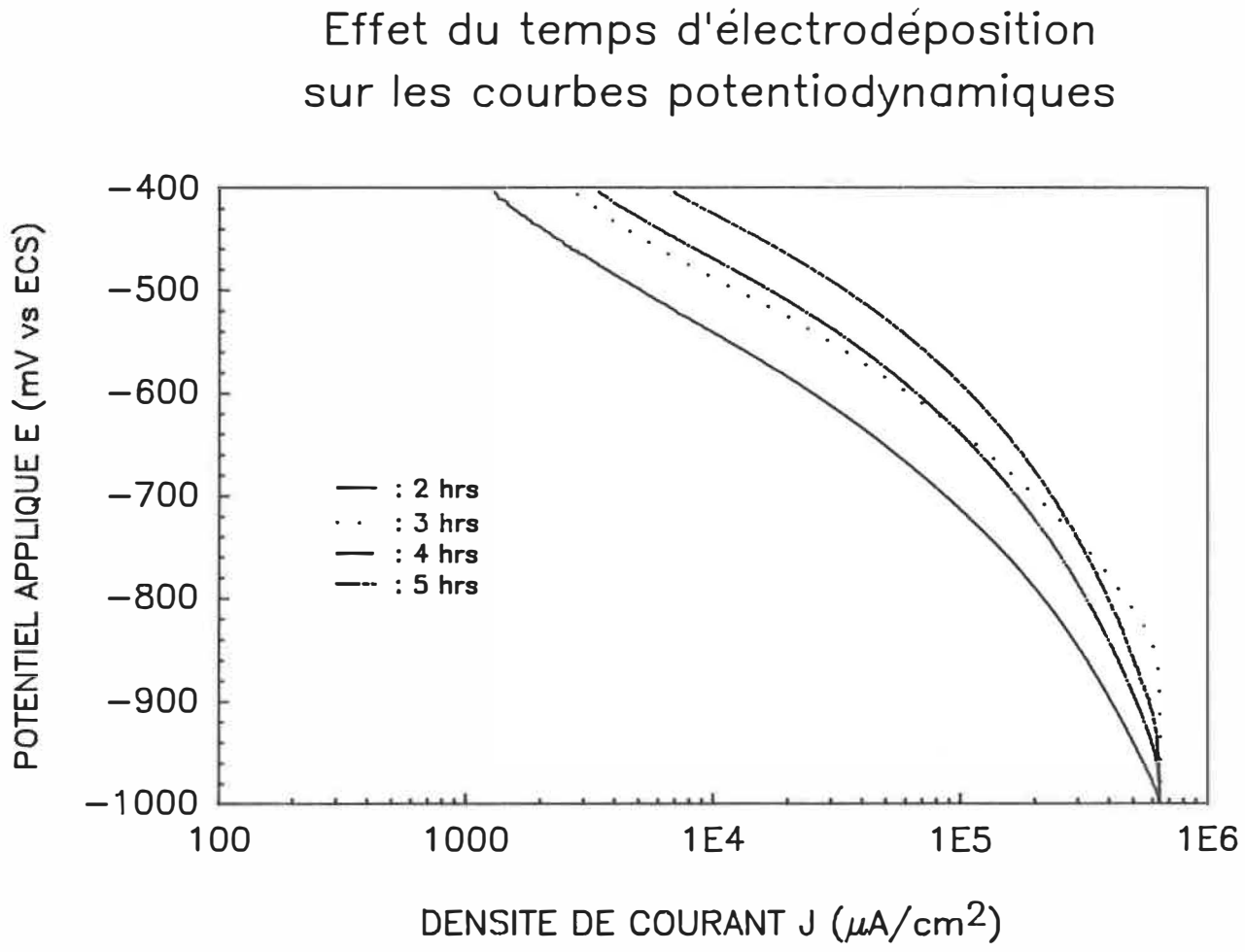


Figure 3.4 Etude de l'effet du temps d'électrodéposition sur les caractéristiques électrocatalytiques de dégagement d'hydrogène

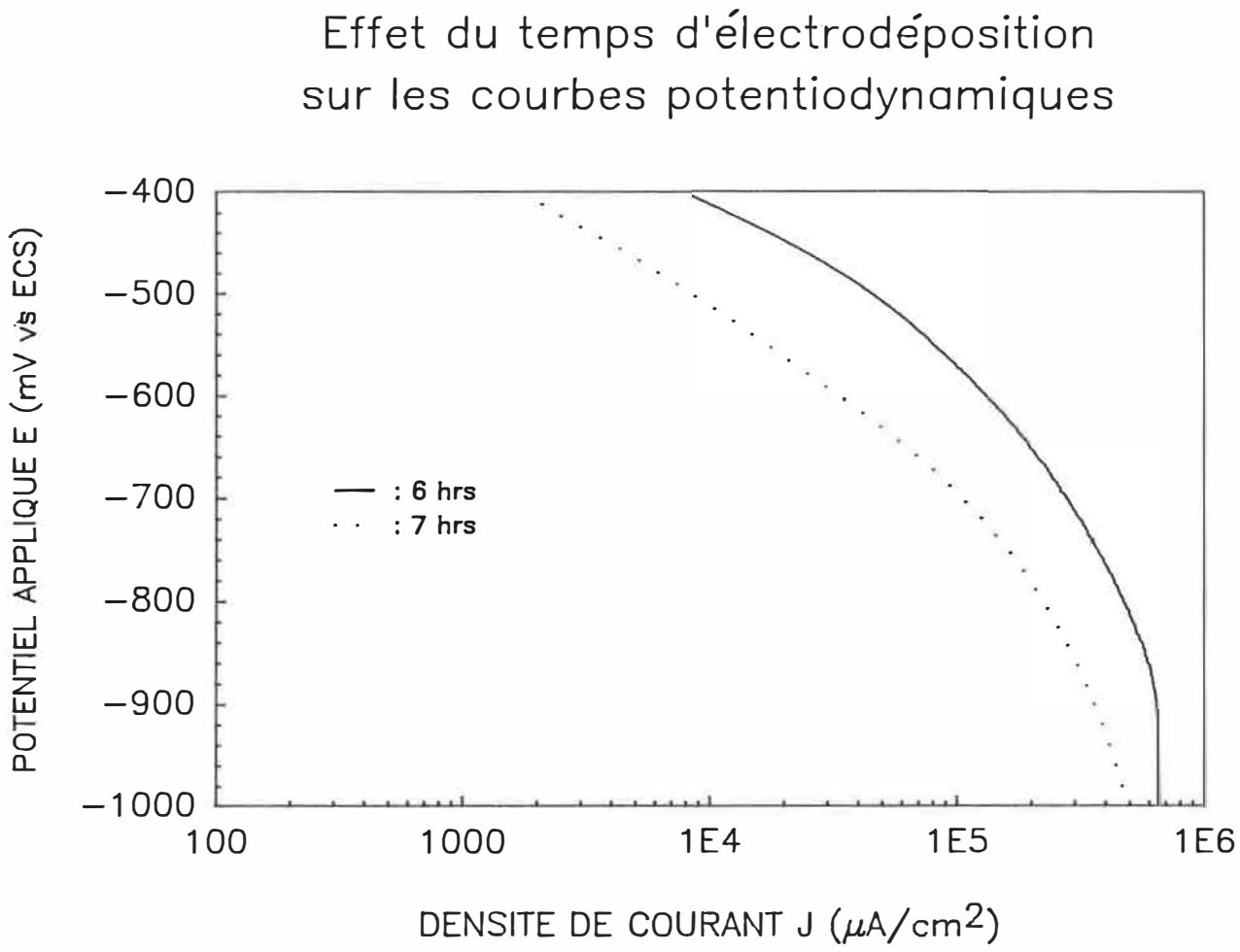


Figure 3.5 Etude de l'effet du temps d'électrodéposition sur les caractéristiques électrocatalytiques de dégagement d'hydrogène

CHAPITRE 4

DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 Rappel sur les caractéristiques de l'équation de Tafel

Afin d'analyser les divers paramètres utilisés, il est intéressant de faire un bref rappel de la notion de surtension, de la pente de Tafel et du courant d'échange afin de mieux mettre en évidence l'importance des résultats obtenus.

4.1.1 Relation entre surtension (η) et densité de courant d'échange (Io)

Par définition, la surtension électrochimique d'une électrode est égale à la différence entre le potentiel appliqué aux électrodes et la f.é.m correspondant à la réaction d'équilibre d'où;

$$\eta = E_{app} - E_{o} \qquad (6)$$

où

η = surtension électrochimique (mV)
Eapp = potentiel (mV) correspondant à une densité de courant J donnée.
E_{o} = tension d'équilibre (mV)

La surtension ne sert ici que comme source d'énergie d'activation pour la réaction désirée. Le gain ou la perte de charge par une espèce réactive donne toujours lieu à un réarrangement des intermédiaires réactionnels aux interfaces permettant l'adsorption des molécules; ce qui favorise ainsi une bonne cinétique de réaction. Plus l'adsorption des molécules qui doivent réagir est difficile, plus l'énergie d'activation sera grande, ce qui entraîne une augmentation de la surtension et fait que la vitesse de déroulement du stade électrochimique sera lente. Pour une électrode et une densité de courant d'électrolyse donnée, cette vitesse du déroulement de la réaction sera fonction de la densité de courant d'échange (Io) et de la pente de Tafel; comme le montre bien la relation de Tafel (équation 2,3). Pour bien comprendre le rôle que joue la vitesse de réaction, observons le graphique de la figure 4.0. Si le courant d'échange est très grand, ce qui correspond à la courbe a) , le système peut fournir des courants intenses, pour de très petites valeurs de

surtension. Il devient évident que, selon la théorie, c'est ce type d'électrode théorique qui est recherchée pour des applications industrielles car l'électrode ne débitera qu'une très faible surtension.

Malheureusement, ce type d'électrode n'a pas encore été mis au point et semble pratiquement irréalisable . La courbe b) de la même figure représente le comportement d'électrodes couramment indiqué dans la littérature [1-60]. Pour des surtensions relativement faibles, des valeurs de courant d'échange assez importantes sont obtenues. La dernière courbe c) , représente le comportement des électrodes les moins intéressantes, car elles ne débiteraient du courant que pour des valeurs très élevées de la surtension; ce qui correspond à des densités de courant d'échange faible pour une même pente de Tafel. Dans ce cas, la réaction d'interface ne se produit que si le potentiel a atteint une valeur suffisante.

Ces différents cas montrent donc que la densité de courant d'échange est une mesure de la capacité d'un système à fournir un courant sans perte importante d'énergie sous forme d'énergie d'activation. Ainsi, pour une électrode ayant une pente de Tafel donnée, il est important d'obtenir une densité de courant d'échange élevée, car elle conduit à une valeur faible de la surtension.

En conclusion, les caractéristiques électro-catalytiques d'une électrode sont déterminées par les valeurs de surtension, donc de b et de Io. Pour des électrodes ayant des valeurs semblables pour b, c'est Io qui déterminera les performances de l'électrode et vice-versa; c'est à dire pour des valeurs semblables de Io, la valeur de b caractérisera l'électrode.

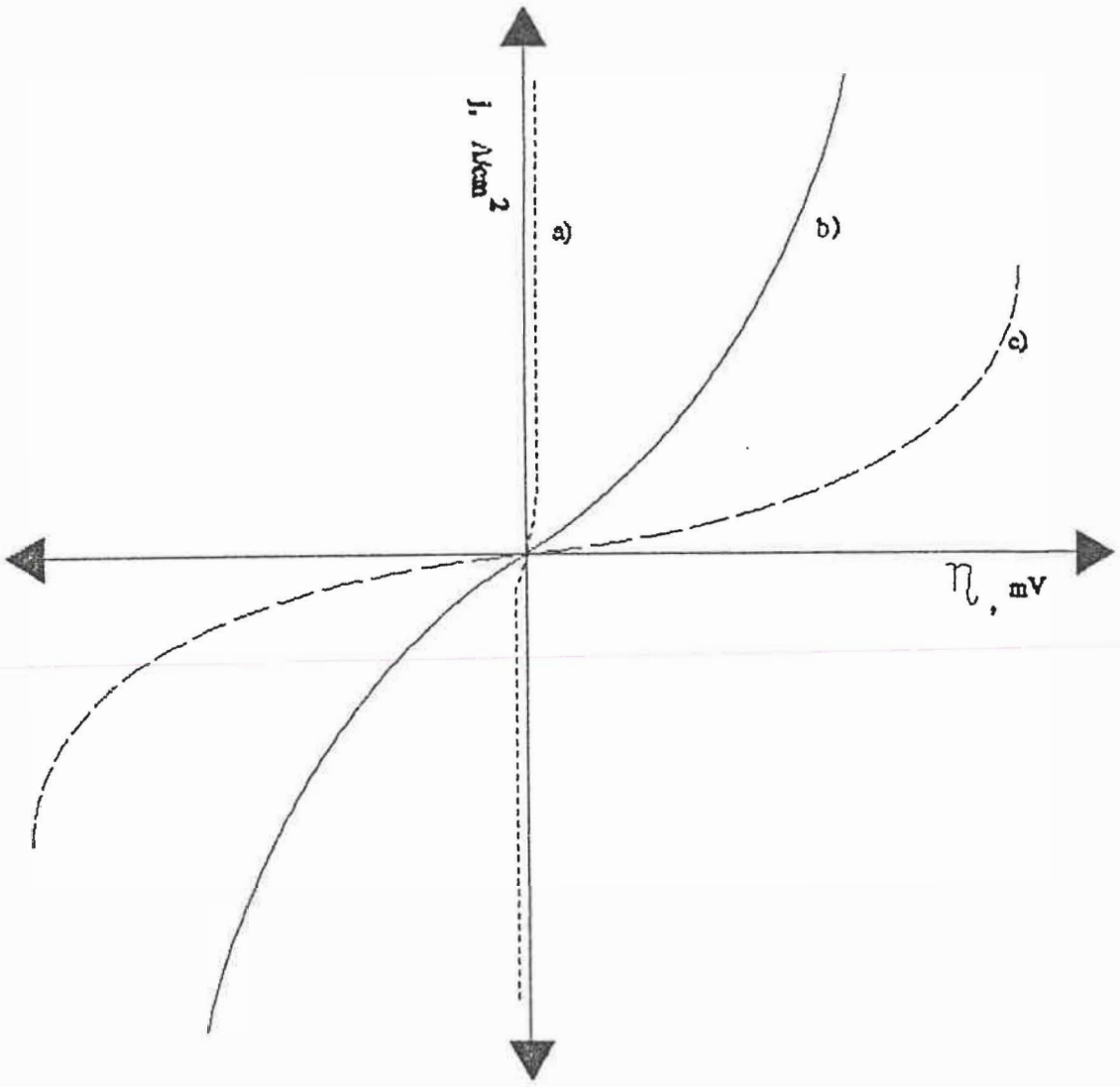


figure 4.0 •Influence de la densité de courant d'échange sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir une densité de courant global donnée. a) Io = 10^{-3} A/cm², b) Io = 10^{-6} A/cm², c) Io = 10^{-9} A/cm² pour =0.5, n=1, T=298 K

4.2 Effet de $H_4SiW_{12}O_{40}$ sur les caractéristiques électrocatalytiques de Ni électrodéposé

Comme le montre les résultats expérimentaux (voir tableaux 6,7,8,9,10,12), la présence de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ dans l'électrolyte d'électrodéposition engendre une variation des caractéristiques électrocatalytiques des valeurs de densité de courant d'échange, des pentes de Tafel et de la surtension. Ces électrodes ont toutes de meilleures caractéristiques comparativement au nickel seul. Ceci peut être attribué à une activation des électrodes due à la présence de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$. La variation de b et de Io en fonction de la concentration de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ est en accord avec cette interprétation. L'influence de l'hétéro-polyacide sur les électrodes électrodéposées en présence d'alliage de Pb et Sn va également dans ce sens. Par contre, la présence de Pb et Sn, change les caractéristiques puisque Io évolue avec la concentration de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ et que la surtension diminue. D'autre part, les changements de morphologie (photos 117-144) vont dans ce sens, c'est-à-dire que plus les caractéristiques sont bonnes, plus les dépôts ont une variation morphologique marquée. En particulier, la dimension des grains passe par un maximum de 8 μm pour 5 g/l (et varie de 4-5 μm pour les autres). De plus, la fluorescence spectroscopique (voir tableau 1-5) indique bien la présence de l'additif pour

toutes les électrodes ayant les meilleures caractéristiques électrocatalytiques.

En conclusion, l'électrode la plus performante est obtenue dans le cas d'une concentration spécifique, c'est-à-dire 8 g/l de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$.

4.3 Effet de la température d'électrodéposition de $Ni8SiW_{12}O_{40}$

Le figure 4.1 montre l'influence de la température d'électrodéposition entre (50 °C et 90 °C) sur les valeurs des surtensions obtenues à partir des courbes potentiodynamiques. La valeur la plus faible de la surtension est obtenue pour 70°C et est égale à (-230 mV).

La fluorescence spectroscopique des électrodes montre la présence de silicium pour les températures inférieures ou égales à 70°C. Pour des températures supérieures, aucun élément n'a été détecté. De plus, nous voyons que la valeur de la surtension obtenue pour une concentration de 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$ à une température de 70 °C, correspond à celle déterminée antérieurement (voir tableau 12)

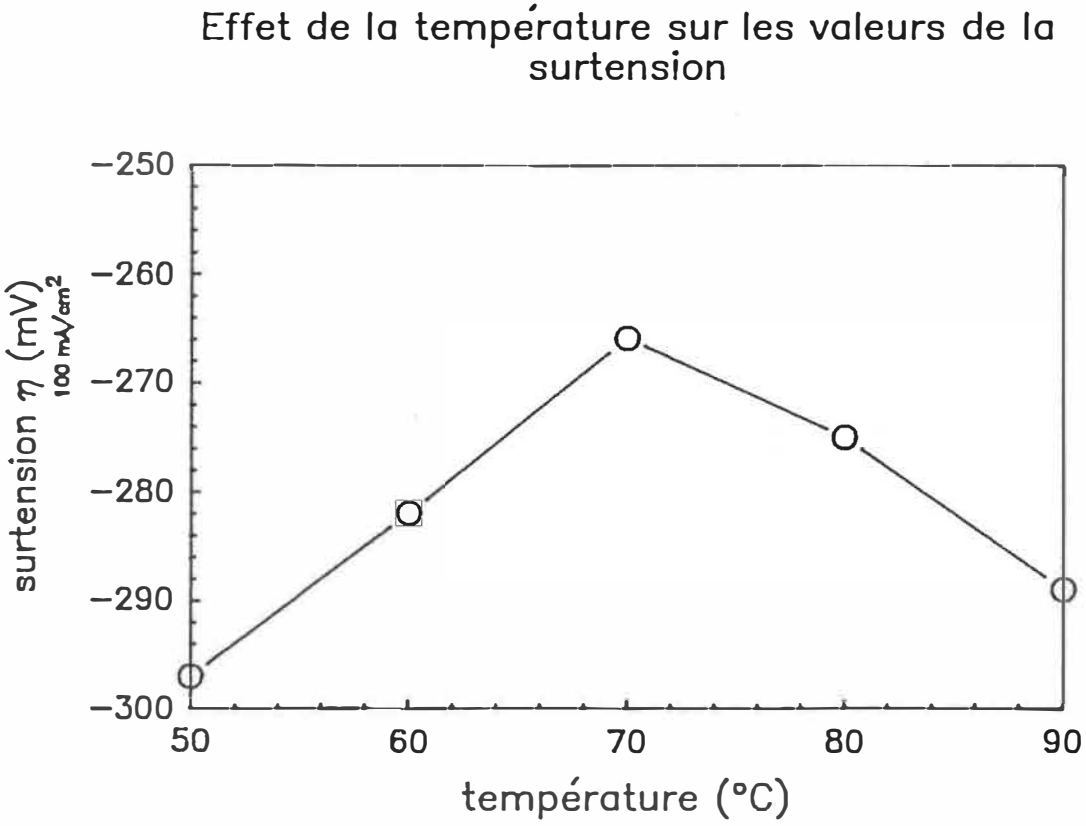


Figure 4.1 **Etude de la température d'électrodéposition sur la valeur de la surtension pour une densité de courant de 100 mA/cm².**

Ceci indique bien la corrélation qui existe entre la température d'électrodéposition et la performance de l'électrode. Les meilleures caractéristiques électro-catalytiques sont obtenues avec les électrodes électrodéposées à 70 °C. Ainsi, pour des températures supérieures à 70 °C, la non-détection des éléments de l'additif sur les électrodes correspond à des valeurs de surtension plus élevées. La meilleure surtension est donc obtenue pour une température d'électrodéposition de 70°C pour laquelle des éléments provenant de l'additif ont été détectés sur l'électrode. Ceci semble correspondre à un processus d'activation.

4.4 Effet du temps d'électrodéposition de $Ni8SiW_{12}O_{40}$ en fonction des caractéristiques électrochimiques

Nous avons déterminé que la concentration de $H_4SiW_{12}O_{40}$ donnant les meilleures caractéristiques électrocatalytiques est de 8 g/l. Cette concentration d'électrodéposition est plus performante pour une température de 70°C.

Pour optimiser les propriétés électrocatalytiques, l'effet du temps d'électrodéposition a aussi été étudié.

La figure 4.2 nous montre la variation de la surtension en fonction du temps d'électrodéposition. Elle

passe par un maximum pour un temps de 6 heures, c'est-à-dire que la valeur la plus faible de la surtension est obtenue pour 6 heures (-230 mV). Ainsi, les meilleures électrodes pour le dégagement d'hydrogène sont obtenues après 6 heures d'électrodéposition. Il est aussi intéressant de remarquer que la pente b et la densité de courant d'échange Io ont les valeurs les plus performantes pour 6 heures de dépôt. Cette activité peut être reliée à l'augmentation des sites actifs à la surface de l'électrode due à un dépôt des éléments de l'additif sur l'électrode. Lorsque le temps d'électrodéposition dépasse 6 heures, les sites actifs semblent être moins importants. Ceci probablement dû à une déposition du nickel sur les centres actifs, ce qui pourrait empêcher les dits "**sites**" d'être activés pour la réaction du dégagement d'hydrogène. Les valeurs de la surtension (tableau 12) sont en accord avec cette assertion.

Il est évident que si l'augmentation du temps d'électrodéposition augmente d'un intervalle de temps t, (1 ou 2 heures), il y aura plus de dépôt de nickel. En effet, la figure 4.3 montre la variation de quantité de matière déposée en fonction du temps d'électrodéposition. Pour une variation d'une heure, l'utilisation de la loi de Faraday montre qu'il y aura 0.0922 gramme de nickel qui sera déposé à la surface de la cathode et, pour une variation de deux heures, il y aura une déposition de 0.184

gramme de nickel. Ces considérations sur la quantité de nickel déposé ont été effectuées à partir de la loi de Faraday (voir calcul en annexe B). En plus, l'appauvrissement du bain de dépôt en Ni^{+2} est partiellement compensé par la dissolution de l'anode de nickel. Il est donc raisonnable de penser que contrairement au nickel, le $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ ne peut être compensé lors de sa déposition par d'autres ions semblables, ce qui provoque une diminution continuelle de l'additif. Ainsi, les électrodes qui présentent des caractéristiques moins performantes sont celles où les espèces auraient été recouvertes par le nickel. Les différents résultats expérimentaux sont en accord avec cette interprétation; c'est-à-dire, si la quantité de nickel électrodéposée est très importante par rapport à l'additif pour un temps donnés le nombre de sites actifs diminuent. La fluorescence spectroscopique corrobore bien cette interprétation. Une analyse de la composition chimique de la solution est nécessaire pour déterminer la quantité d'élément restant. Des travaux sont prévus dans ce sens.

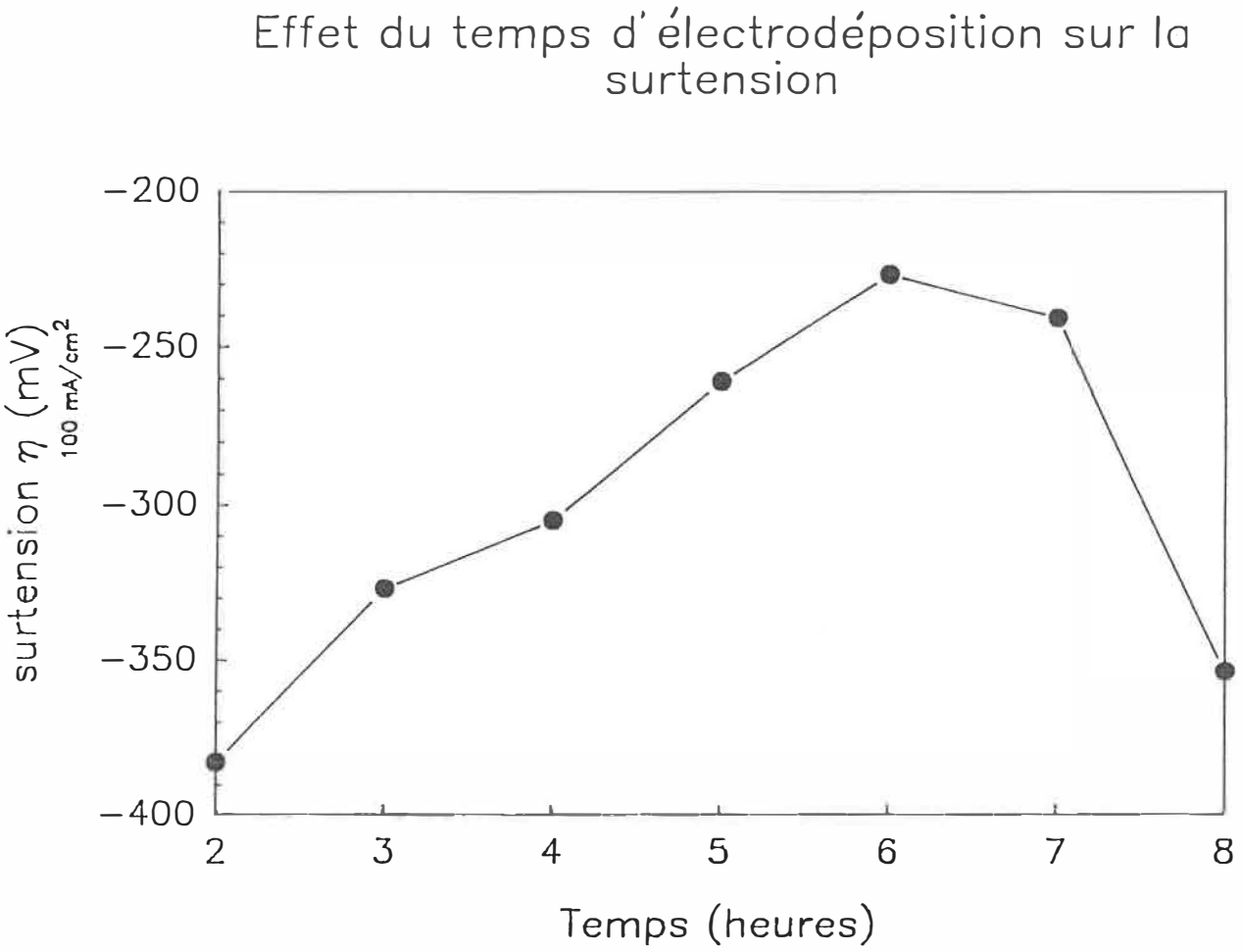


Figure 4.2 Effet du temps d'électrodéposition sur la valeur de la surtension de l'électrode $NiBSiW_{12}O_{40}^{-4}$, pour une densité de courant de 100 mA/cm^2.

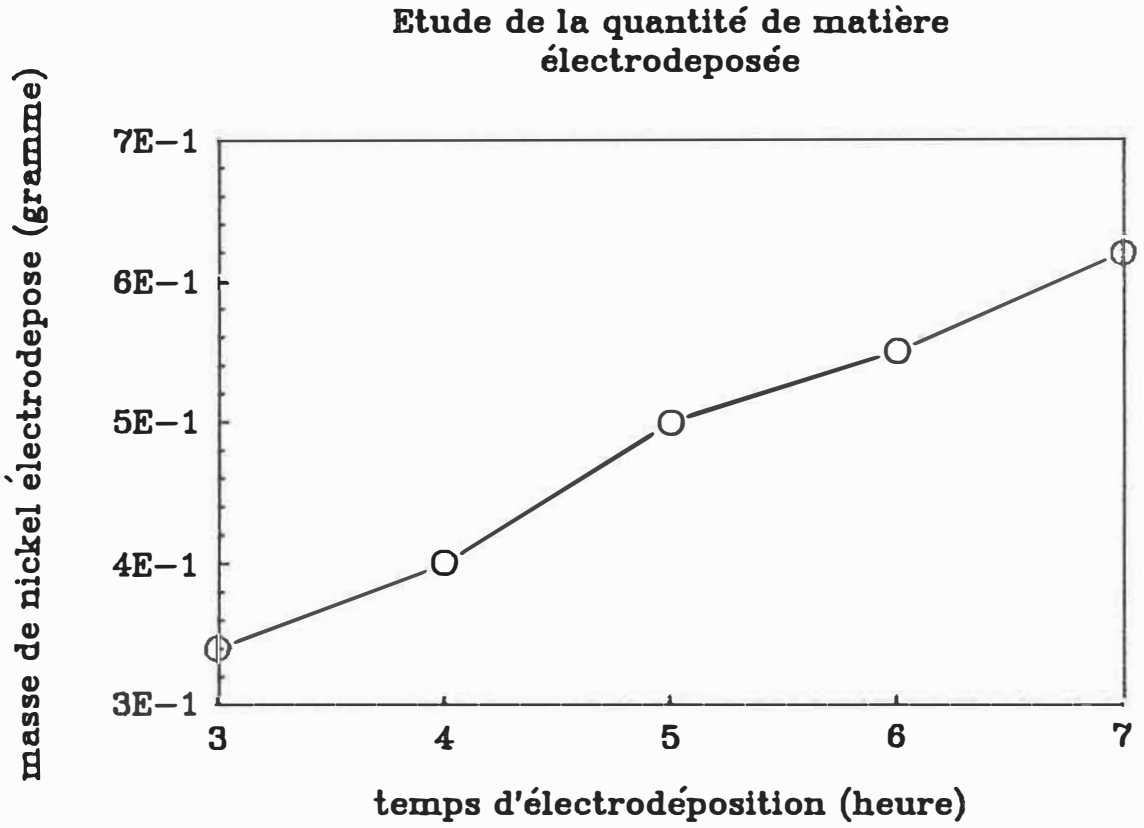


Figure 4.3 Graphique de la masse de nickel électrodéposée sur l'électrode en fonction du temps d'électrodéposition.

4.5 Effet de l'anion lors de l'électrodéposition

L'électrodéposition de métaux s'effectue le plus souvent à partir des électrolytes ayant des sels simples: SO_4^{-2}, Cl^-, CH_3COO^- ou NO_3^-. La réaction globale à la cathode sera la décharge des ions métalliques hydratés, suivie de leurs incorporations dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la cathode:

$$M^{z+}.\ x\ H_2O + z\acute{e} == [M] + x\ H_2O$$

On fait aussi largement usage de la déposition cathodique de métaux à partir de solution de leurs complexes portant une charge globale positive. Dans ce cas, la réaction globale de déposition cathodique du métal peut s'écrire:

$$MA_x^{(z-x)} + z\acute{e} == [M] + xA^-$$

où

M = métal
A = complexe de l'anion
z = charge du métal dans le complexe

L'étude expérimentale de la cinétique de la déposition cathodique de métaux n'est pas encore bien élucidée compte tenue des difficultés spécifiques de ce phénomène. Le caractère de croissance du dépôt dépend beaucoup de la nature du métal, des conditions d'électrolyses ainsi que de la composition de la solution et des impuretés introduites. Il a été établi [58] que lors de la déposition cathodique de métaux à partir de leurs sels simples, un rôle important revient à la nature de l'anion du sel. L'influence exercée par l'anion sur la valeur de la surtension métallique (c'est à dire la fraction de la polarisation totale qui n'est pas liée au déroulement le plus lent des phénomènes de transport) et sur le caractère des dépôts formés, se manifeste sur de nombreux métaux. Antropov [82], a déterminé que la valeur de la surtension métallique décroît régulièrement quand on passe d'un anion à un autre dans la série suivante.

$$PO_4^{3-}, CH_3COO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- > NH_2SO_3^- > Cl^- > I^-$$

En plus, il a montré que la tendance à la formation de dépôts plus rugueux va en augmentant dans le même ordre. Il a attribué ces phénomènes à une augmentation de la polarisation supplémentaire de la cathode suivant l'anion.

Il serait donc intéressant de vérifier si l'effet de l'anion dans le bain d'électrodéposition pourrait jouer un rôle sur le processus électrocatalytique des électrodes fabriquées pour la réaction du dégagement de l'hydrogène.

Pour ce faire, nous avons fait varier la composition de l'électrolyte (voir figure 2.3) . Les résultats sont classés dans le tableau (12) pour les électrodes fabriquées avec et sans $SiW_{12}O_{40}^{-4}$.

Les résultats montrent que pour les électrodes fabriquées en présence des anions tels que l'acétate, le sulfate et le chlorure, les valeurs de surtension varient de façon considérable par rapport à Cl (1).

$$|SO_4^{-}| > |CH_3COO^{-}| > |Cl^{-}(2)|$$

Le classement des surtensions d'hydrogène obtenues sur les électrodes fabriquées en présence de différents anions, donnent les résultats suivants: -260 mV pour l'électrode fabriquée en présence de SO_4^{-2}, de -240 mV pour le CH_3COO^{-} et de -200 mV pour le Cl^{-}. De manière analogue, le même schéma peut aussi être utilisé pour comparer les surtensions des électrodes fabriquées avec 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$.

$$|SO_4^{-}| > |CH_3COOH^{-}| > |Cl^{-}(2)|$$

Les deux schémas peuvent être comparés à celui d'Andropov montré ci-dessus. Les résultats indiquent que la variation de la surtension d'hydrogène va dans le même sens que celle de la surtension métallique. Ainsi, il est possible de relier la surtension métallique à la surtension électrochimique. Il serait raisonnable de penser que lorsque nous avons une faible surtension métallique à la surface de l'électrode, la cinétique de déposition sera augmentée; ce qui favorise ainsi un dépôt plus rugueux. Effectivement, l'observation des dépôts au microscope électronique, montre que les électrodes fabriquées à partir des bains électrolytiques de sulfate et d'acétate ont des surfaces différentes de celles des électrodes déposées à partir d'électrolyse de chlorure (voir photos (135-139)). Des résultats analogues sont obtenus avec les électrodes fabriquées à partir d'électrolytes contenant les mêmes anions et en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$. En plus, pour l'acétate, la morphologie change de façon encore plus significative.

Nous pouvons conclure que l'anion joue effectivement un rôle important sur la morphologie des électrodes fabriquées. De même, l'électrode électrodéposée en présence de chlorure possède une meilleure surtension cathodique que les autres anions.

D'autre part, la morphologie des électrodes est bien reliée à leurs caractéristiques électrocatalytiques. Nous

pouvons donc associer la morphologie à un meilleur contact entre l'électrolyte favorisant la réduction de l'eau en hydrogène. Cette caractéristique montre une corrélation entre l'évolution de la surtension électrochimique du dégagement d'hydrogène à la surtension métallique des métaux due aux anions.

4.7 Le transfert de charge

L'utilisation de l'équation de Tafel permet d'utiliser un autre paramètre (mis à part Io et b) pour caractériser les propriétés d'une électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène. Ce paramètre est le coefficient de transfert de charge (α), qui permet de mettre en évidence la cinétique de réaction à l'interface. Le coefficient de transfert de charge traduit le degré d'influence qu'exerce le champ électrique engendré par l'électrode sur l'énergie d'activation du stade électrochimique et ceci, pour une différence de potentiel d'interface. Le coefficient est déterminé à l'aide de l'équation de Tafel (2,3), grâce aux courbes potentiodynamiques. Ainsi, les pentes de ces courbes sont données par:

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} = -\frac{0.0591}{\alpha nF} \quad (25°C)$$

où

αn= coefficient de transfert de charge
F = nombre de Faraday (96500 C)
b = pente (mV/dec)

Pour une réaction donnée, le coefficient de transfert varie relativement peu et sa valeur reste pratiquement égale à 0.5. Les valeurs calculées ont été placées dans le tableau (13) suivant. Nous voyons, d'après la figure 4.4, que le coefficient de transfert de charge influence l'allure des courbes courant-surtension. Généralement, A est compris entre 0.3 et 0.7. La figure 4.5, représente 3 valeurs de (α). La courbe qui correspond à la meilleure surtension est celle ou le coefficient $\alpha >$ 0.5 pour une même valeur de pente (b). Les valeurs de obtenues dans ce travail indiquent que pour toutes les électrodes de nickel, le coefficient de transfert de charge est compris entre 0.4 $\pm$ 0.05 et ces valeurs signifient que l'énergie d'activation utilisée pour la cinétique chimique est pratiquement la même pour ces électrodes de nickel. Si nous comparons maintenant les valeurs obtenues pour les électrodes ayant 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$, nous voyons que cette fois-ci le coefficient est égale à 0.35 $\pm$ 0.05. Donc les électrodes activées avec l'hétéropolyacide demandent une énergie d'activation légèrement supérieure au nickel sans

additif d'une valeur légerement élevée de b. Le fait que ces électrodes sont toujours performantes provient non pas de la valeur du coefficient de transfert de charge mais, des valeurs très élevées de Io qui font que la surtension des électrodes activées, est plus basse que celle des électrodes non activées.

Si nous prenons ces valeurs, nous voyons que dans les deux cas le coefficient est inférieur à 0.5, valeur théorique indiquée dans la littérature [83].

Nous pouvons alors conclure que la variation du coefficient de transfert de charge avec la nature de l'électrode ne va pas dans le même sens que celle de la surtension. Ceci peut être attribué à l'effet de l'additif. Pour les électrodes, une activation des sites de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$ est vraiment due à une codéposition de l'hétéropolyacide sur le nickel. Même si la valeur du coefficient de transfert de charge y est supérieure, cette électrode y demeure encore plus performante que le nickel

TABLEAU 13

Valeurs des coefficients de transfert de charge pour deux séries d'électrodes. L'une sans $H_4SiW_{12}O_{40}$ et l'autre avec l'additif.

Electrodes	Coefficient de transfert de charge αn
Ni(1)	0.38
NiSnPb	0.44
$NiSO_4$	0.36
$NiCl_2$	0.52
$Ni(CH_3COO)_2$	0.44
$NiSSiW_{12}O_{40}^{-4}$	0.32
$NiSnPbSiW_{12}O_{40}^{-4}$	0.31
$NiSO_4SiW_{12}O_{40}^{-4}$	0.26
$NiCl_2SiW_{12}O_{40}^{-4}$	0.45
$Ni(CH_3COO)_2SiW_{12}O_{40}^{-4}$	0.44

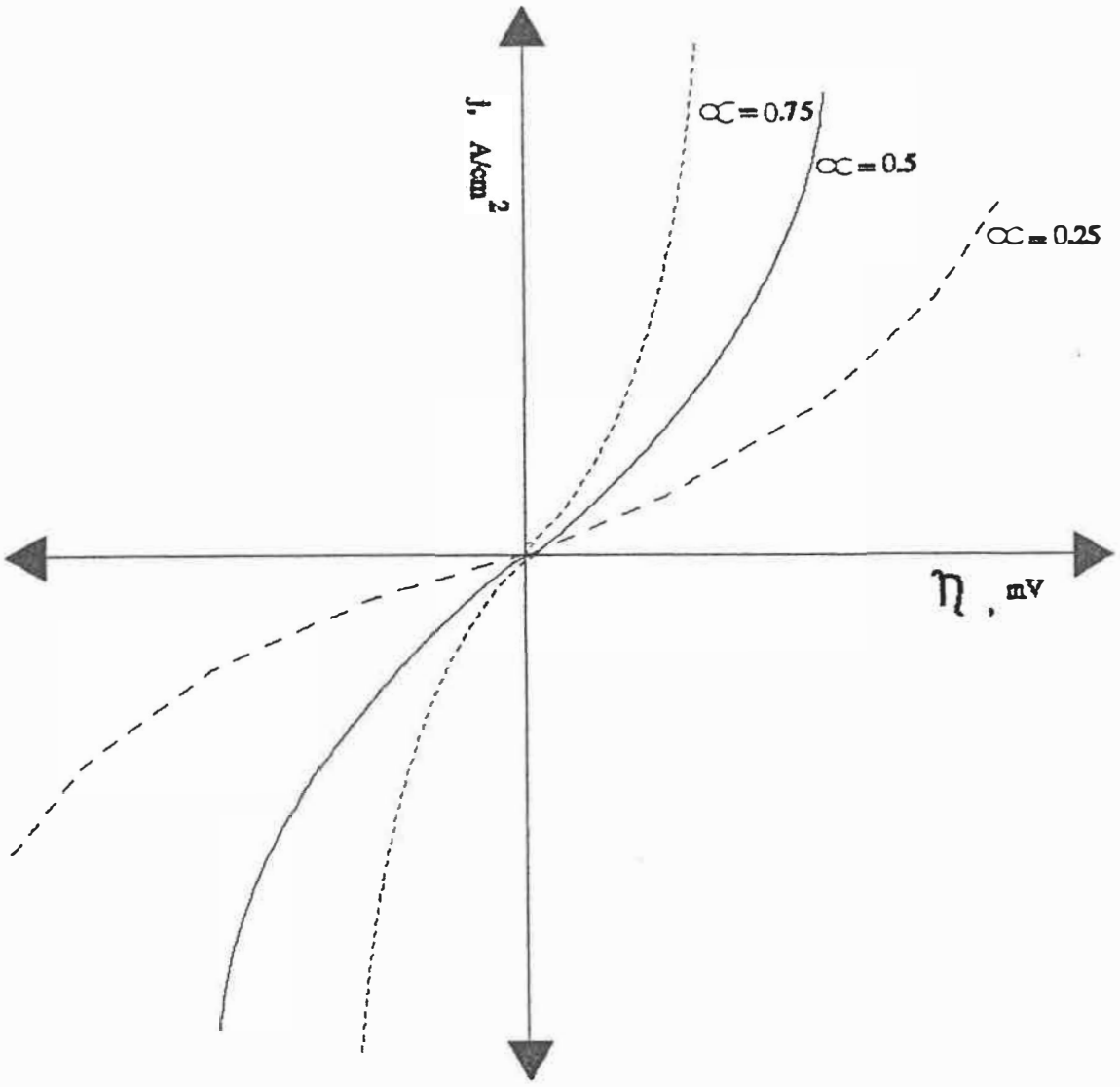


Figure 4.4 Influence du coefficient de transfert sur la symétrie des courbes courant-surtension avec n = 1, T = 298 k et Io = 10-6 A/cm2

4.8 Influence de la température et de la concentration de l'électrolyte d'électrolyse sur les performances électrocatalytiques

Puisque la plupart des paramètres ont été utilisés dans l'électrolyte d'électrodéposition, nous allons maintenant faire varier la température ainsi que la concentration de l'électrolyte d'électrolyse pour le dégagement d'hydrogène. Nous allons donc étudier les caractéristiques des électrodes en milieu alcalin, afin de les comparer avec les systèmes déja existants dans la littérature [11-60].

Le tableau 12 nous montre les valeurs obtenues dans ce travail. Pour le milieu alcalin, il y a diminution de la surtension en fonction de la température. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [33,50] où il a été établi que la surtension d'hydrogène décroît avec l'élévation de la température. Bien que nous ne comparons que deux valeurs de température, le milieu acide indique que la surtension contrairement au milieu alcalin, diminue.

L'explication de ce phénomène peut évidemment être faite avec l'équation de Tafel (2,3) qui, comme nous le savons, montre que la surtension est fonction de la température.

Donc la surtension diminue lorsque la température augmente. Les résultats obtenus en milieu alcalin dans ce

travail, montrent que la valeur de la pente et surtout celle de la densité de courant d'échange compensent l'augmentation de la température, par une diminution de la surtension. Tandis que pour le milieu acide, la densité de courant d'échange reste pratiquement constante alors que la pente de Tafel augmente, ce qui entraîne une augmentation de la surtension.

Nous pouvons donc dire que pour ce type d'électrode, la réduction de l'hydrogène en milieu acide est plus intéressante à la température ambiante qu'à des températures élevées. Ce qui rend encore plus intéressant l'utilisation de ce type d'électrode pour le milieu acide.

4.9 Influence de la concentration de l'acide sulfurique liée aux caractéristiques électrochimiques

Il a été montré que l'influence qu'exerce le pH de la solution sur la surtension d'hydrogène varie en fonction de la nature de l'électrode. L'étude la plus complète a été faite sur une électrode au mercure [82]. Il a été ainsi établi que pour les électrolytes d'acide pur et pour les concentrations se situant jusqu'à 0.2 M, la surtension est fonction du pH. Aux concentrations plus faibles, la surtension ne dépend pas du pH. Nous avons donc étudié la variation de la surtension en fonction du pH d'acide

sulfurique. La figure 4.5 montre l'allure des courbes pour l'électrode de nickel et l'électrode de nickel fabriquée en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$. La première courbe (pour l'électrode fabriquée sans additif), montre des valeurs de surtension plus grandes que celles de l'électrode en présence de l'additif. Nous pouvons constater également, que ces deux courbes se croisent à un pH déterminé. Il est évident que nous ne recherchons pas des valeurs absolues de surtension les plus élevées pour permettre des applications industrielles; ceci montre la nécessité de travailler à des pH les plus faibles possibles.

L'augmentation de la surtension aurait pu être expliquée à partir de la conductibilité de l'électrolyte. Mais puisque le potentiostat compense lui-même la chute ohmique, ce n'est donc pas avec la conductibilité que nous pouvons expliquer le phénomène. Par contre, nous pouvons supposer que l'ion $[H_3O]^+$ arrive en plus grande quantité à forte concentration qu'à plus faible concentration. Ce qui peut expliquer la diminution de la surtension, puisque plus l'ion $[H_3O]^+$ entre en contact avec l'électrode et plus la surtension diminue.

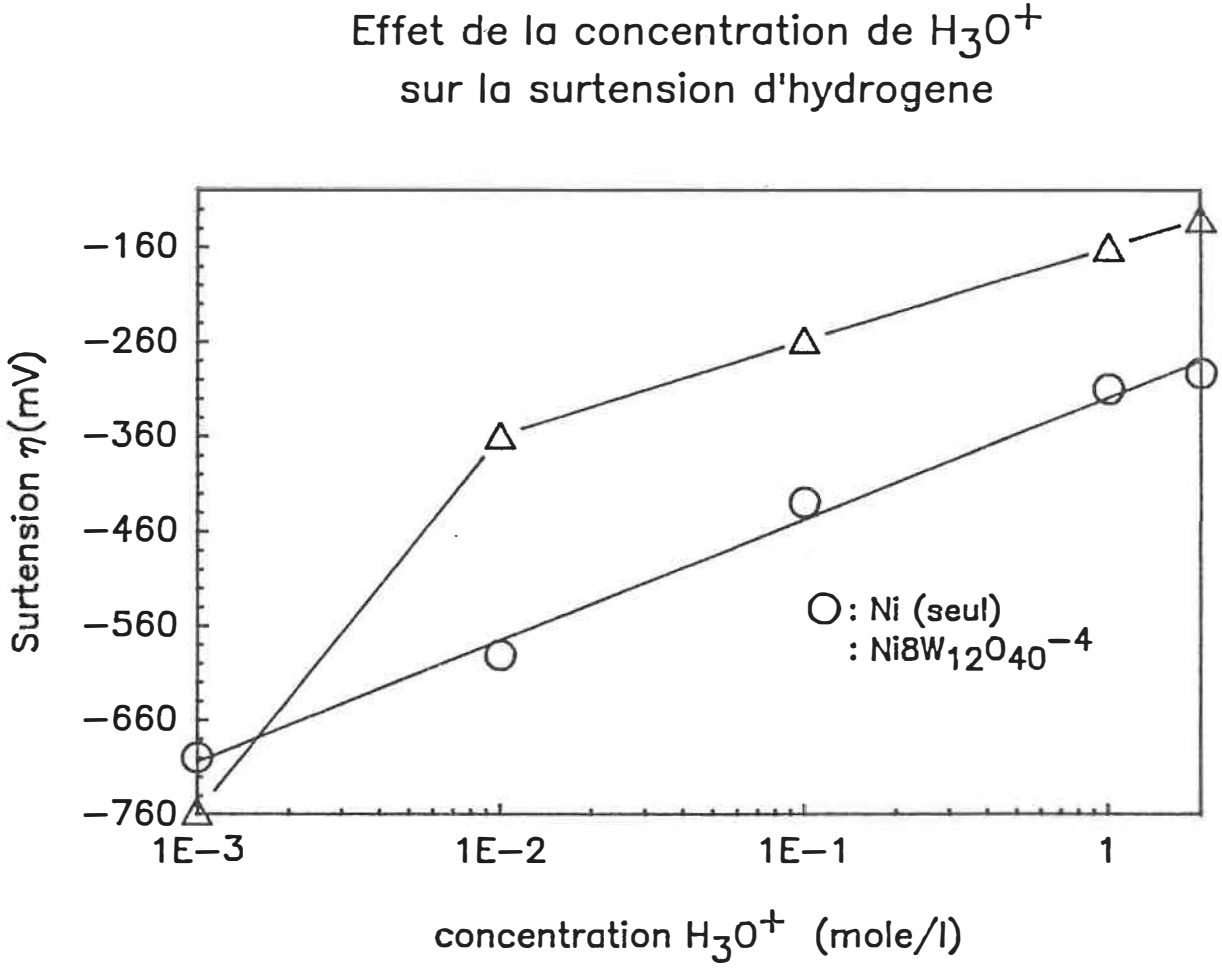


Figure 4.5 **Effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la valeur de la surtension de l'électrode Ni8SiW12O48 pour la réduction de l'eau.**

4.10 Influence du champ magnétique, de la densité de courant d'électrodéposition ainsi qu'un autre hétéropolyacide

L'étude de l'introduction d'un champ magnétique sur les phénomènes d'électrocristallisation est présentés à partir de l'électrode de nickel fabriquée en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Les études effectuées montrent la variation des valeurs des paramètres de la cinétique [80-82]. Les dépôts obtenus à un potentiel contrôlé présentent des aspects semblables en présence de champ magnétique. Nous étudions l'influence d'un champ magnétique contrôlé de 2720 Gauss(1) et 7250 Gauss(2) sur l'électrolyte d'électro-déposition au moyen d'un aimant fixé à la cathode. Le tableau 12 nous indique les valeurs de la surtension pour les électrodes fabriquées respectivement avec les champs magnétiques (1) et (2). Il existe une différence d'environ de 90 mV entre les électrodes ayant un champ magnétique et celles sans champ magnétique ($Ni8SiW_{12}O_{40}$). L'augmentation du champ magnétique fait augmenter la valeur de la surtension de l'électrode à 190 mV, par rapport à l'électrode sans champ magnétique ($Ni8SiW_{12}O_{40}$). Il existe aussi entre les 2 intensités de champ magnétique une différence de surtension de 100 mV ce qui est non-négligeable. L'influence du champ magnétique montre que les caractéristiques électrochimiques peuvent-être

influencées lors de l'induction magnétique. L'augmentation de l'intensité du champ magnétique provoque un changement de la surtension dans le même sens.

Ainsi, lorsque la valeur du champ magnétique est suffisante, l'électrode fabriquée en présence de ce champ présente des caractéristiques électrocatalytiques différentes de celle fabriquée sans l'influence de ce champ. Ce champ magnétique provoque sans aucun doute une modification des phénomènes d'électrocristalisation comme l'a suggéré Oliver [80-83].

4.11 Etude par impédance A.C

Cette méthode consiste à envoyer un faible signal alternatif à une électrode polarisée, afin de créer une légère perturbation proche du potentiel qui lui est appliqué. L'amplitude ainsi que le déphasage dépendent de l'impédance Z de l'électrode qui peut être représenté par un circuit R.C en parallèle voir figure A-D-2 (annexe D).

Le rôle de la théorie est d'interpréter les valeurs obtenues de la résistance et de la capacité équivalente, en terme de phénomène de réactions aux interfaces, puisque Z est relié à la fréquence du signal par les phénomènes qui se déroulent à l'interface de l'électrode. La théorie

d'une telle approche permet de déterminer certains paramètres cinétiques liés aux réactions d'interface: capacité de la double couche, résistance de l'électrolyte, résistance de transfert de charge et coefficient de transfert de charge (voir annexe D)

Puisque nous utilisons des électrodes très poreuses et rugueuses, la détermination du coefficient de transfert de charge s'avère délicate avec ce type d'expérience et ne peut être menée à terme. Par contre, comme le montre le tableau 11, la résistance de transfert de charge peut être utilisée pour mettre en évidence l'influence de l'additif sur les caractéristiques électrochimiques des électrodes fabriquées. Les courbes d'impédance obtenues pour la réaction de dégagement d'hydrogène pour des potentiels de polarisation situés dans le domaine de Tafel sont placées en annexe C. Ces courbes sont des demi-cercles légèrement applatis au sommet et dont les rayons passent bien par les points expérimentaux sur l'axe des valeurs réelles de la résistance. Ces courbes peuvent donc être bien utilisées pour déterminer les valeurs des résistances de transfert de charge (R_{ct}). Les valeurs de R_{ct} déduites des courbes expérimentales, et sont indiquées dans le tableau 11. Pour une même polarisation, l'électrode non-activé a une résistance plus élevée que l'électrode fabriquée en présence de 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$. La comparaison de ces résultats avec les performances électrocatalytiques

mesurées à l'aide de la densité de courant d'échange, de la pente de Tafel et de la surtension (voir tableau 12), nous amène à constater qu'une forte valeur de résistance correspond à de très faibles performances électro-catalytiques. Donc R_{ct} peut être utilisée pour caractériser les propriétés électrocatalytiques d'une électrode.

Les résultats montrent donc que la diminution de la résistance est due à l'effet de $SiW_{12}O_{40}^{-4}$. Effectivement, comme indiqué dans les paragraphes précédents, les électrodes fabriquées en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ ont de bonnes caractéristiques électrocatalytiques. Ceci favorise donc un transfert rapide des électrons lors des réactions d'interface et contribue donc à baisser cette résistance d'interface comparativement à l'électrode de nickel seule.

4.12 Etude de la stabilité de l'électrode la plus performante et énergie spécifique

Dans cette étude, nous devons faire la distinction entre deux types de stabilités. L'une est reliée aux paramètres électrocatalytiques et l'autre aux paramètres de la cellule d'électrolyse de l'eau en milieu acide.

4.12.1 Stabilité de l'électrode

La méthode utilisée pour vérifier la stabilité de l'électrode est l'utilisation de la voltamétrie cyclique à balayage consécutif. Cette méthode a l'avantage de suivre le vieillissement des électrodes en leur appliquant un balayage de plusieurs cycles continus dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'eau. Nous avons donc placé, sur un même graphique les courbes de voltamétrie cyclique de l'électrode de nickel et de l'électrode de nickel activée pour un balayage consécutif de 80 cycles. L'allure des courbes montre bien que le système est totalement réversible. De plus, les courbes sont décalées de façon significative vers la droite pour l'électrode non-activée, alors que pour l'électrode activée, les courbes ne sont pas décalées et ce, même après 80 cycles (voir figure 4.7).

En conclusion, cette stabilité peut être reliée à une

très bonne électrode pour l'électrolyse de l'eau en milieu acide.

4.12.2 Stabilité du processus de dégagement d'hydrogène

La figure 4.8 montre la variation de la tension de la cellule d'électrolyse en fonction du temps pour une densité de courant appliquée en milieu industriel c'est-à-dire 0.1 A/cm^2. Nous voyons que la tension diminue en fonction du temps. Elle passe de -1.0 Volt pour se stabiliser à une valeur de -0.8 V. Ceci indique que le système consomme moins d'énergie. Cette baisse de la tension peut-elle affecter le rendement relié au dégagement d'hydrogène ? D'après les calculs placés en annexe B, le rendement est toujours de 100% après 3 jours de dégagement d'hydrogène. Nous pouvons donc affirmer que la stabilité de l'électrode pour la réduction de l'eau en milieu acide est très bonne et que la diminution de la tension pour la même densité de courant nous fait réaliser une économie appréciable, car on aboutit au même rendement pour une baisse de la puissance de la cellule.

L'énergie spécifique obtenue à partir de nos données nous donne une valeur de 60 KW h/Kg (voir annexe C). Cette valeur est sujette à changement car nous n'avons pas cherché à optimiser cette donnée pour les valeurs de la

surtension anodique, de la chute ohmique et du pH.

D'autre part, nous avons déja déterminé que la valeur de la surtension est proportionnelle au coût d'exploitation du système. Les valeurs optimales de surtension présentées dans la littérature [10], nous montrent que pour le milieu alcalin, la valeur de surtension obtenue pour une densité de courant de 150 mA/cm^2 est égale à environ 300 mV. La valeur de surtension en milieu acide, a été calculée pour une densité de courant de 100 mA/cm^2 . Par la suite, nous extrapolons sur la courbe expérimentale la meilleure électrode, c'est-à-dire la $Ni_8SiW_{12}O_{40}$ à 150 mA/cm2, nous obtenons une valeur de 180 mV. Ceci nous donne une diminution de 60% de la valeur obtenue en milieu industriel. Avec l'utilisation de cette valeur dans l'équation de "l'économie" (4), nous avons donc, pour les même paramètres que ceux énumérés dans le chapitre 1, une économie de $91,500 par année et ce, sans tenir compte du coût des matériaux dans les deux systèmes.

Un autre aspect à considérer est lié à la fabrication des électrodes. Contrairement à ce qui se produit en milieu acide, la fabrication des électrodes en milieu alcalin, demande une élaboration et une technologie plus complexe qui fait appel à des coûts de fabrication plus élevés.

Le dernier aspect dont il faut tenir compte, est lié aux cellules d'électrolyse elles-mêmes. Dans le milieu

alcalin, la cellule d'électrolyse doit fonctionner à des pressions et des températures élevées ce qui demande des coûts supplémentaires. Tandis qu'en milieu acide, l'électrolyse s'effectue à la température ambiante et à la pression normale, diminuant ainsi les coûts de production. Tous ces facteurs démontrent bien une économie d'énergie en milieu acide comparativement au milieu alcalin.

Nous voyons qu'avec l'utilisation des techniques électrochimiques telles que les courbes potentiodynamiques, l'impédance A.C ainsi que la voltamétrie cyclique, il est possible de caractériser les électrodes afin de comprendre les processus qui augmentent leurs performances.

Comparativement au système existant au niveau industriel, lequel favorise le milieu alcalin pour le dégagement de l'hydrogène, il s'avère, d'après nos résultats, que le milieu acide pourrait être très compétitif. Nous pouvons donc affirmer qu'il est possible d'utiliser les hétéropolyacides codéposés en présence de nickel. L'augmentation du dégagement d'hydrogène reliée aux caractéristiques électrocatalytiques, favorise l'utilisation de l'électrode ayant 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$ élaborée dans ce travail et peut être appliquée en milieu acide. Il est donc évident que l'utilisation des électrodes activées en milieu acide pour le dégagement de l'hydrogène, de part ses avantages sur le milieu alcalin, devrait sérieusement être considérée par l'Industrie.

Courbes de voltamétrie cyclique

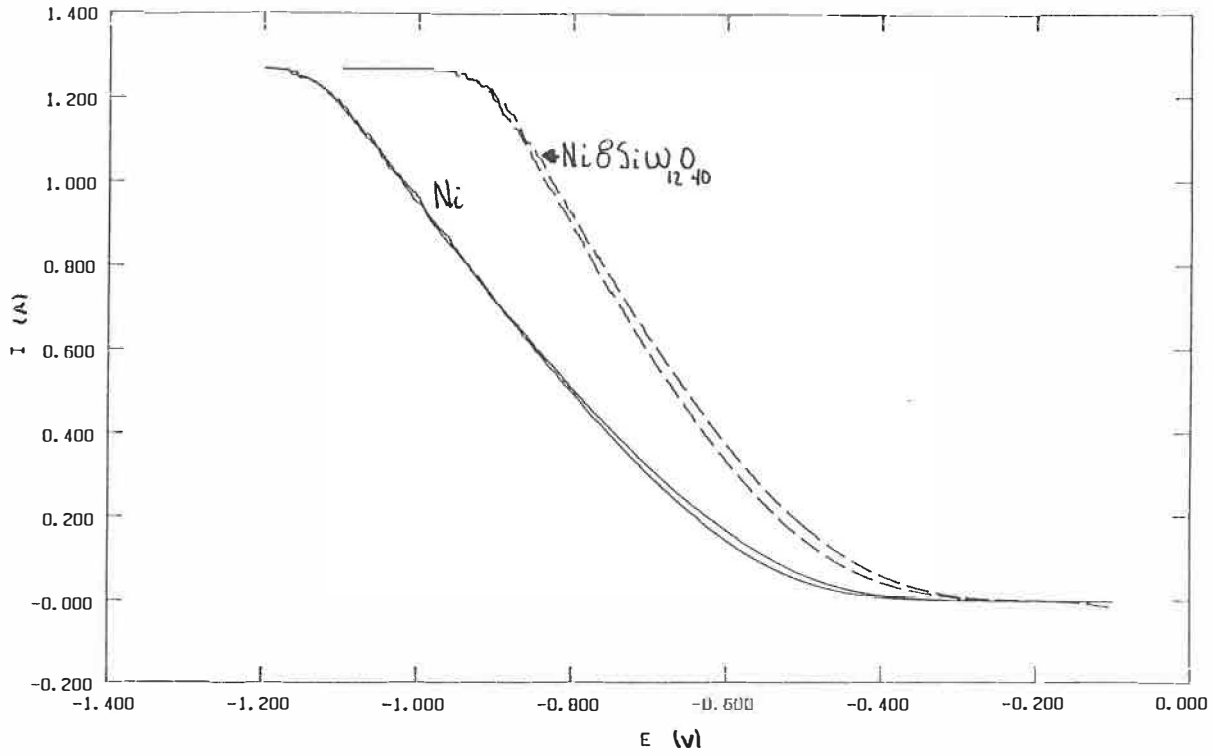


Figure 4.6 Etude de la stabilité de l'électrode de nickel ainsi que de l'électrode activée pour environ 88 cycles dans l'acide sulfurique 1 M.

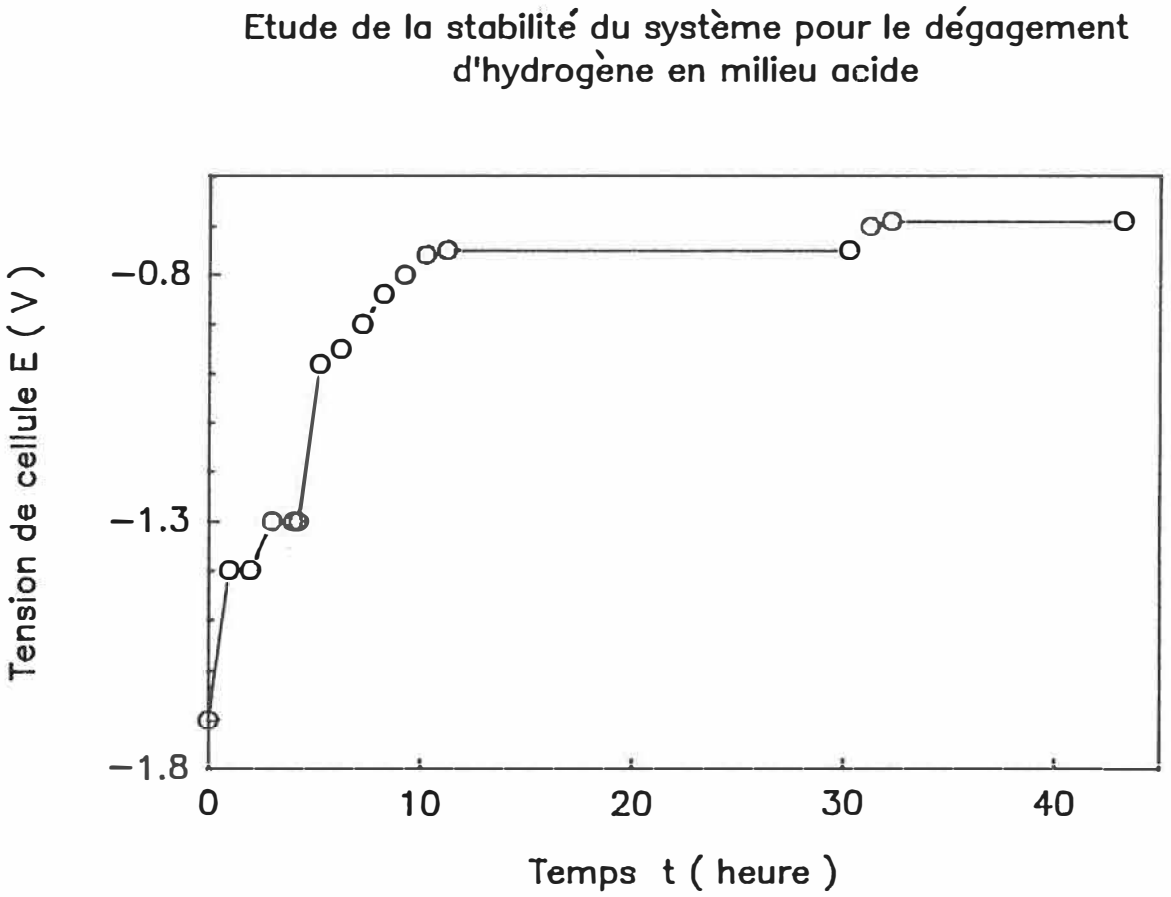


Figure 4.7 Variation de la tension de cellule d'électrolyse en fonction du temps pour une densité de courant de 1 A/cm^2.

CONCLUSION

D'après tous les résultats obtenus lors de cette présente recherche, nous pouvons faire ressortir les points suivants:

1- Il est possible de fabriquer par électrodéposition des électrodes de nickel en présence d'hétéropolyacide tel que le dodécasilicotungstène. L'analyse microscopique nous a confirmé la présence d'éléments provenant de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Nous avons également montré que l'utilisation de différentes techniques électrochimiques, permet de mettre en évidence le comportement électrocatalytique des électrodes pour la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu acide. Les propriétés électrocatalytiques varient avec $[H_4SiW_{12}O_{40}]$ pour l'électrodéposition des électrodes. Nous avons trouvé que les caractéristiques électrocatalytiques sont meilleures pour une concentration de 8 g/l de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Nous avons déterminé que le temps et la température d'électrodéposition qui conduit à la meilleure électrode est de 6 heures à une température de 70 °C.

2- Nous avons aussi montré qu'à cette concentration de $H_4SiW_{12}O_{40}$ c'est-à-dire 8 g/l, les caractéristiques

électrocatalytiques des électrodes dépendent de la nature de l'anion utilisé dans le bain d'électrodéposition lors de leurs élaborations. Ainsi, pour une électrode fabriquée en présence de SO_4^{-2}, une surtension de 265 mV est obtenue alors que pour celle électrodéposée en présence de Cl^-, une surtension de 160 mV est obtenue. Ceci a été attribué à une variation de la surtension métallique lors de l'électrodéposition. Il a également été mis en évidence, l'influence du champ magnétique du bain d'électrodéposition sur les paramètres électrocatalytiques. La valeur de la surtension augmente avec le champ magnétique.

3- Avec la meilleure électrode, nous avons montré que l'électrolyte d'électrolyse donnant les meilleures caractéristiques, est le milieu acide. L'étude de l'influence de la concentration d'acide H_2SO_4 sur les caratéristiques électrocatalytiques, montre que la performance des électrodes augmente avec la concentration de l'acide. En particulier, la surtension diminue de façon régulière avec la concentration de l'acide sulfurique.

4- Les résultats montrent aussi que l'utilisation de plusieurs techniques électrochimiques comme la méthode galvanostatique, méthode potentiodynamique, l'impédance A.C ainsi que la voltamétrie cyclique permettent d'une part, de fabriquer sélectivement les électrodes et, d'autre part, de

les caractériser afin de mettre en évidence leurs comportements électrocatalytiques. La comparaison des résultats avec ceux de la littérature, montre que grâce aux bonnes performances des électrodes élaborées dans ce travail, le milieu acide pourrait être très compétitif.

Nous pouvons donc dire que l'électrodéposition d'électrodes en présence d'hétéropolyacides augmente leurs performances électrocatalytiques pour la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu aqueux. Ces électrodes sont très stables après l'électrolyse de plusieurs jours dans H_2SO_4 2M. La variation des paramètres électrocatalytiques de ces électrodes avec les conditions expérimentales, montre l'importance de l'activation sur la vitesse de réaction du dégagement de l'hydrogène dû à une variation de la densité de courant d'échange et/ou de la pente de Tafel.

REFERENCES

[1] Faulkner, Larry R., "Chemical Microstructures on Electrodes", Chemical and Engineering News, february 27, (1984).

[2] Germain, Jean-Eugène., "La catalyse de contact", La Recherche, vol 2, no 16, 835-843, (1971).

[3] Brown. Ralph and Rockett, A., "The Performance of Flooded Porous Fuel Cell Electrode", J. Electrochem. Soc., vol 113, 865-870, (1966)

[4] Levie, R., "On Porous Electrodes in Electrolyte Solution-IV", Electrochimica Acta, vol.9, 1231-1245, (1964)

[5] Gurevich, G. and Bagotzky, V.S., "Porous Electrodes with Liquid Reactants under Steady-State Operating Conditions", Electrochimica Acta, vol.9, 1151-1176, (1964)

[6] Brown. Ralph and Rockett, A., "Theorie of the Performance of Porous Fuel Cell Electrodes", J. Electrochem. Soc., vol 113, 207-213, (1966)

[7] Mitra. S.K., Ragunathan. P., Nayar. M.G., "Porous Nickel Electrodes in Water Electrolysis 1. Electrode Preparation and Polarization Studies in Strong Alkali", Int. J. Hydrogen Energy, vol 6, no 5, 487-496, (1981).

[8] Baizer. M.M., "Prospects for Further Industrial Applications of Organic Electrosynthesis", Journal of Applied Electrochemistry, vol 10, 285-290, (1980).

[9] Filardo. G., La Rosa. F., Alfeo. G., Gambino. S.,Silvestri. G., "Electrochemical Production of Heterogeneous Nickel Catalysts for Organic Hydrogenations", Journal of Applied Eectrochemistry, vol 13, 403-409, (1983).

[10] Jansson. R.E.W., "The Approximate Costing of Electro-Organic Processes", Journal of Applied Electrochemistry, vol 12, 163-169, (1982).

[11] Pletcher. Derek., Chapman, and Hall., "Organic Electrosynthesis", Industrial Electrochemistry, (1984).

[12] Lohrberg. K., Kohl. P., "Preparation and Use of Raney-Ni Activated Cathodes for Large Scale Hydrogen Production", Electrochemica Acta, vol 29, no 11, 1557-1561, (1984).

[13] Janua. M.B.I., and LeRoy. R.L., "Electrocatalyst Performance in Industrial Water Electrolysers", Int. J. Hydrogen Energy, vol 10, no 1, 11-19, (1985).

[14] Brossard. L., "Electrocatalytic Performance of a Cathode Material for Industrial Water Electrolysers", Int. J. Hydrogen Energy, vol 13, no 5, 315-317, (1988).

[15] LeRoy. R.L., "Hydrogen Production by the Electrolysis of Water", J. Electrochem. Soc., vol 130, no 11, 2158-2163, (1983).

[16] Ohta. T., Funk. J.E., Porter. J.D., and Tilak. B., "Hydrogen Production from Water: Summary of Recent Research and Development Presented at the Fifth WHEC", Int. J. Hydrogen Energy, vol 10, no 9, 571-576, (1985).

[17] Bélanger. G., and Vijh. A.K., "Recent Trends in Hydrogen Energy in Canada with a Focus on Work at the Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ)", Int. J. Hydrogen Energy, vol 9, no 4, 285-291, (1984).

[18] LeRoy. R.L., Janjua. M.B.I., Renaud. R., and Leuenberger. U., "Analysis of Time-Variation Effects in Water Electrolyzers", Journal of the Electrochemical Society, vol 126, no 10, 1675-1681, (1979).

[19] Ahmed. S.M., "The Canadian Contribution to the I.E.A. Work on Photoelectrolysis of Water", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11, no 10, 627-637, (1986).

[20] LeRoy. R.L., Stuart. A.K., "Unipolar Water Electrolysers: A competitive Technology" J. Hydrogen Energy, vol 18, no 11, (1986)

[21] Wendt. Hartmut., Imarisio. Giancarlo., "Nine Years of Research and Development on Advanced Water Electrolysis. A Review Of The Research Programme Of The Commission Of The European Communities", Journal of applied electrochemistry, vol 18, 1-14, (1988).

[22] Tilak. B.V., Lu. P.W.T., Colman. J.E., and Srinivasan. S., "Electrolytic Production of Hydrogen", Comprehensive treatise of electrochemistry, vol 2, 1982

[23] Brown. D.E., Mahmood. M.N., Man. M.C.M., Turner. A.K., "Low Overvoltage Electrocatalyst for Hydrogen Evolving Electrodes", Int. J. Hydrogen Energy, vol 7, no 5, 405-410, (1982).

[24] Pshenichnikov. A.G., "Hydrogen Evolution on Cathodes with a Surface Skeleton Catalyst", Int. J. Hydrogen Energy, vol 7, no 1, 51-59, (1982).

[25] Vijh. A.K., Bélanger. A., "Electrocatalysis of The Hydrogen Evolution Reaction by Metals and Silver-Palladium Alloys in Relation to their Electronic Configuration", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11, no 3, 147-151, (1986).

[26] Hall. D.E., Sarver. J.M., Gothard. D.O., "Hydrogen Evolution Cathodes With AB_5-Catalysed Coatings", Int. J. Hydrogen Energy, vol 13, no 9, 547-561, (1988).

[27] Huot. J.-Y. and Brossard. L., "Cathodic Behavior of Amourphous $Ni_{0.33}$ $Zr_{0.67}$ Alloy in 30 w/o KOH at 70°C ", Int. J. Hydrogen Energy, vol 12, no 9, 599-605, (1987).

[28] Endoh. E., Otouma. H., Morimoto. T., Oda. Y., "New Raney Nickel Composite-Coated Electrode for Hydrogen Evolution", Int. J. Hydrogen Energy, vol 12, no 7, 473-479, (1987).

[29] Kenjo. T., "Depolarization Induced By Applying The Load in Very Wettable Raney Nickel Hydrogen Electrodes", Electrochimica Acta, vol 31, no 12, 1617-1623, (1986).

[30] Kenjo. T., "Doping Effects of Transition Metals on the Polarization Characteristics in Rraney Nickel Hydrogen Electrodes", Electrochimica Acta, vol 33, no 1, 41-46, (1986).

[31] Andricacos. P.C., Arana. C., Tabib. J., Dukovic. J., Romankiw. L.T., "Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys", J. Electrochem. Soc., vol 136, no 5, 1336-1340, (1989).

[32] Brown. D.E., Mahmood. M.N., Man. M.C.M., Turner. A.K., "Preparation and Caracterization of Low Overvoltage Transition Metal Alloy Electrocatalysists for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions", Electrochimica Acta , vol 25, no 11, 1551-1556, (1984).

[33] Miles. M.H., Kissel. G., Lu. P.W.T., Srinivasan. S., "Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solution", J. Electrochem. Soc., vol 123, no.3, 332-336, (1976).

[34] Pletcheur. Dereck., " Chapitre 15",Journal of Applied Electrochemistry, vol 14, 403-415, (1984).

[35] Hall. D.E., "Electrodes for Alkaline Water Electrolysis", J. Electrochem. Soc., vol 128, no 4, 740-746, (1981).

[36] Jaksic. M.M., "Towards the Reversible Electrode for Hydrogen Evolution in Industrially Important Electrochemical Processes", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11, no 8, 519-532, (1986).

[37] Tseung. A.C.C., and Botejue. J., "Some Fundamental and Practical Aspects of Electrocatalysis for Water Electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11, no 2, 125-127, (1986).

[38] Appleby. A.J., Crepy. G., and Jacquelin. J., "High Efficiency Water Electrolysis in Alkaline Solution", Int. J. Hydrogen Energy, vol 3, 21-37, (1978).

[39] Tilak. B.V., Yeo. R.S., and Srinivasan S., "Electrochemical Energy Conversion-Principles" ,Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol 1, 1982

[40] Srinivasan. S., and Salzano. F.J., "Prospects for Hydrogen Production by Water Electrolysis to be Competitive with Conventional Methods", Int. J. Hydrogen Energy, vol 2, 53-59, (1977).

[41] Huot, J.-Y, Trudeau, M.,Brossard, L., Schulz, R., "Hydrogen Evolution on some Ni-Base Amorphous Alloys in Alkaline Solution", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 14, 319-322, (1989).

[42] Kenjo. T, "Chromium-doped Raney Nickel Catalyst for hydrogen electrodes in alkaline fuel cells", J. Electrochem. Soc., vol 132, 383-386, (1985).

[43] Mund, K., Richter. G., Sturm. F.von., "Titanium-Containing Raney Nickel Catalyst for Hydrogen Electrodes in Alcaline Fuel Cell Systems", J. Electrochem. Soc., vol 124, 1-6, (1977).

[44] Kenjo. T., "Influence of the Electrolyte Concentration on the Polarization Characteristics in PTFE-Bonded Raney Nickel Hydrogen Electrodes", J. Electrochem. Soc., vol 133, 2051-2058, (1986).

[45] Vasant. R. Choudhary., Sudhakar. K. Chaudhari, Ashok. N. Gokarn., "A Kinetic Model for Leaching Process in Preparation of Raney-Nickel Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res. vol 28, 33-37, (1989).

[46] Lain. M.J., Pletcher. D., "In Situ Electrodeposition of Catalysts for the Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Molecules-I. The Deposition of Nickel", Electrochimica. Acta. vol 32, 99-107, (1987).

[47] Ananth. M.V., Parthasaradhy. N.V., "EPR Study Of Nickel-Zinc-Iron Electrodeposits for Alkaline Water Electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy, vol 14,361-363, (1989).

[48] De Carvalho. J., Tremiliosi Filho. G., Avaca. L.A., Gonzalez E.R., "Electrodeposits of Iron and Nickel-Iron for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions", Int. J. Hydrogen Energy, vol 14, 161-165, (1989).

[49] Pletcher. Derek., "Electrocatalysis: Present and Future", Journal of applied electrochemistry, vol 14, 403-415, (1984).

[50] LeRoy. R.L., "Industrial Water Electrolysis :Present and Future", Int. J. Hydrogen Energy, vol 8, no 6, 401-417, (1983).

[51] Fleischmann, and Pletcher. D., "Electrochemistry", Chemistry in Britain, vol 11, 50-54, (1975).

[52] Raney. Murray., "Catalysts from Alloys", Industrial and Engineering Chemistry, vol 32, no 9, 1199-1203, (1940).

[53] Jaksic. M.M., "Electrocatalysis of Hydrogen Evolution in the Light of the Brewer-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases", Electrochemica Acta, vol 29, no 11, 1539-1550, (1984).

[54] Jaksic. M.M., "Advances in Electrocatalysis for Hydrogen in the Light of the Brewer-Engel Valence-Bond Theory", Int. J. Hydrogen Energy, vol 12, no 11, 727-752, (1987).

[55] Andricacos. P.C., Arana. C., Tabib. J., Dukovic. J., Romankiw. L.T., "Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys", J. Electrochem. Soc., vol 136, no 5, 1336-1340, (1989).

[56] Matulis, J., Slizys, R., "On Some Characterististics of Cathodic Processes in Nickel Electrodeposition", Electrochim. Acta., vol 9, 1177-1188, (1964).

[57] Mitra. S.K., Ragunathan. P., Nayar. M.G., "Porous Nickel Electrodes in Water Electrolysis 2. Use of Porous Nickel Electrodes in Multicell Module", Int. J. Hydrogen Energy, vol 6, no 5, 497-507, (1981).

[58] Khalil, R.M., "Electrodeposition of Catalytically Active Nickel Powders from Electrolytes of Various Anionic Compositions", Journal of applied electrochemistry, vol 18, 292-297, (1988).

[59] Ragunathan. P., Mitra. S.K., Nayar. M.G., " Porous Nickel Electrodes in Water Electrolysis 1. Electrode Preparation and Polarization Studies in Strong Alkali", Int. J. Hydrogen Energy, vol 6, no 5, 487-496, (1981).

[60] Tafel, K."The Equation", Physics chem., vol 50, 641-680

[61] Murray, J.N. and Yaffe, M.R., "14th Intersociety Energy Conversion Engeering Conference", Proceedings, Vol 1, 747-755, 1979

[62] Moran, P.J and Stoner, G.E., "Industrial Water Electrolysis", The electrochemical society softbound proceedings series, vol 78-4, 169, 1978

[63] Raney. Murray., "Catalysts from Alloys", Industrial and Engineering Chemistry, vol 32, no 9, 1199-1203, (1940).

[64] Boodts, J.C.F., Trasatti, S., "Hydrogen Evolution on Iridium Oxide Cathodes ", Journal of applied electrochemistry, vol 19, 255-262, (1989).

[65] Savadogo, Oumarou., "Etude de la photoelectrolyse de l'eau par quelques materiaux semi-conducteurs", Ecole Nationale Superieure d'ingenieurs de Caen, (1981).

[66] Yoshida, Shizuo., Niiyama, Hiroo. and Echigoya, Etsuro., "Reduction of Heteropoly Compounds with Hydrogen. Roles of Countercations", J. Phys. Chem. vol 86, 3150-3154, (1982).

[67] Hayashi, H. and Moffat, J.B., "The Properties of Heteropoly Acids and the Conversion of Methanol to Hydrocarbons", Journal of catalysis, vol 77, 473-484, (1982).

[68] Kumar. J., Saxena. S., "Electrochemical Investigation of Hydrogen Absorption in Titanium-Based Intermetallics", Int. J. Hydrogen Enery, vol 14, 331-337, (1989).

[69] Bodard, Michel., "La cinetique des reactions en catalyse heterogene", Paris Masson, (1982)

[70] Wendt. H., "Electrocatalysis in Organic Electrochemistry", Electrochemica Acta., vol 29, no 11, 1513-1525, (1984).

[71] Searson, P.C, Nagarkar, P.V. and Latanision, R.M.,"The Effect of Censity of States, Work Fonction and Exange Integral of Polycrystalline and Single Crystal Surfaces on the Hydrogen Evolution Reaction" Int. J. Hydrogen Energy, vol 14, 131-136, (1989).

[72] Trasatti, Sergio., "Work Function, Electronegaivity, and Electrochemical Behaviour of Metals III. Electrolytic Hydrogen Evolution in Acid Solutions" Electroanalytical Chemistry and interfacial Electrochemistry, vol 39, 133-184, (1972)

[73] Kumar. J., Saxena. S., "Electrochemical Investigation of Hydrogen Absorption in Titanium-Based Intermetallics", Int. J. Hydrogen Enery, vol 14, 331-337, (1989).

[74] Miles, M.H. and Thomas, M.A., "Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies", J. Electrochem. Soc., vol 123, no 10, 1459-1461, (1976).

[75] Struck, B.D., Neumeister, H. and Naoumidis, A., "Tungsten Carbide Cathodes for Hydrogen Production in Acidic Electrolytees", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11 no 8, 541-548, (1986).

[76] Herve, G., "Stades de reduction eleves de l*ion 12-tungstosilicate", Ann. Chim., 287-296, (1971).

[77] Jaksic. M.M., "Towards the Reversible Electrode for Hydrogen Evolution in Industrially Important Electrochemical Processes", Int. J. Hydrogen Energy, vol 11, no 8, 519-532, (1986).

[78] Candy, J-P. and Fouilloux, P., "The Pore Texture of Raney-Nickel Determined by Impedance Measurements", Electrochim. Acta., vol 27, 1585-1593, (1982).

[79] Candy, J-P. and Fouilloux, P., "The Caracterization of Porous Electrode by Impedance Measurements", Electrochim. Acta., vol 26, 1029-1034, (1981).

[80] Chopart, J-P et Olivier, A., "Etude de l'electrocristallisation du nickel. Influence du champs magnetique constant", Journees d'electrochimie '85, 28-31 mai 1985.

[81] Olivier, A. and Fahidy., "Metal Deposition in Magnetoelectrolysis Employing Low Frequency Sine-Pulse Trains", Journal of applied electrochemistry, vol 12, 417-423, (1982).

[82] Antropov, L., "Electrochimie theorique", Edition Moscou, 1979.

[83] J.Bard, Allen. and R.Faulkner, Larry., "Electrochimie, principes, methodes et applications.", Masson (1983)

[84] Wendt. H., Plzak. V., "Electrocatalytic and Termal Activation of Anodic Oxygen and Cathodic Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis", Electrochimica Acta, vol 28, no 1, 27-34, (1983).

[85] Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, 60 th edition, 1980

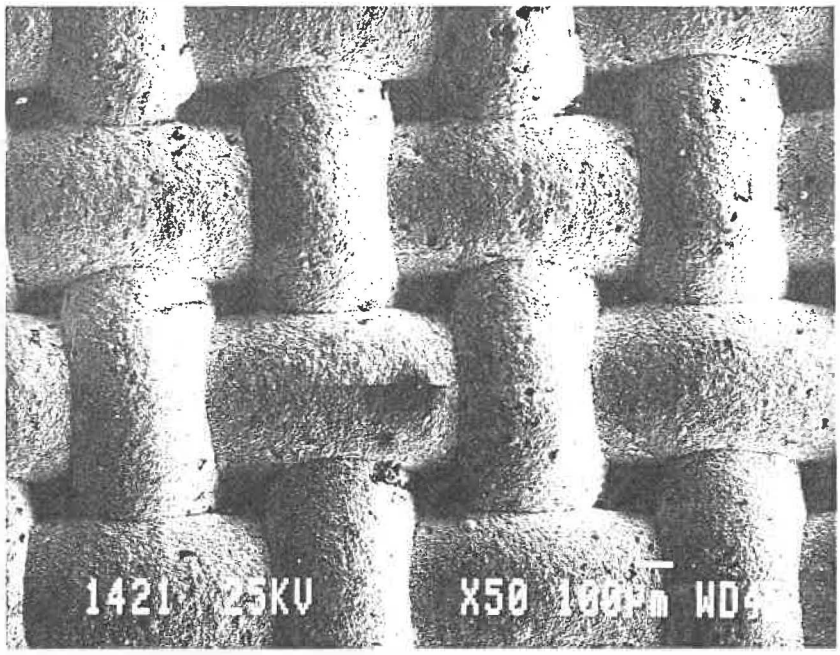
ANNEXE A

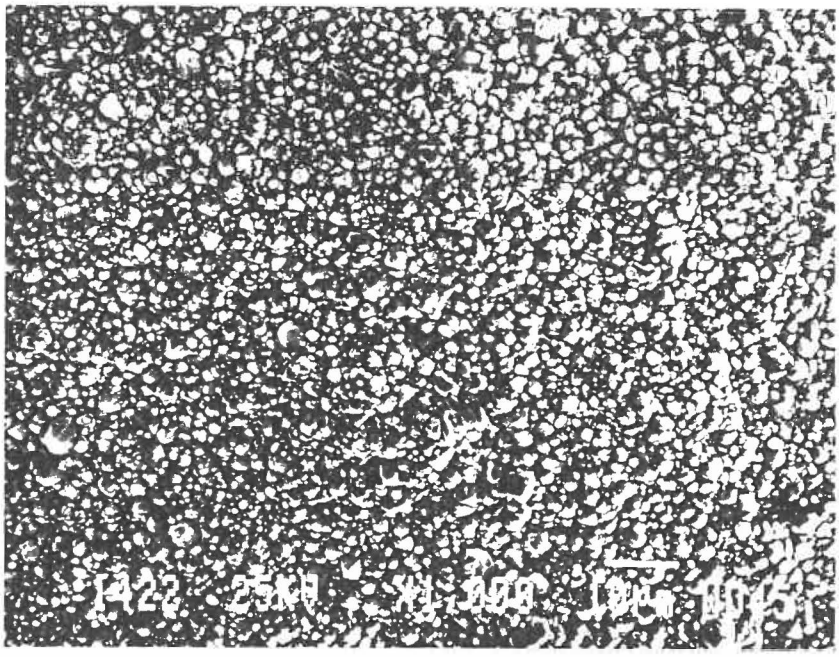
Photos faites à partir du microscope électronique à balayage

Toutes les électrodes ont été photographiées à deux grossissements différents. Les échantillons ont été nettoyés au méthanol, puis plongés dans un bain contenant des ultra-sons afin d'enlever la pellicule du vernis qui recouvre le contact électrique entre le fil et l'électrode.

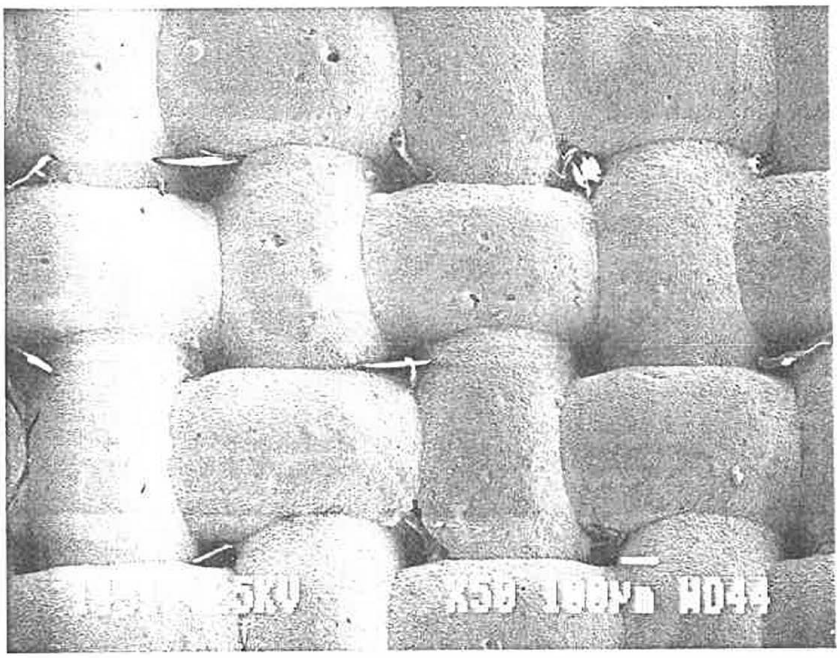
Nous avons utilisé la notation suivante pour les électrodes. Par exemple, si nous avons une électrodéposition de nickel seul alors la notation sera "Ni". Si nous avons ajouté X grammes d'hétéropolyacide, nous plaçons immédiatement après le nickel la quantité d'additif et on complète la formule en écrivant l'anion correspondant à l'hétéropolyacide. Par exemple, pour 8 grammes de dodécasilicotungstène, nous écrirons "$Ni8SiW_{12}O_{40}$" ou de manière plus générale "NiX(anion)". Cette notation a été utilisée, pour décrire tout au long de ce travail, nos électrodes ainsi que les photos suivantes.

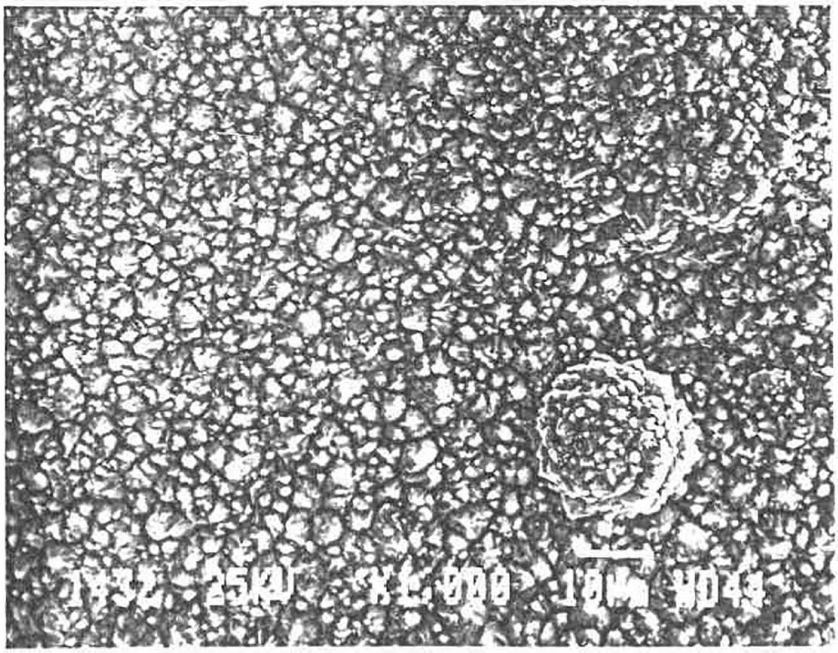
Ni (1)



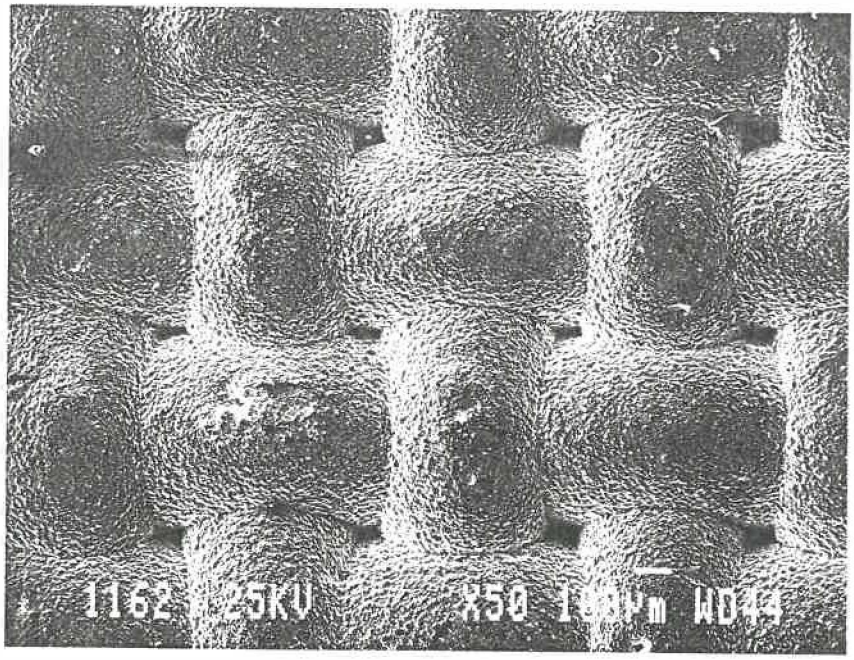


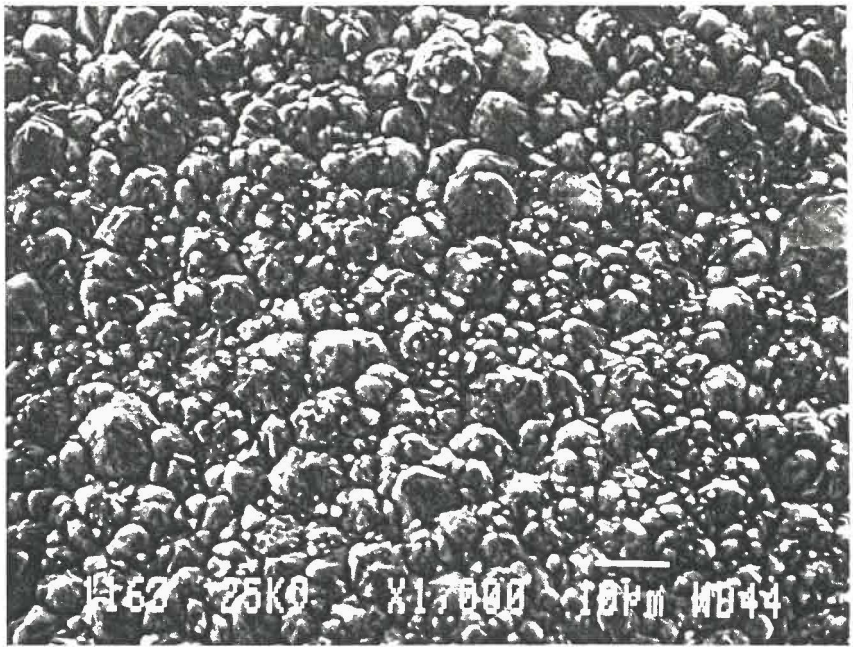
$Ni_4SiW_{12}O_{40}$



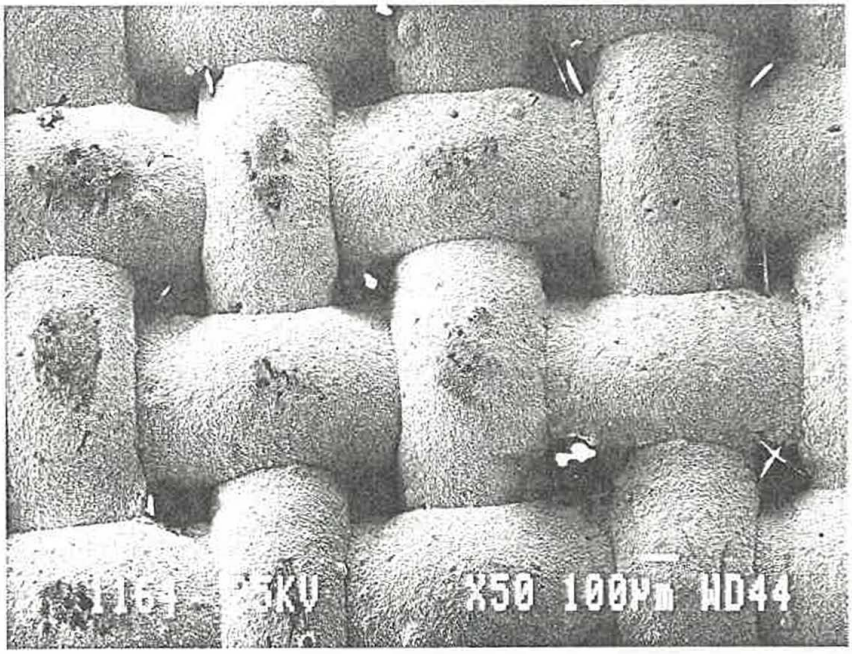


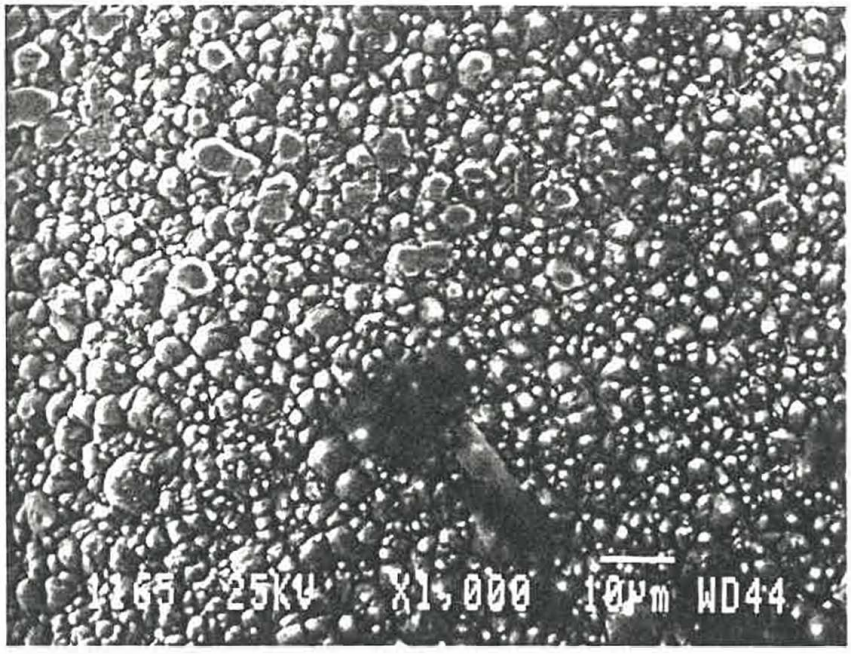
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$



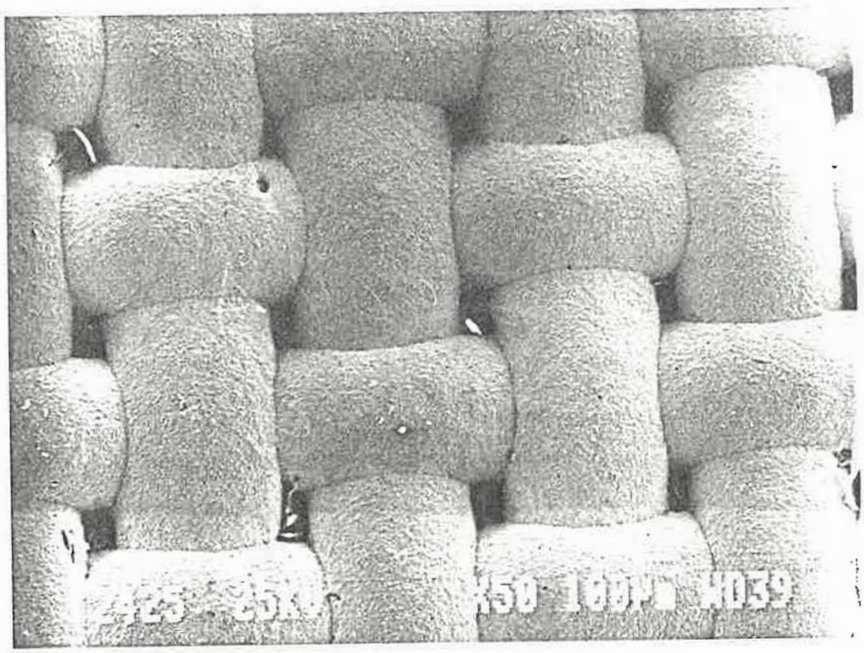


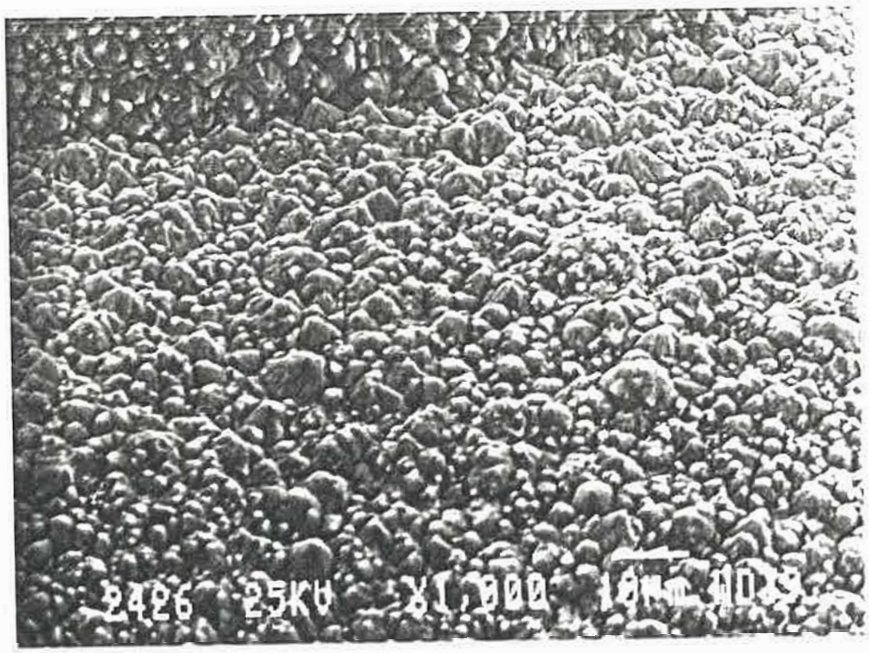
$Ni_{16}SiW_{12}O_{40}$



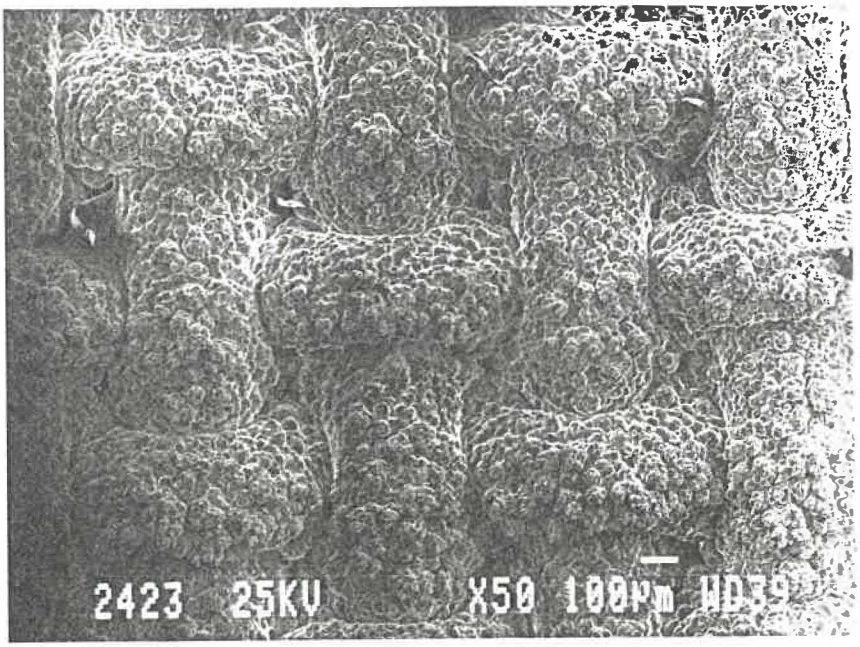


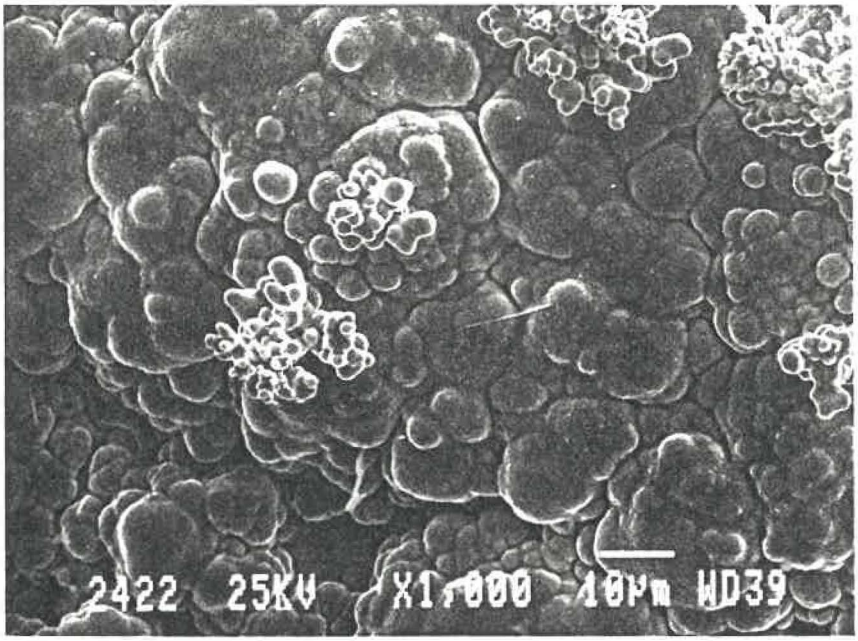
Ni32SiW12O40



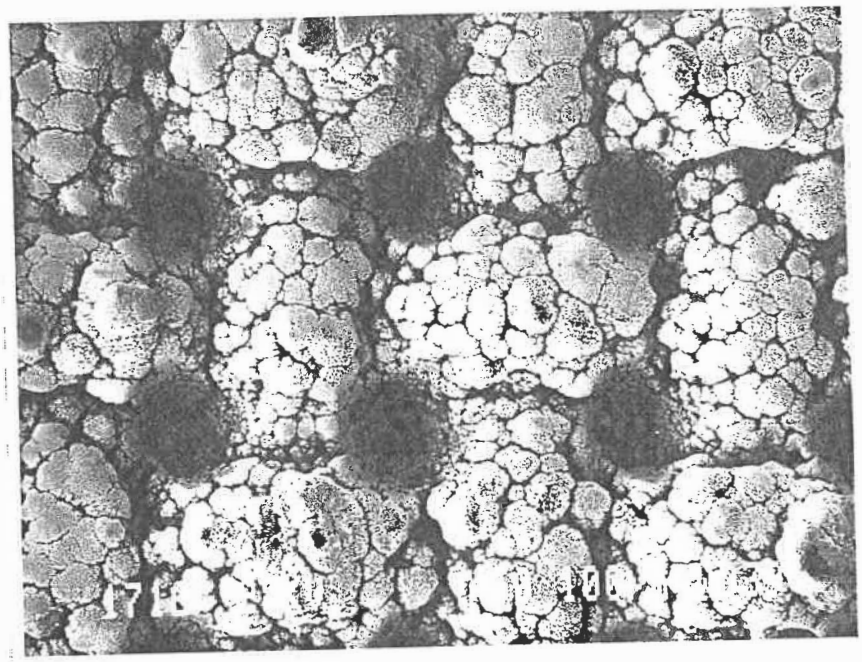


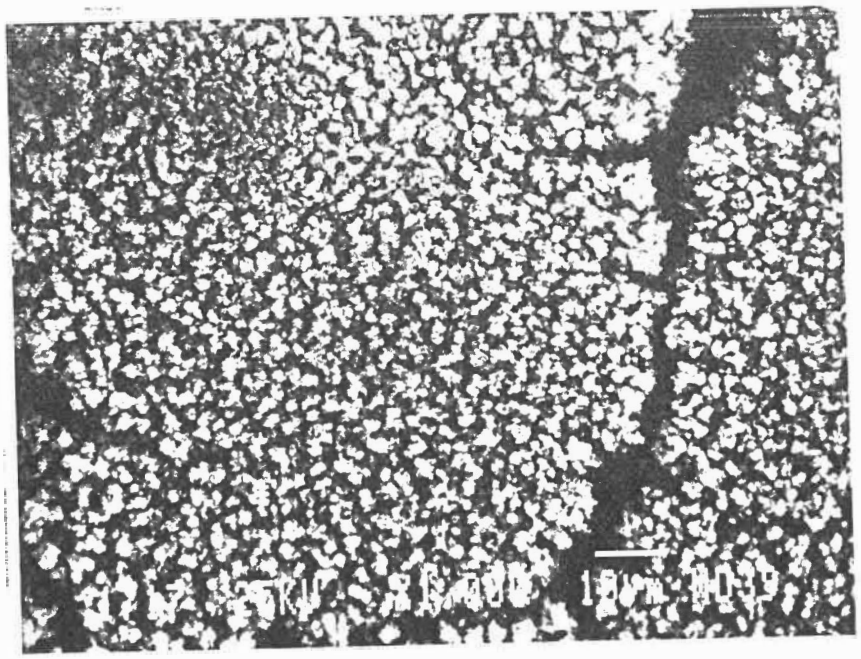
NiPbSn



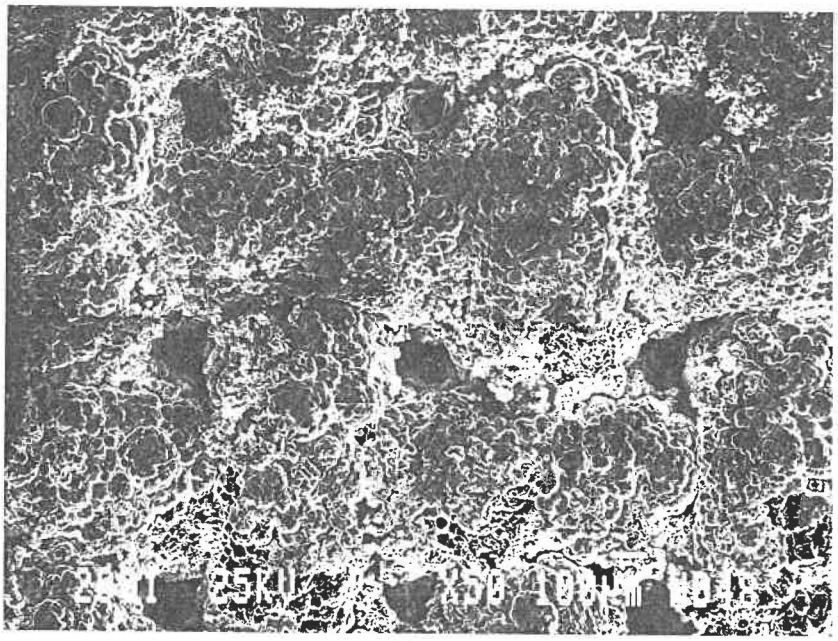


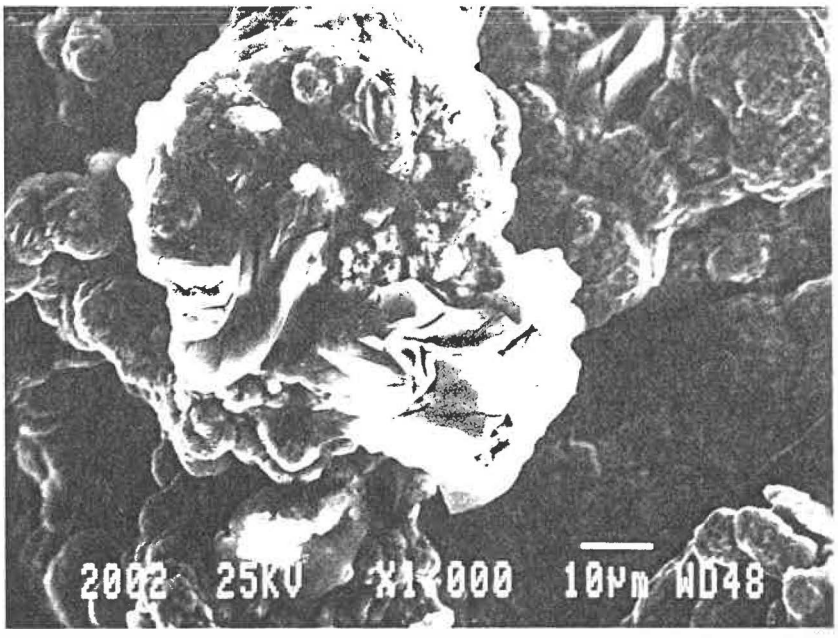
$NiPbSn_4SiW_{12}O_{40}$



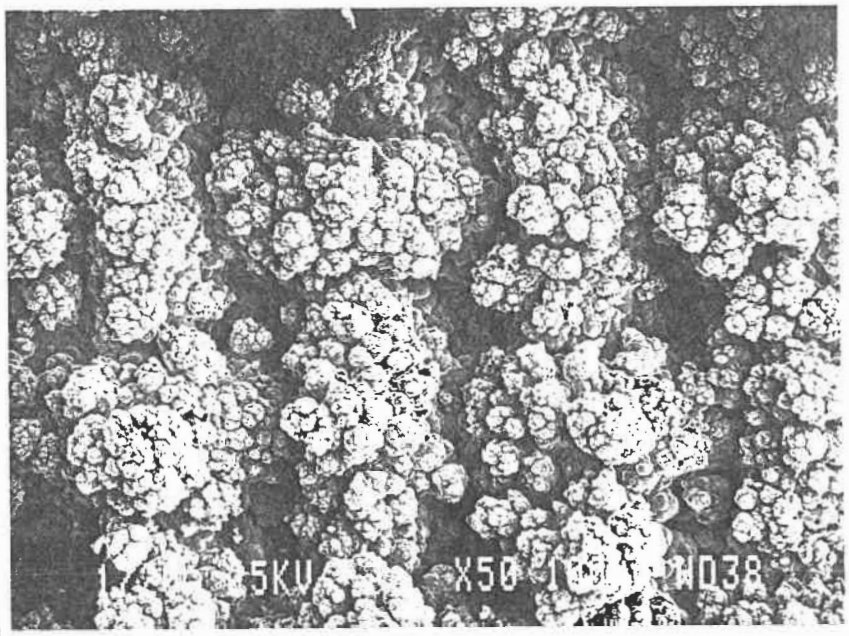


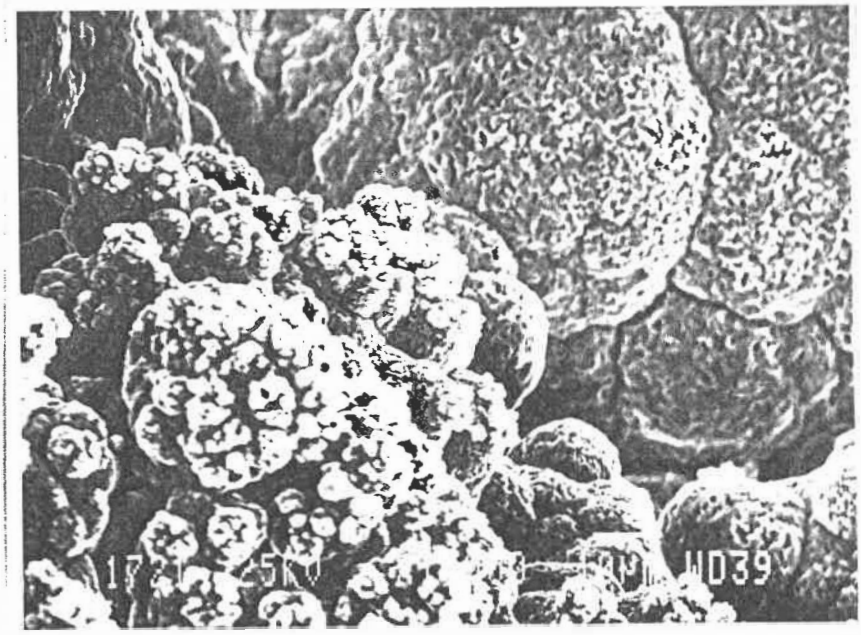
$NiPbSn_8SiW_{12}O_{40}$



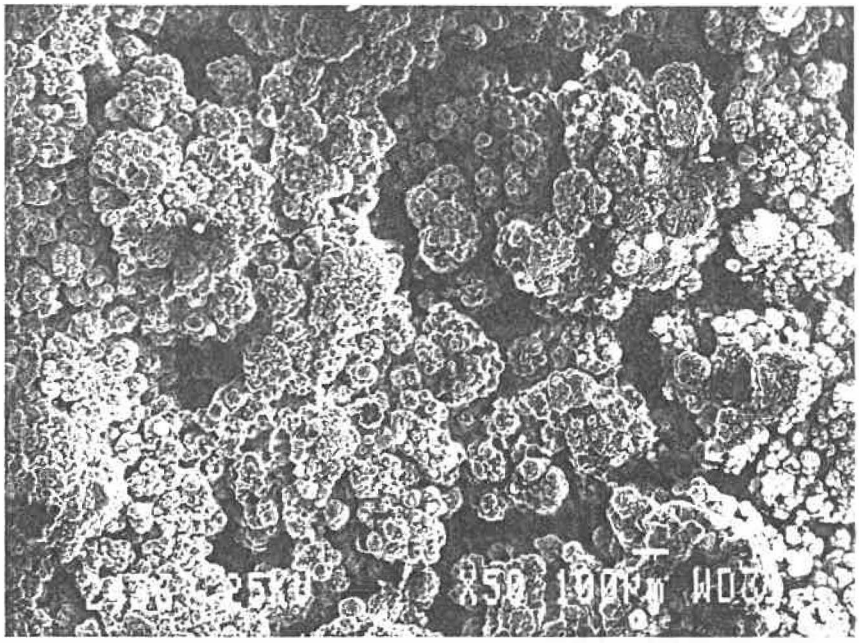


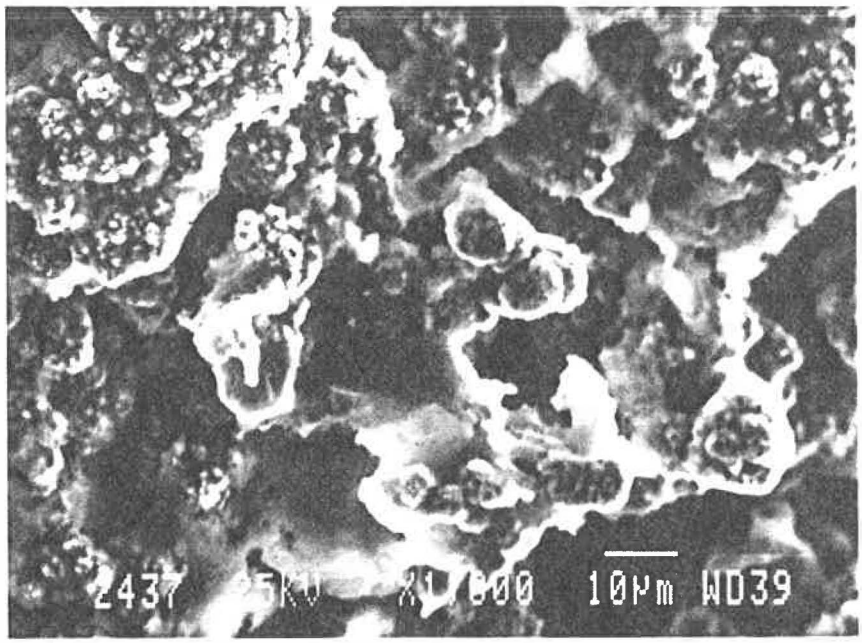
$NiPbSn_{16}SiW_{12}O_{40}$



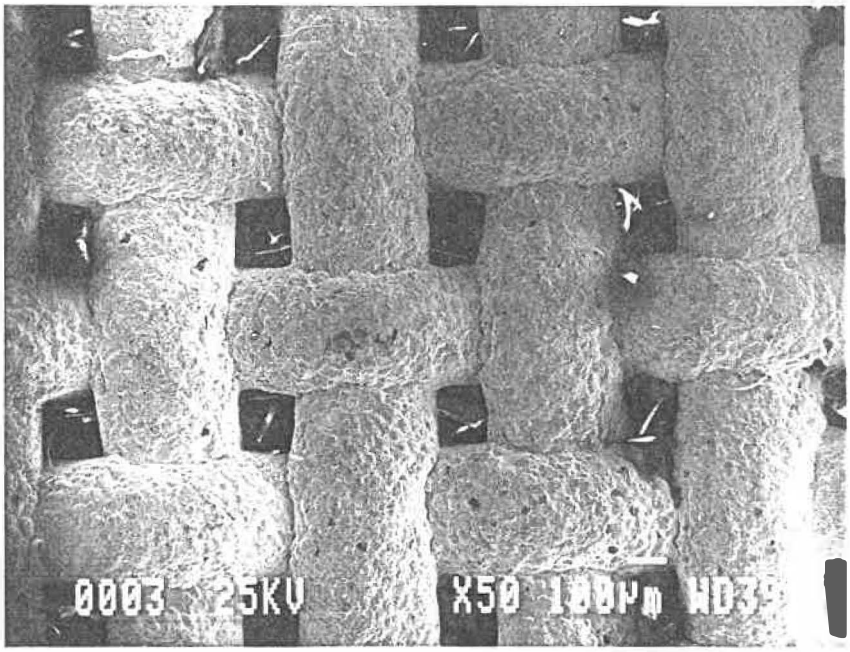


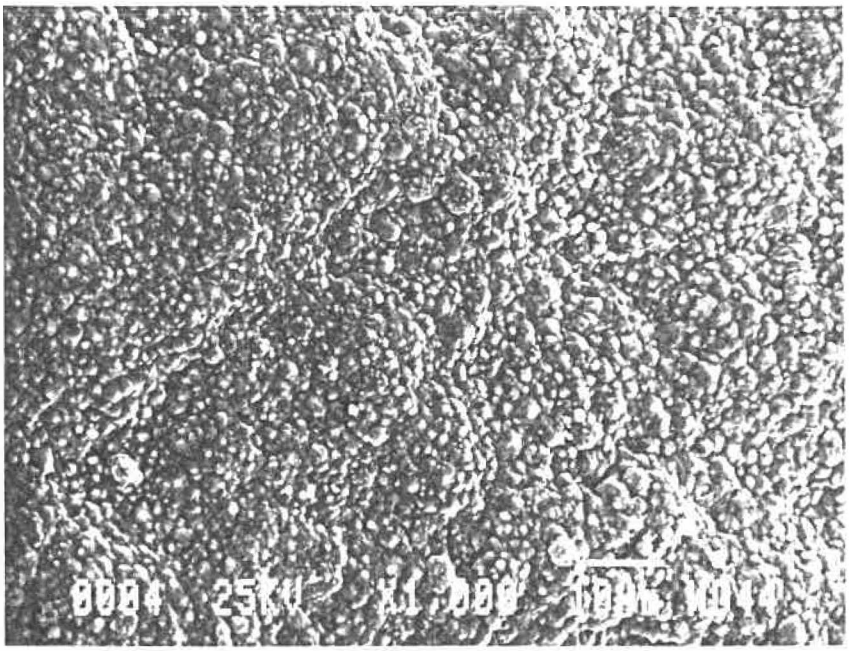
$NiPbSn_{32}SiW_{12}O_{40}$



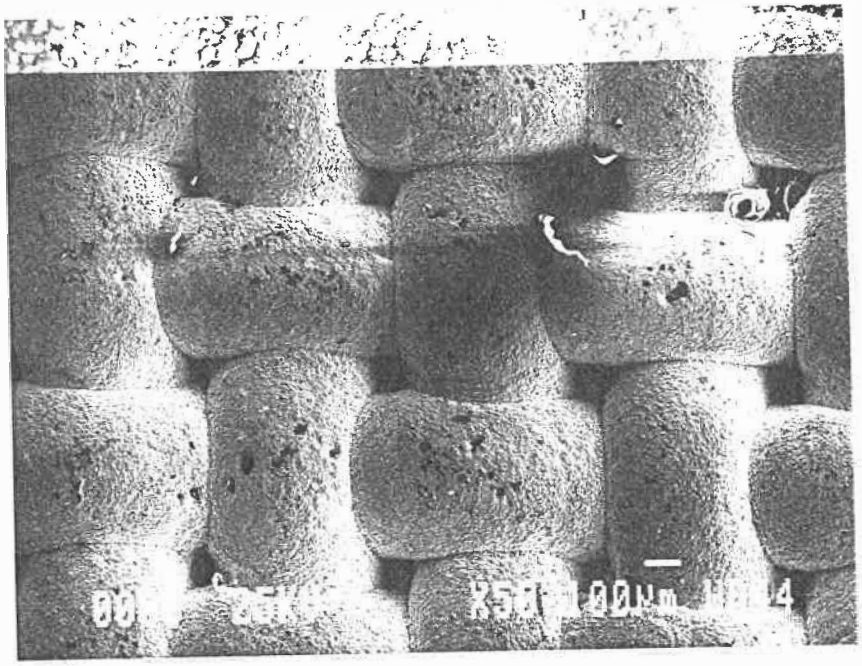


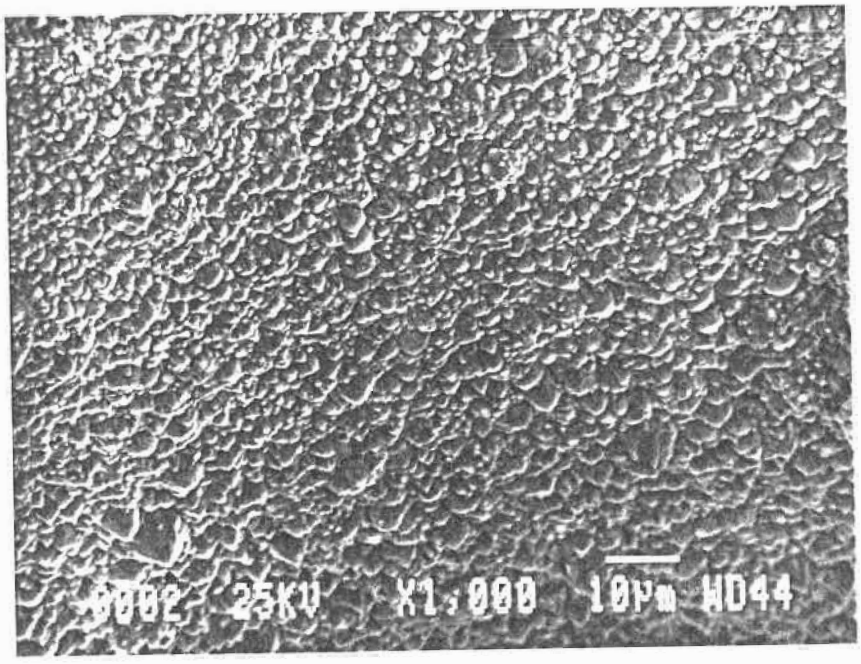
Ni8SiW12O40
T = 50 °C





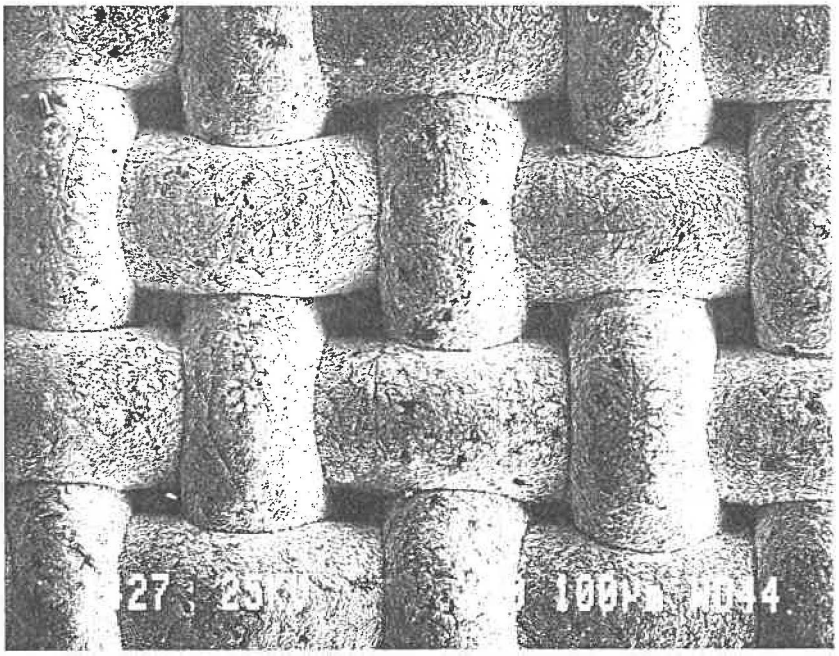
NiBSiW12O40
T = 60 °C

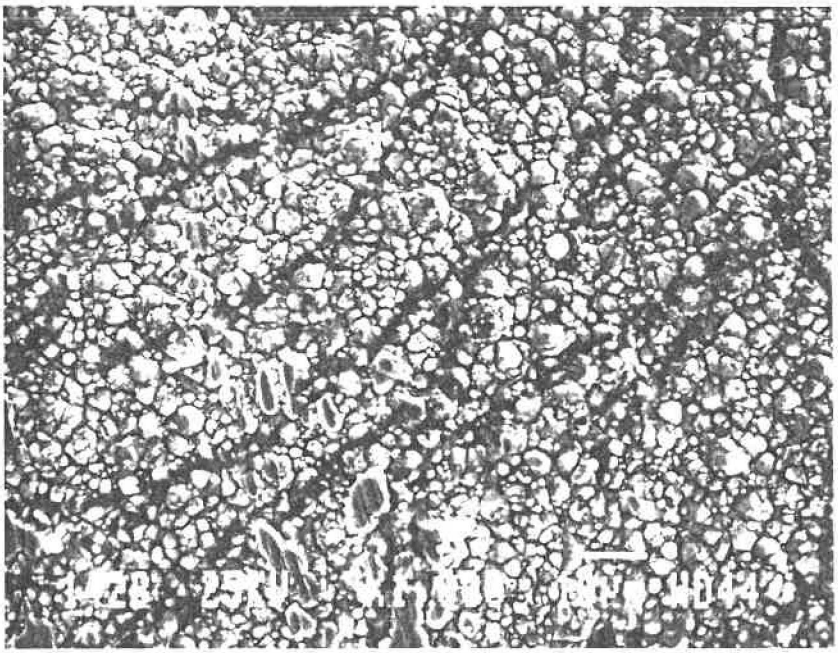




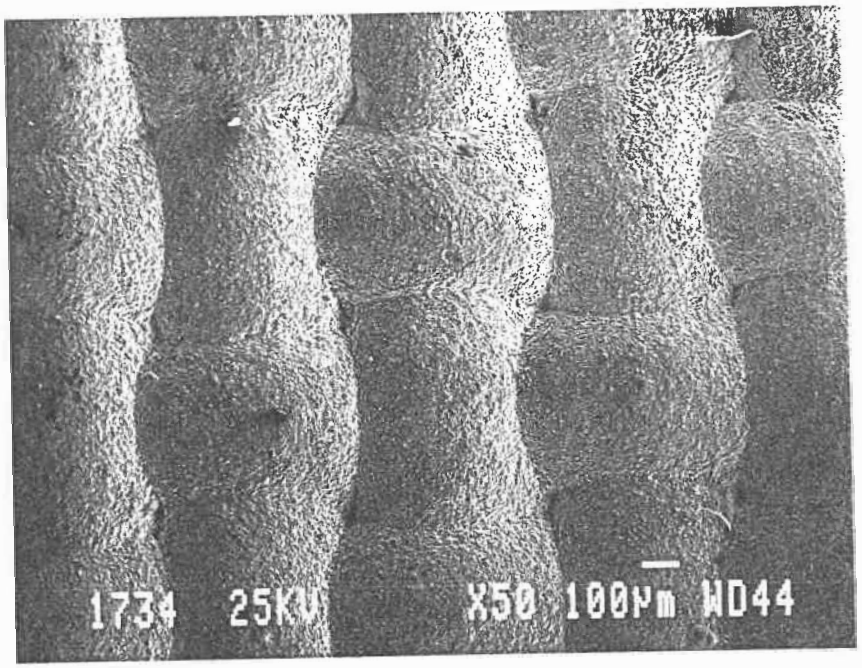
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$

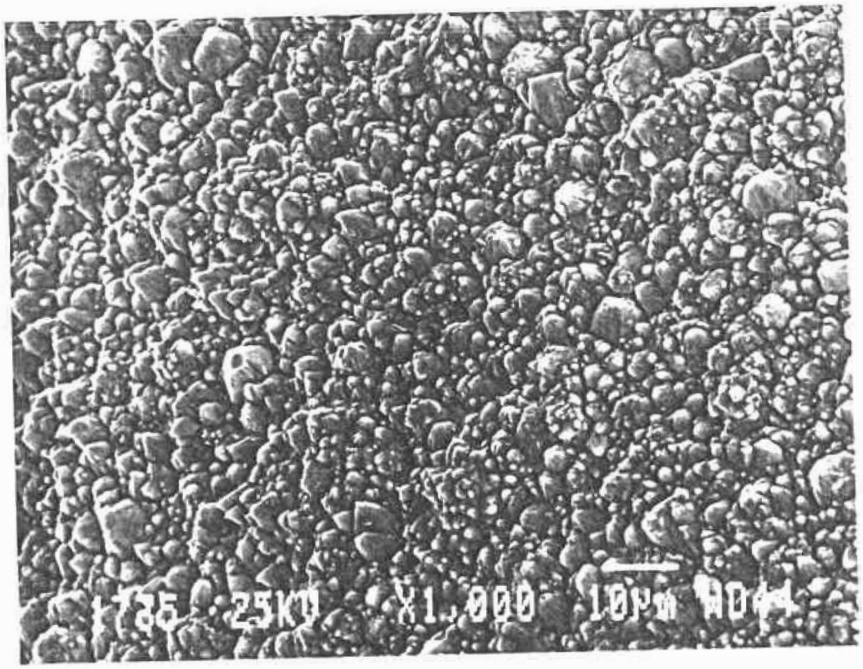
T = 70 °C





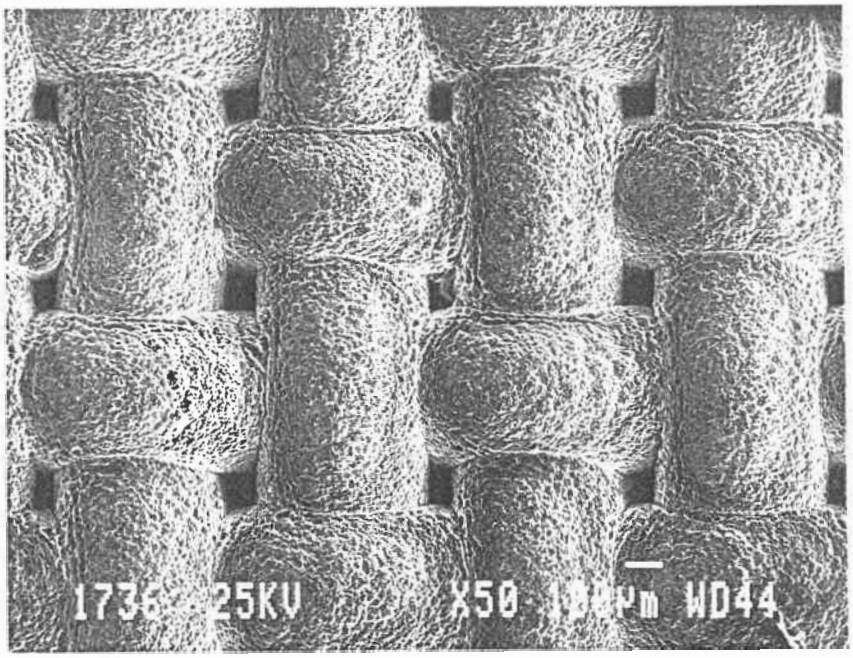
NiBSiW12O40
T = 80 °C

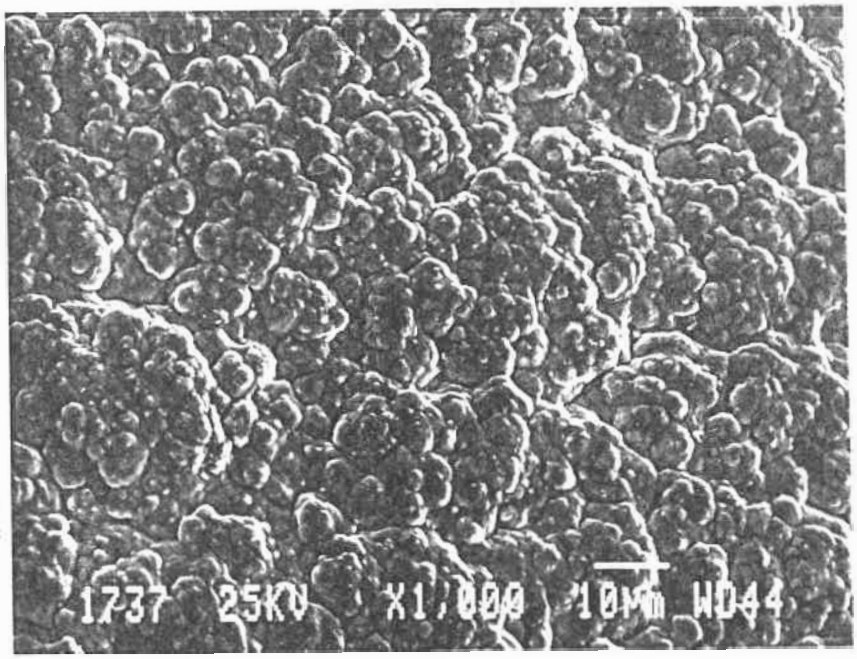




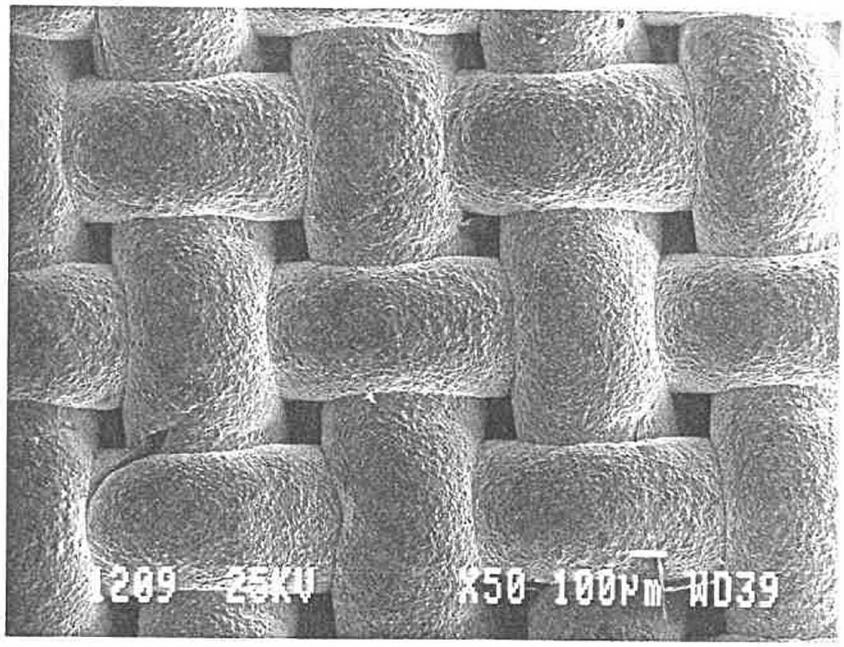
$Ni_8SiW_{12}O_{40}$

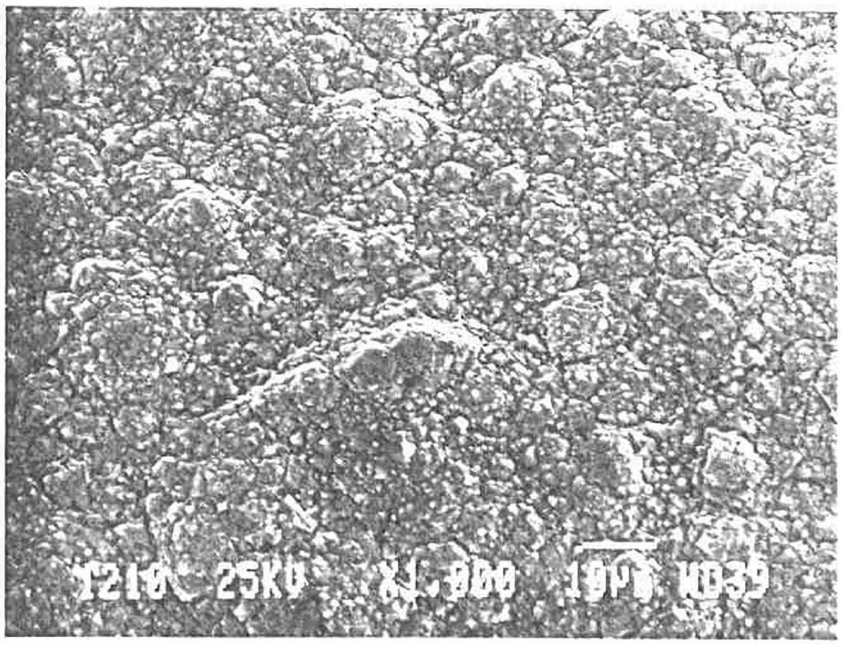
T = 90 °C



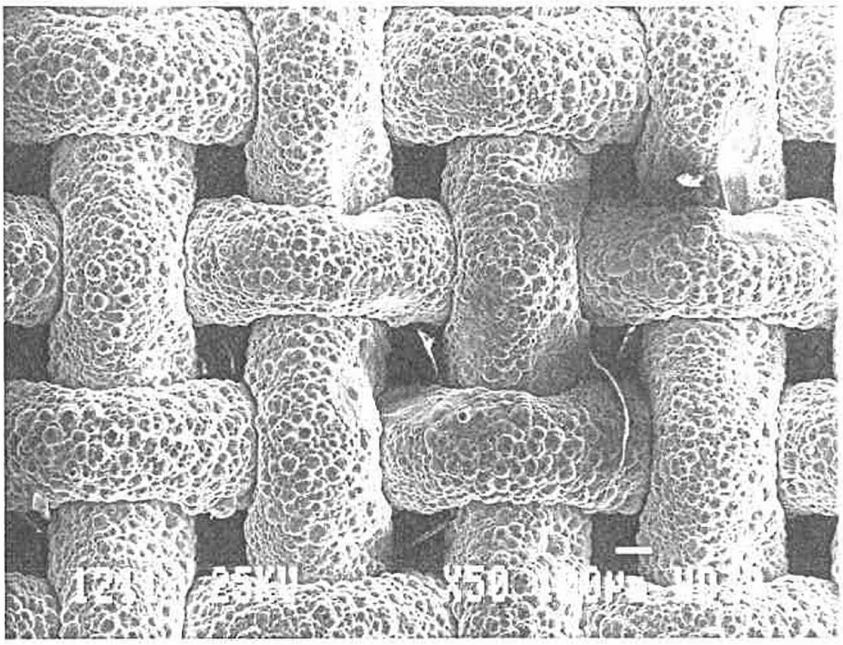


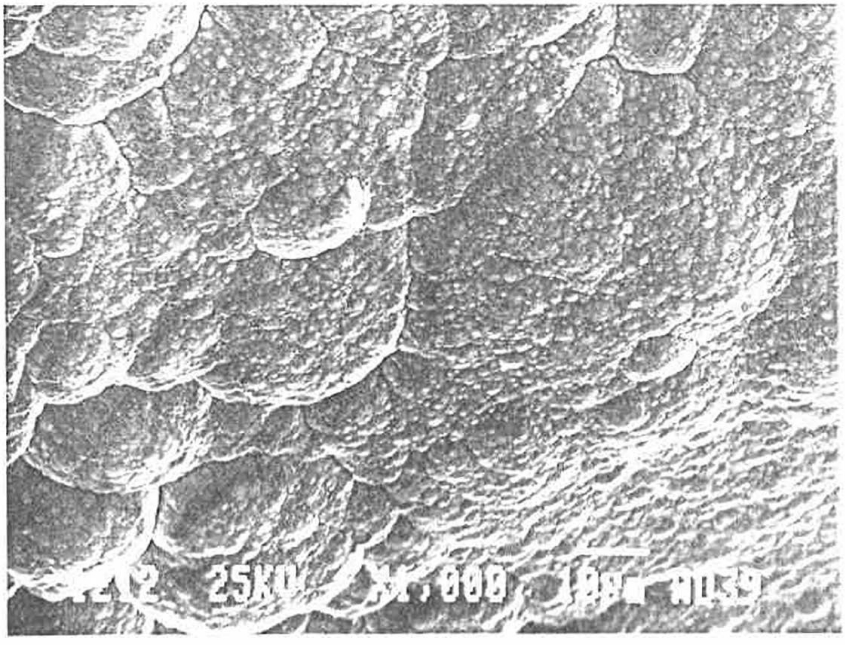
Ni (2)





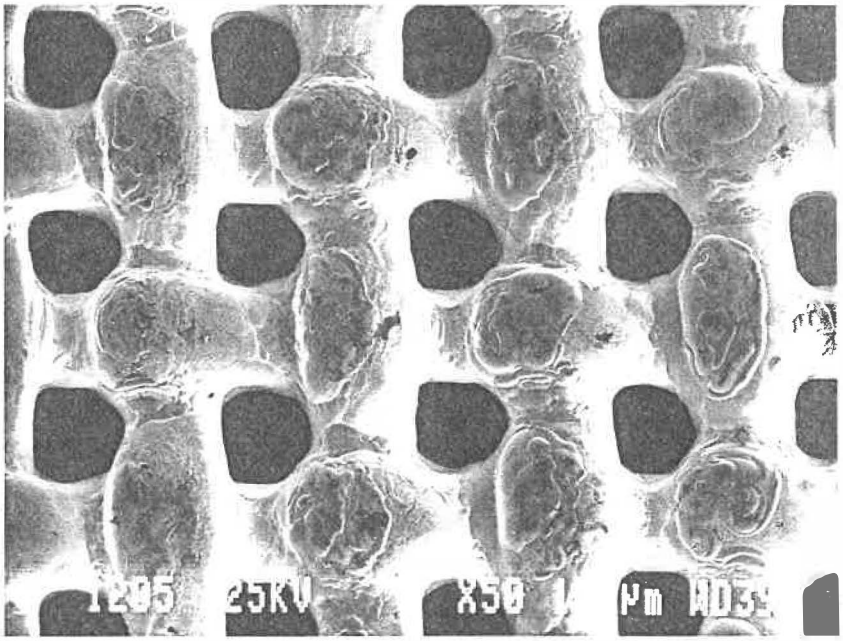
NiBSiW12O40 (2)

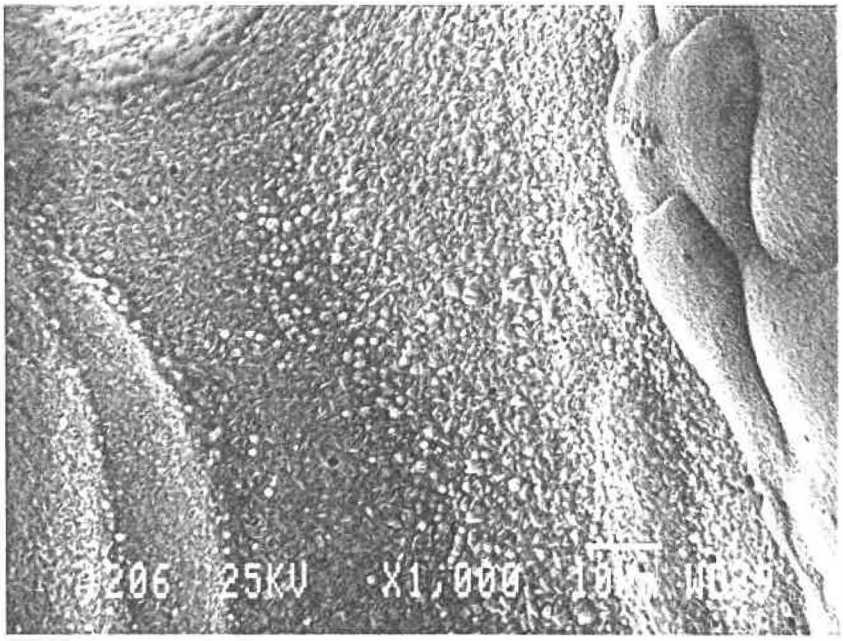




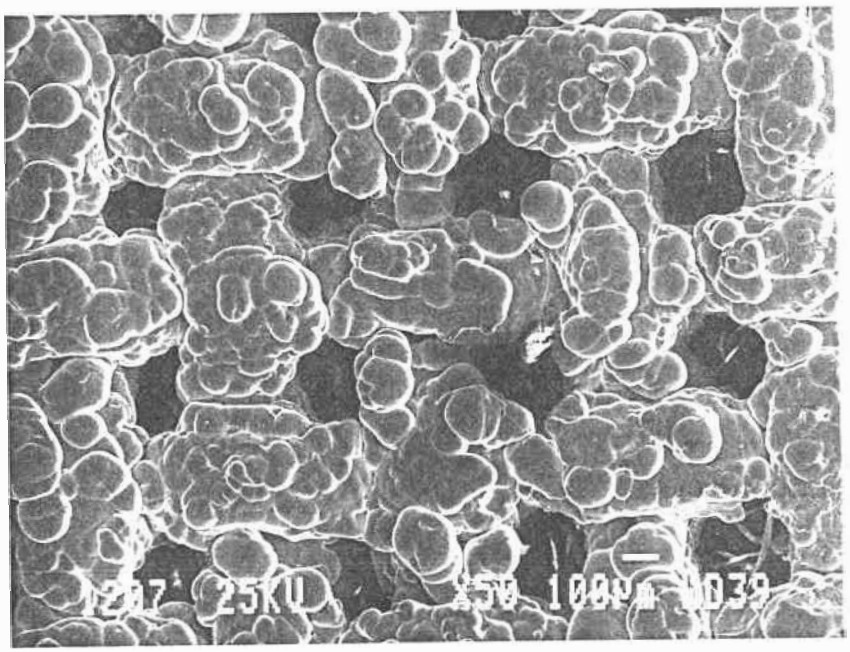
Ni

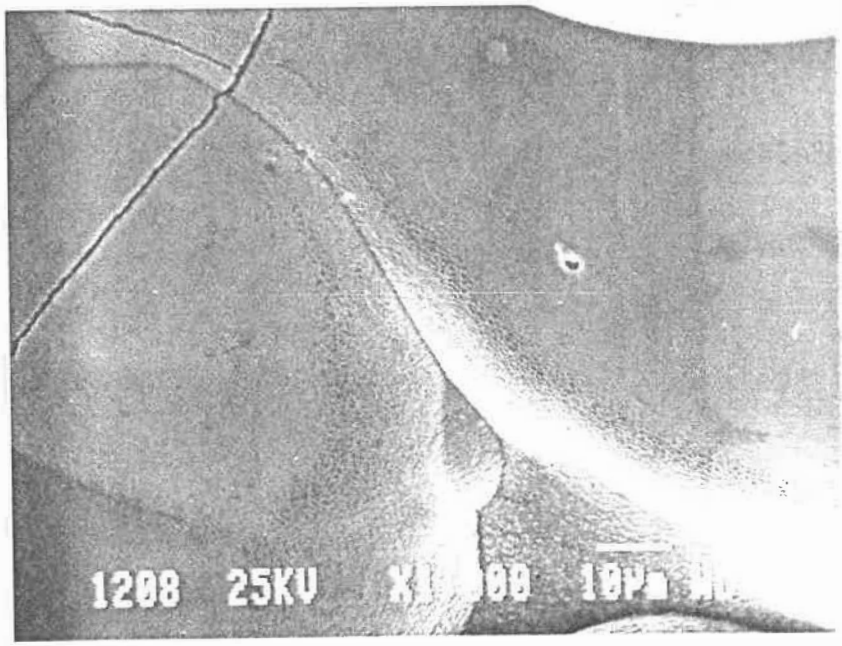
Avec acétate





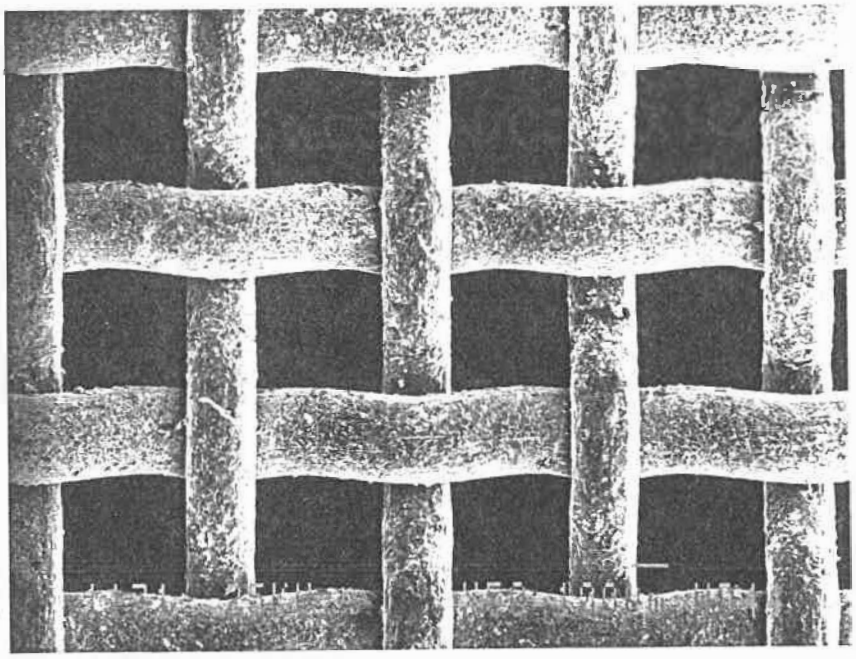
Ni8SiW12O40
Avec acétate

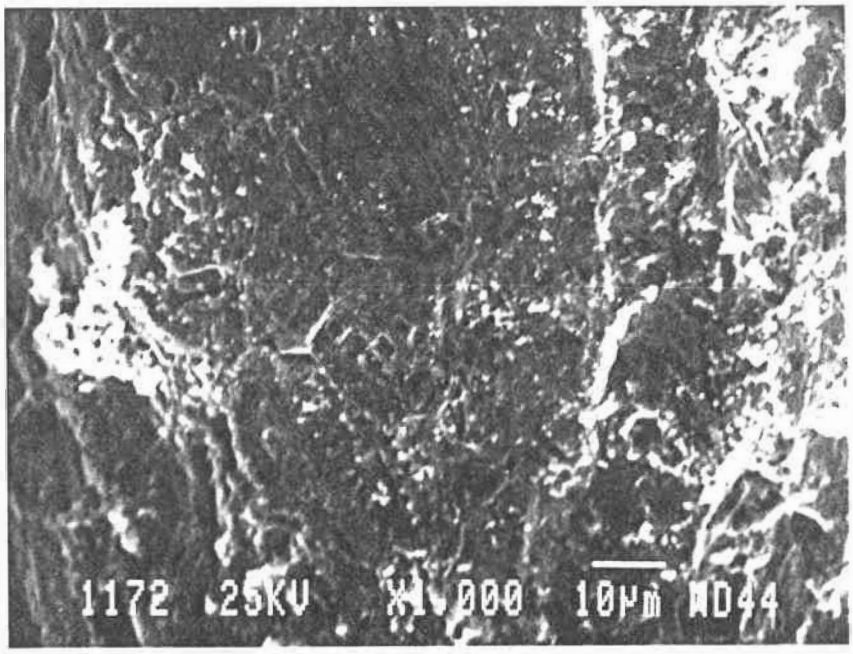




$NiBSiW_{12}O_{40}$ (1)

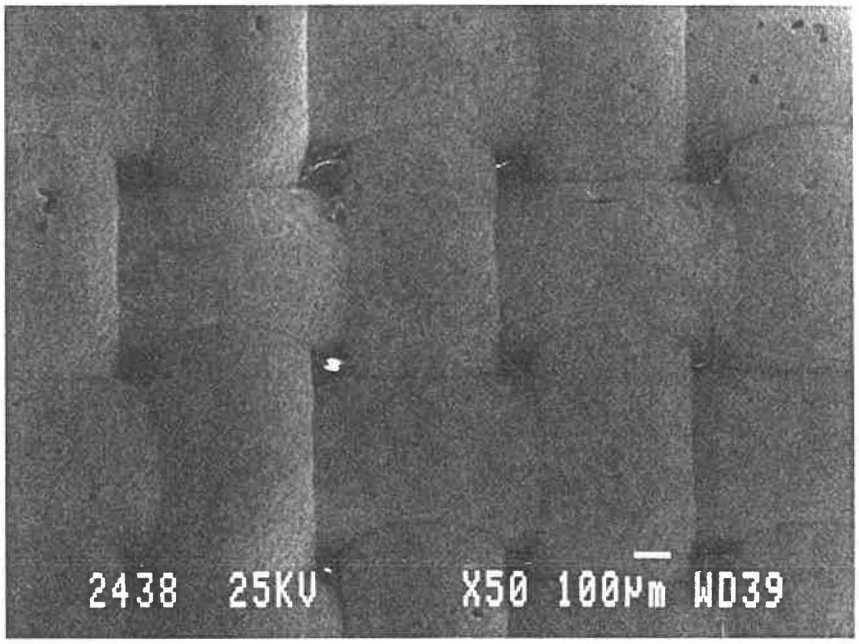
Avec sulfate

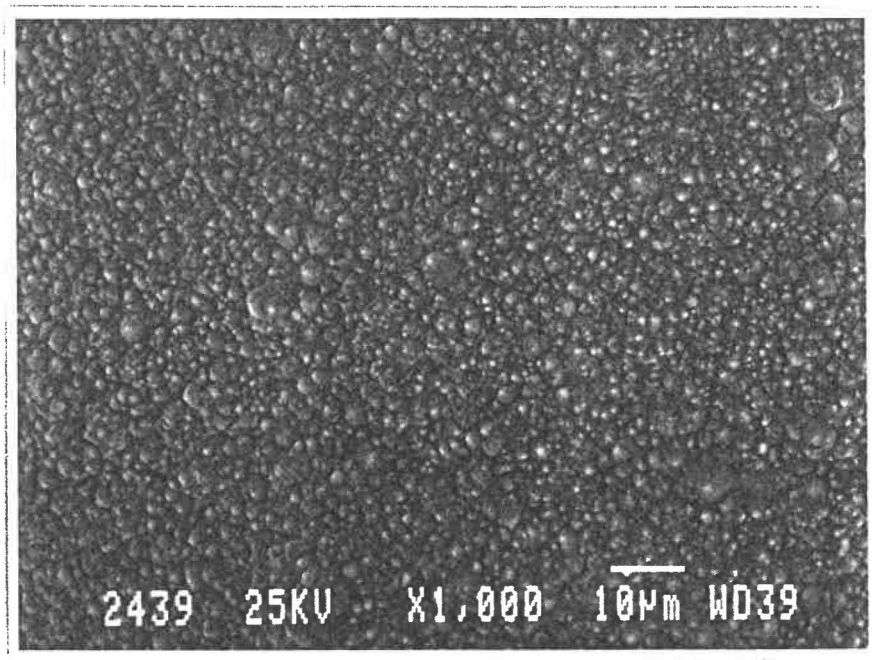




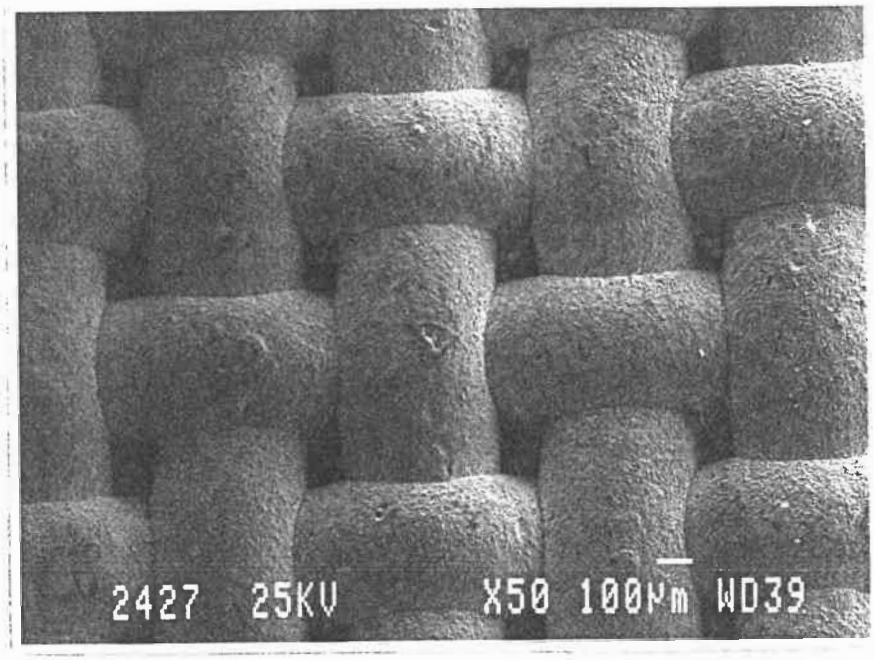
$NiBSiW_{12}O_{40}$ (2)

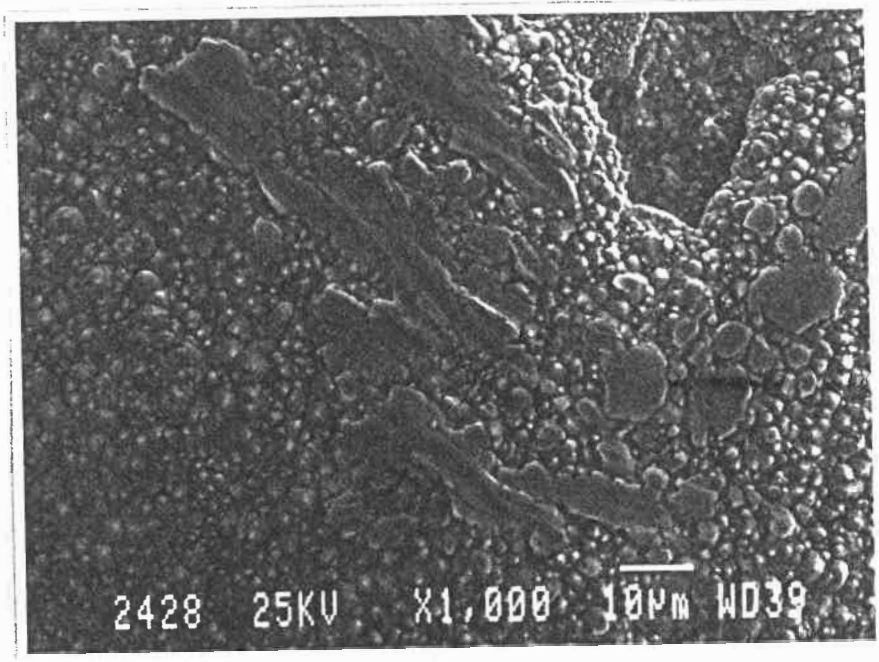
Avec sulfate



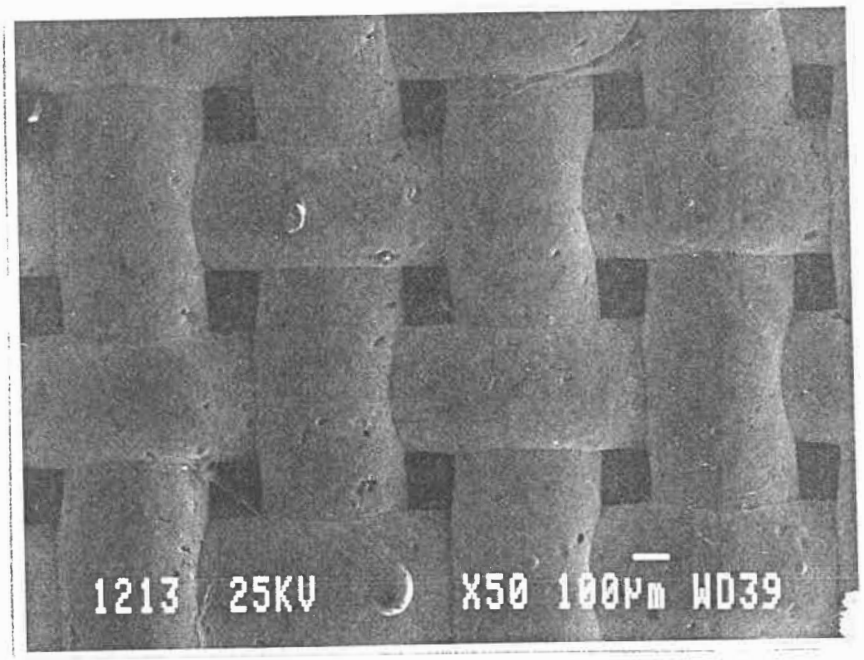


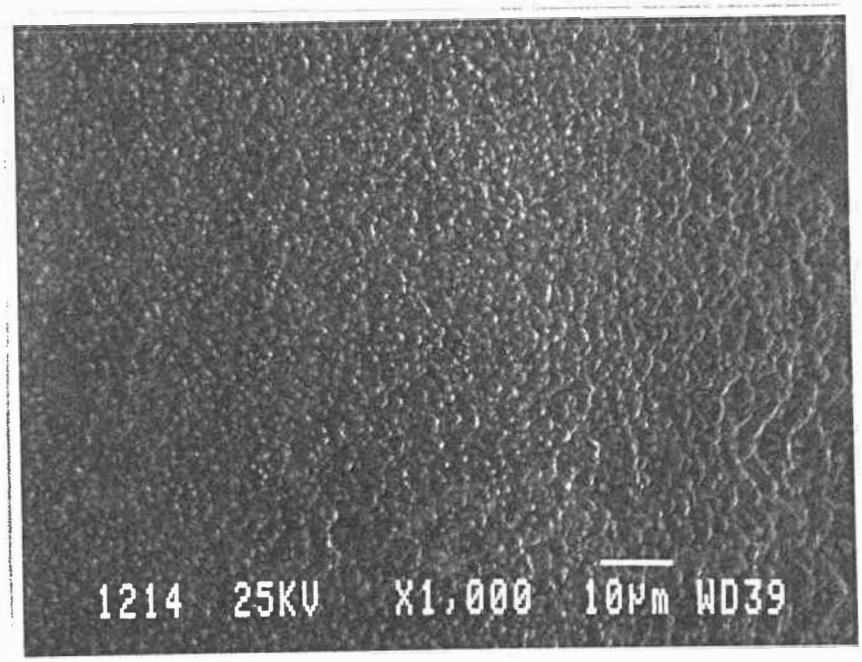
$NiBSiW_{12}O_{40}$
Avec champ magnétique (1)



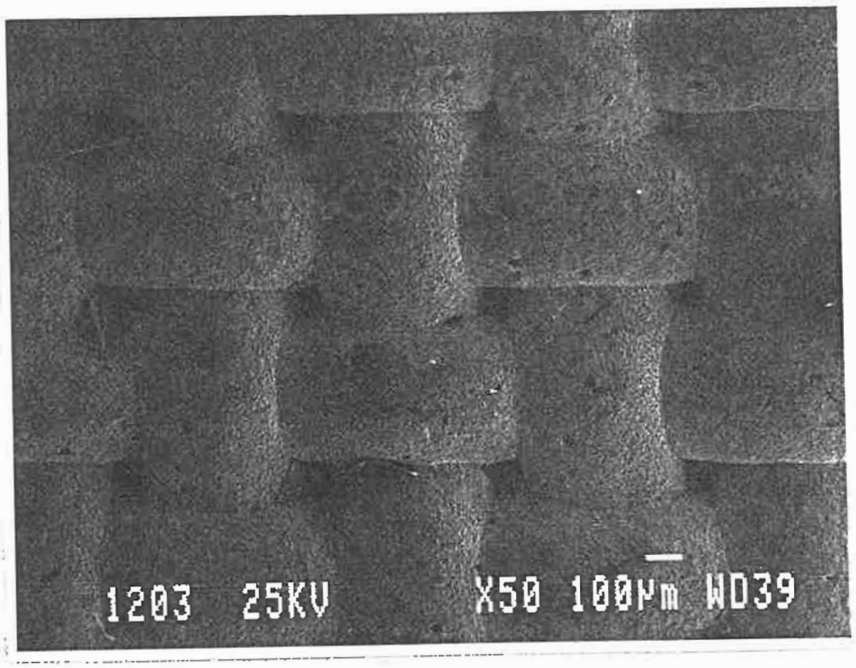


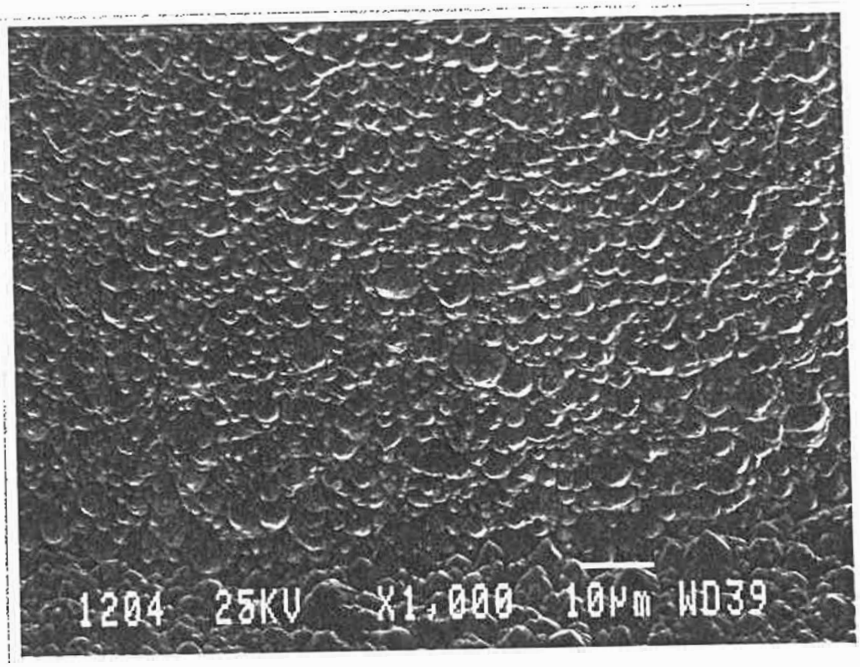
$NiBSiW_{12}O_{40}$
Avec champ magnétique (2)





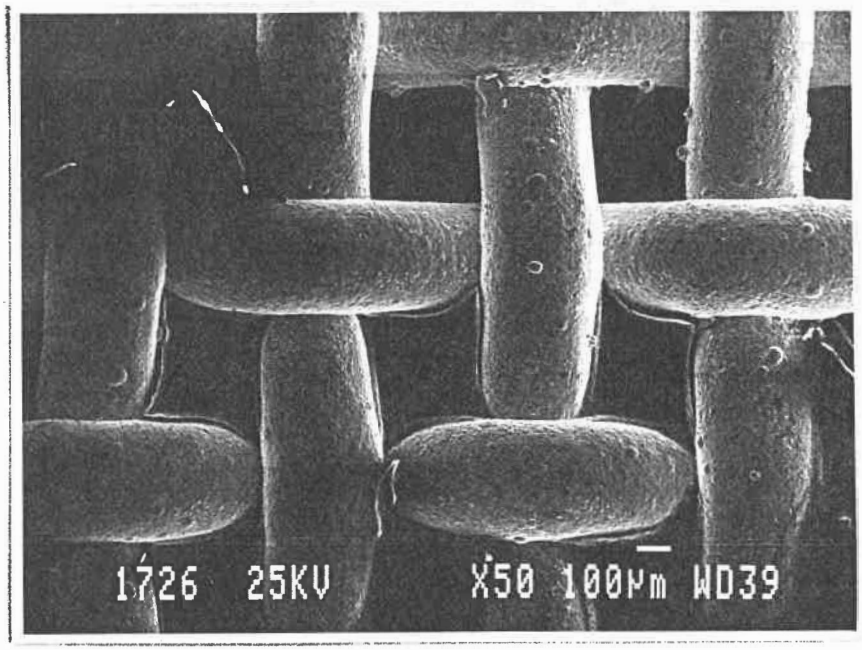
$Ni_8PW_{12}O_{40}$

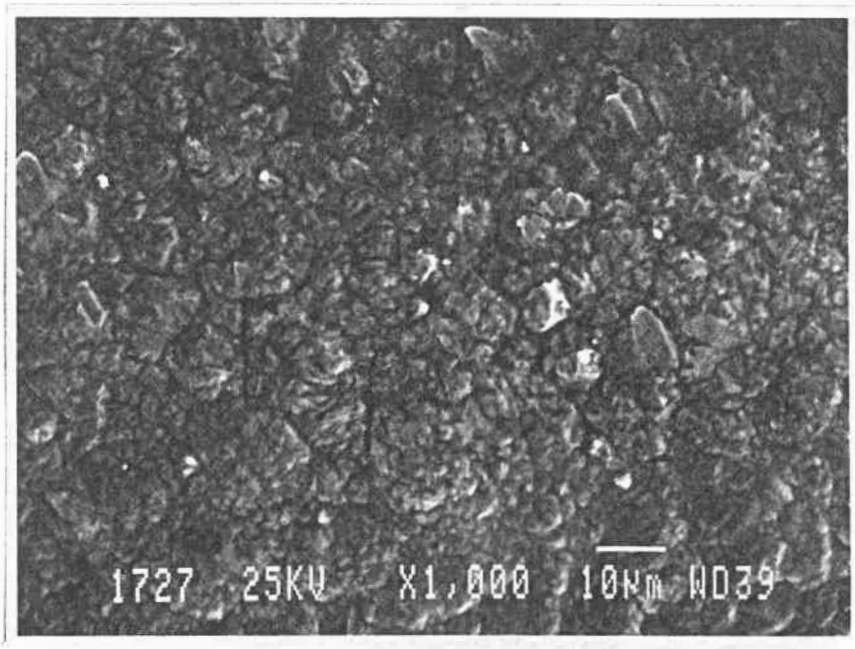




Ni8SiW12O40 (1)

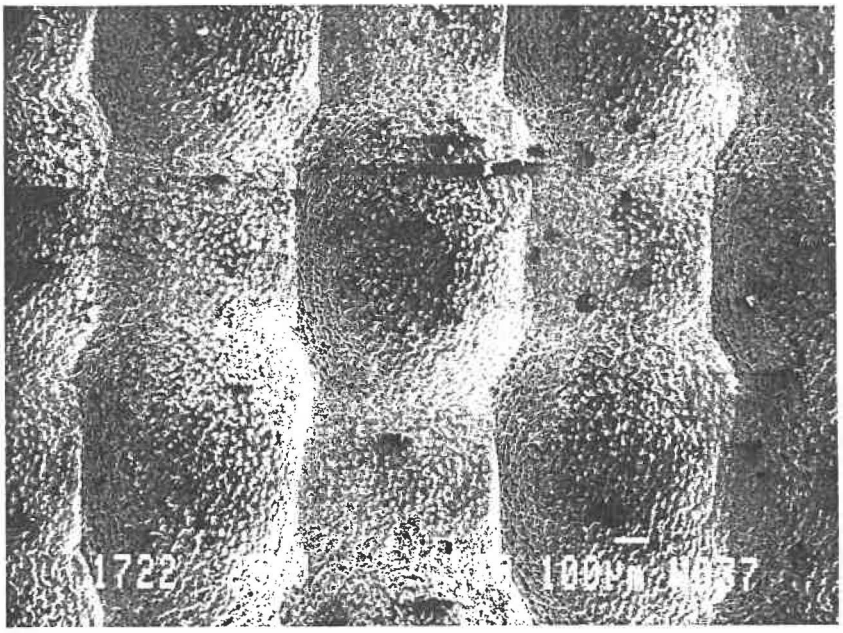
Avec J = Jo/2

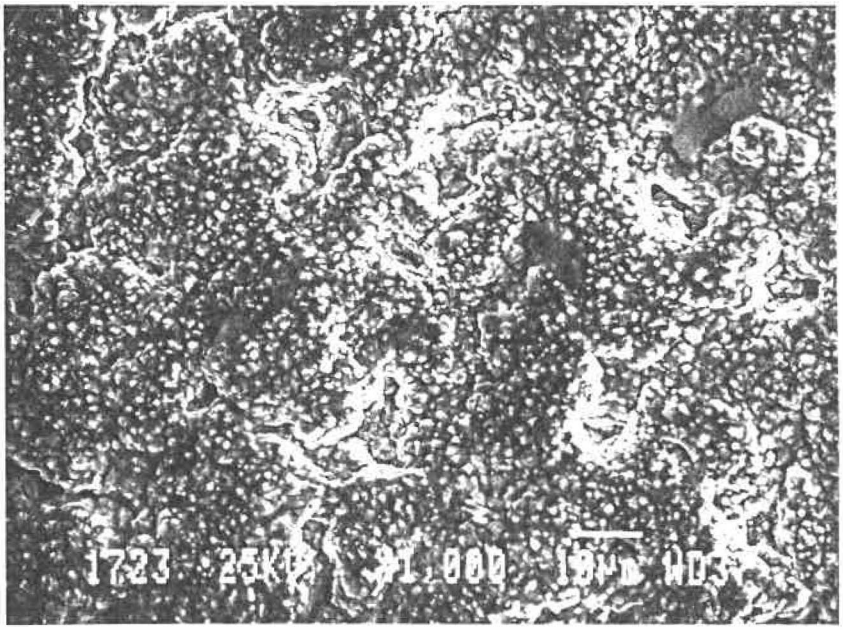




$NiBSiW_{12}O_{40}$ (1)

Avec J = 2Jo





ANNEXE B

Mesure du rendement du dégagement d'hydrogène à partir du volume gazeux

L'expérience consiste a recueillir l'hydrogène de l'électrode $Ni8SiW_{12}O_{40}$ afin d'obtenir des résultats sur sa stabilité ainsi que sur son rendement. Pour ce faire, utilisons la loi de Faraday ainsi que la loi des gaz parfaits.

Puisque nous avons besoin, pour produire une mole équivalente d'hydrogène, de 96500 Coulomb d'après la loi de Faraday, nous pouvons déduire la relation suivante:

$$n = (I * t)/ (2*F) \qquad (A-B-1)$$

où

n = nb de moles d'hydrogène
I = courant (A)
t = temps d'électrolyse (s)
2 = nombre d'électrons impliqué dans la réaction de réduction de l'hydrogène.

et puisque la relation des gaz parfaits nous donne la relation suivante:

$$PV = nRT \qquad (A-B-2)$$

où

P = pression (atm)
V = volume (m^3)
T = température expérimentale (°K)
n = nombre de moles

Si nous relions ces deux équations, nous aurons une relation nous donnant le courant utilisé pour un volume donné, ainsi, nous pourrons par la suite calculer son rendement. Regardons la relation suivante:

$$I_{H2} = (2 * F * P * V) / (t * R * T) \qquad (A-B-3)$$

Puisque le volume d'hydrogène est tiré d'une burette, la pression de l'hydrogène à l'intérieur de celle-ci est différente de la pression atmosphérique. Nous devons calculer la pression réelle à l'aide de:

$$P_{H2} = P_{atm} - P_{part} - P_{col} \qquad (A-B-4)$$

où

P_{atm} = Pression atmosphérique (N/m^2)
P_{part} = Pression partielle H2SO4 (N/m^2)
P_{col} = Pression de la colonne (N/m^2)

Cette dernière y est égale à:

$$P_{col} = \rho * g * h \qquad \text{(A-B-5)}$$

où

ρ = masse volumique (kg/m^3)
g = constante gravitationnelle (9,8 m/s^2)
h = hauteur du liquide dans la burette

Finallement, nous obtenons la relation suivante lorsque nous relions A-B-3 à A-B-5.

$$I_{H2} = \frac{(2FV (P_{atm} - P_{part} - (\rho * g * h)))}{(t * R * T)} \qquad \text{(A-B-7)}$$

C'est finalement cette équation qui donne la relation entre le courant d'électrolyse et le volume obtenu lors de l'expérimentation.

Maintenant, plaçons nos résultats de manière à résoudre cette dernière équation.

<u>Données expérimentale</u>

P_{atm} = 101646 Pascal
t = 300 secondes
V = 80.6 E-6 m^3
T = 293 °K
h = 0.60 m

<u>Données tirées des tables</u> [86]

P_{part} = 2289.91 Pascal
ρ = 1059.1 Kg/m^3
g = 9,8 mn/s^2
F = 96500 Coulombs

Si nous plaçons ces résultats dans l'équation A-B-6, nous déterminerons le courant utilisé pour le volume d'hydrogène

obtenu. Posons auparavant l'équation A-B-6 de la manière suivante:

$$A = 2 * F * V$$
$$B = (P_{atm} - P_{part} - (\rho * g * h))$$
$$C = (t * R * T)$$

Nous avons alors:

$$I_{H2} = (A * B) / C$$

d'où

$$I_{H2} = (A * B) / C = \frac{15.56\ C.m^3 * 93129.13\ N/m^2}{730449\ sec.N.m} = 1.98\ A$$

Nous avons utilisé un courant de 2 ampères lors de l'électrolyse et d'après le volume d'hydrogène recueilli nous avons utilisé 1.98 ampère. Ce qui nous donne un rendement de:

$$\text{Rendement} = \frac{\text{valeur expérimentale}}{\text{valeur théorique}} * 100 = (2/1.98) * 100$$

Rendement = 100 %

Nous pouvons dès lors, utiliser cette valeur pour calculer l'énergie spécifique (voir annexe c).

ANNEXE C

Calcul de l'énergie spécifique de la cellule d'électrolyse

Il est intéressant de connaître quel pourrait-être l'énergie consommée par kilogramme de matière produite. Pour ce faire, nous allons utiliser l'équation suivante:

$$E_{spé} = \frac{26.8\ A\text{-}h * V_{é/c}}{P_é * R_f} \qquad (A\text{-}C\text{-}1)$$

où

$E_{spé}$ = énergie spécifique (KW.h/kg)
$P_é$ = poids équivalent (kg)
R_f = rendement faradique
$V_{é/c}$ = tension appliquée à la cellule (V)

Cette dernière y est décrite sous la forme de

$$V_{é/c} = E_{é,cellule} + |\eta_c| + \eta_é + IR \qquad (A\text{-}C\text{-}2)$$

où

$E_{é,cellule}$ = tension d'équilibre de la cellule (V) et correspond à $E_{éa} - E_{éc}$
η_c = surtension cathodique (V)
$\eta_é$ = surtension anodique (V)
IR = chute ohmique (V)

Afin de pouvoir déterminer l'énergie spécifique, nous devons calculer auparavant la tension de la cellule ($V_{a/c}$) pour une densité de courant de 100 mA/cm².

Nous avons donc les résultats suivants:

<u>données expérimentales</u>

$E_{\Theta,cellule}$	=	1.23	V *	Rf = 100 %
η_c	=	- 0.160	V	Pé = 1/2 kg
η_a	=	0.660	V **	
IR	=	0.045	V	

* valeur calculée thermodynamiquement
** valeur obtenue à partir des courbes potentiodynamiques du dégagement de l'oxygène sur une électrode de platine.

d'où

$$V_{a/c} = 1.23\ V + 0.300\ V + 0.660\ V + 0.045\ V$$
$$V_{a/c} = 2.23\ V$$

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie spécifique du système à partir de l'équation (A-B-1) d'où:

$$E_{spé} = \frac{26.8\ A\text{-}h \times 2.23\ V}{1/2\ kg} = 120\ KW.h/kg$$

Nous consommons 120 KW.h pour une quantité de 1 kg d'hydrogène produite par électrolyse.

Ici le terme de Kg n'a pas de signification puisque nous tavaillons avec un gas. Transformons le Kilogramme par le

volume de gas correspondant. Pour ce faire utilisons la loi des gaz parfait.

Prenons les données suivantes:

$P = 1$ atm $\qquad n = 1000$ moles

$R = 0.0821$ l.atm(mole.°K)$^{-1}$ $\qquad T = 298$ °K

d'ou $V = 2.45$ E4 litres.

Puisque les données sont en m^3, nous obtenons donc

$V = 24.5\ m^3$

L'énergie spécifique sera alors de

$E_{spé} = 4.9$ KW.h / Nm^3

Nous pouvons comparer cette valeur avec celle existante en milieu alcalin [16].

Inorganique Membrane Technology,	$E_{spé} = 4.17$ KW.h / Nm^3
NORSK Hydro,	$E_{spé} = 4.3$ KW.h / Nm^3
Electrolyzer, Inc.,	$E_{spé} = 4.4$ KW.h / Nm^3
Showa Denko and Mitsubishi	$E_{spé} = 4$ KW.h / Nm^3
Teledyne Energy Systems	$E_{spé} = 5.3$ KW.h / Nm^3

Nous pouvons remarquer que notre valeur d'énergie spécifique n'est pas optimale puisque nous n'avons pas cherché à abaisser la surtension anodique, de même que la chute ohmique. Malgré ces remarques, la valeur de l'énergie spécifique est très prometteuse.

ANNEXE D

Calcul de la résistance de transfert de charge par la méthode d'impédance A.C

Courbe de Nyquist

La figure d-1, montre la courbe la plus utilisée pour déterminer la résistance de transfert de charge de même que le coefficient de transfert de charge.

Une composante de l'impédance (Z'') imaginaire est tracée en fonction de l'impédance (Z') réelle, pour chaque fréquence d'excitation. Le schéma de la figure d-1, illustre la réponse obtenue d'un circuit tel que celui indiqué dans le chapitre 4 (figure 4-6).

L'allure générale de la courbe peut être interprétée de la façon suivante. La composante imaginaire de l'impédance du circuit, représentée sur la figure 4-6, est due au seul terme en C_d. Sa contribution devient nulle aux fréquences élevées parce que le circuit ne présente aucune impédance. Tout le courant est alors un courant de charge, et la seule impédance qu'il rencontre, est celle de la résistance ohmique. Lorsque la fréquence diminue, l'impédance de C_d prend une valeur finie significative Z_{im}.

Aux très faibles fréquences, la capacité C_d présente

une forte impédance d'où la présence plus importante du courant dans R_{ct} et R_{ohm}. C'est dans le domaine des basses fréquences que l'on peut espérer voir apparaître un écart à la courbe, du fait que l'impédance de Wardurg devient importante. Les figure d-2 et d-3 correspondent aux courbes expérimentales pour diverses fréquences. La détermination de nos valeurs a été faite lorsque nous avons extrapolé le demi-cercle sur la partie réelle de l'axe. Puisque pour les basses fréquences nous avons:

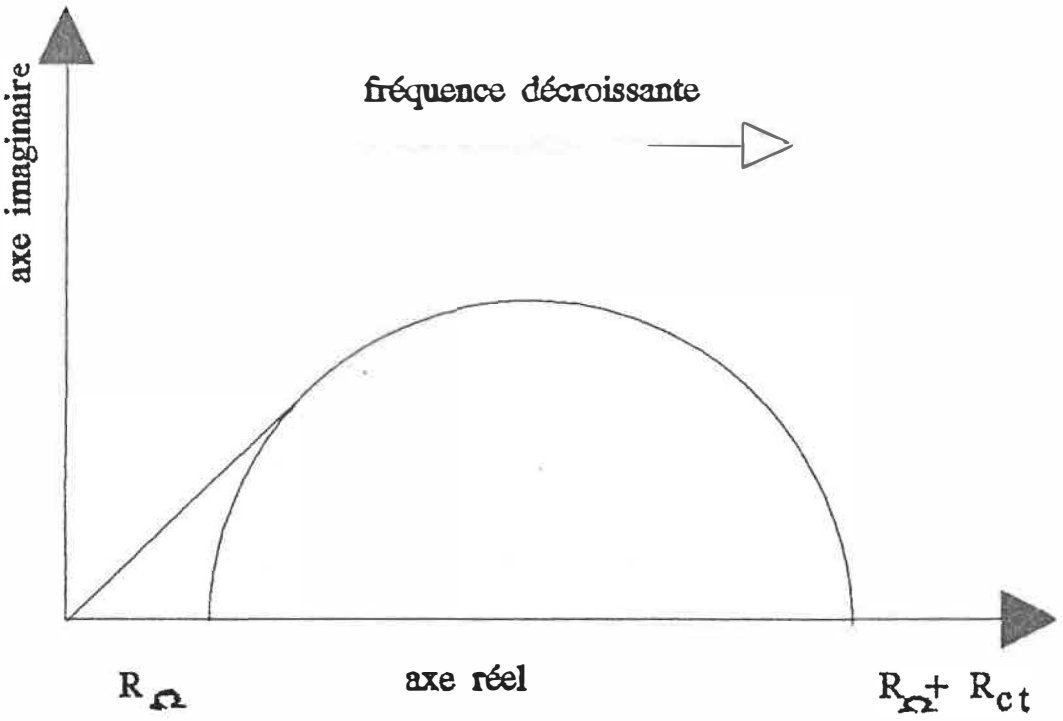
$$Z' = R_{ohm} + R_{ct} \qquad \text{(A-D-1)}$$

et que pour les hautes fréquences nous avons:

$$Z' = R_{ohm} \qquad \text{(A-D-2)}$$

Nous voyons qu'il est possible, connaissant les valeurs interceptant l'axe réel, de connaître la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Les valeurs ont été placées dans le tableau 11 du chapitre 3.

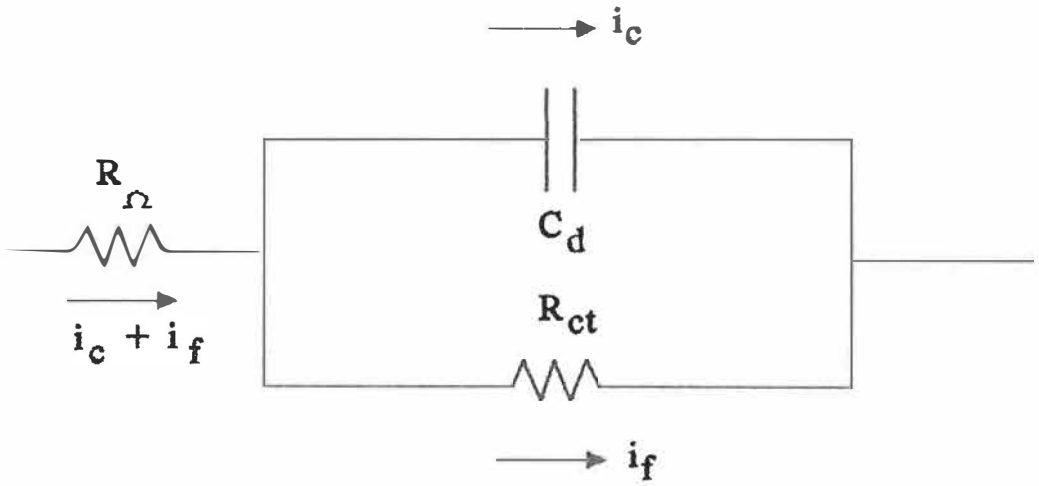
Courbe de Nyquist



Rct = résistance de transfert de charge
Rohm = résistance dû à la solution

Figure A-D-1 Courbes de Nyquist standard obtenue lors de l'analyse, par impédance A.C.

Circuit équivalent pour un système dont l'impédance de Wardurg est peu importante



Rct = résistance de transfert de charge
Rohm - résistance dû à la solution
Cd = capacité de la double couche
ic = courant de la double couche
if = courant relié au processus faradique

Figure A-D-2 Circuit électronique équivalent à une cellule électrochimique ayant une électrode représentée par Cd et la solution représentée par Rohm , pour l'impédance A.C

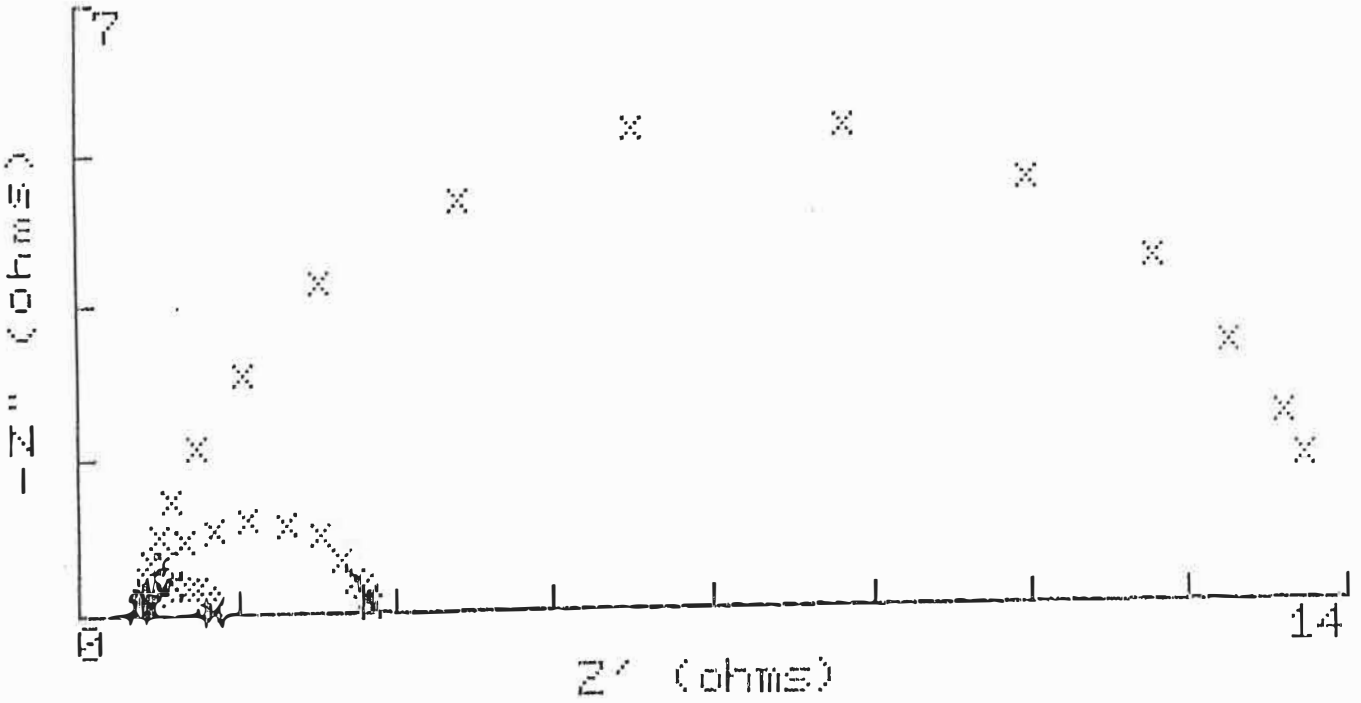


Figure A-D-3 Courbe de Nyquist expérimentale obtenue pour l'électrode de nickel seul pour trois potentiels du domaine de Tafel (300, 400 et 500 mV).

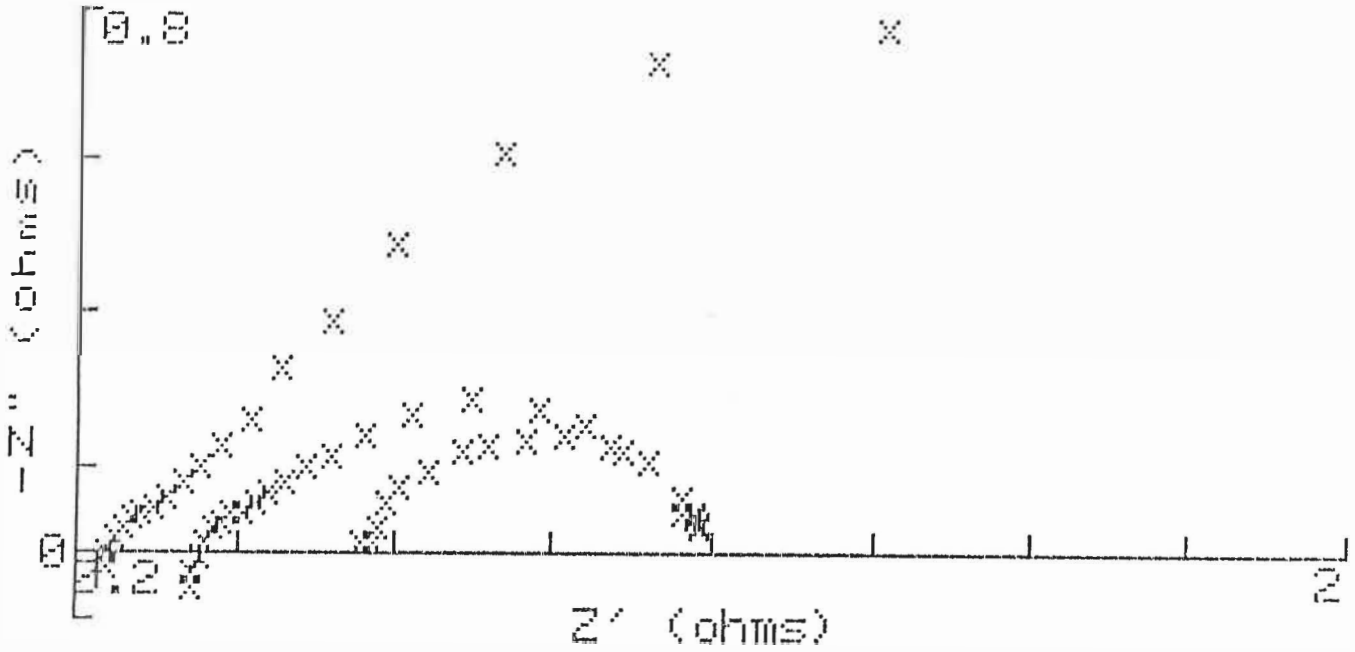


Figure A-D-4 Courbe de Nyquist expérimentale obtenue pour l'électrode de $Ni8SiW_{12}O_{48}^{-4}$, pour trois potentiels du domaine de Tafel (300, 400 et 500 mV).

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290824 0