



Étude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide

Pierre-Philippe Grand

► To cite this version:

Pierre-Philippe Grand. Étude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6; Université de Sherbrooke, 2001. Français. [⟨NNT : 2001PA066309⟩](#). [⟨tel-04133660⟩](#)

HAL Id: tel-04133660

<https://theses.hal.science/tel-04133660v1>

Submitted on 20 Jun 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

**ÉTUDE DES PROCESSUS IMPLIQUANT L'HYDROGÈNE
SUR DES FILMS MINCES DE PALLADIUM
EN MILIEU ACIDE**

par

Pierre-Philippe GRAND

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur ès sciences (Ph.D.) de l'Université de
Sherbrooke et de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
et
UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)

Sherbrooke, Québec, Canada, avril 2001

À mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement dans le département de chimie de l'Université de Sherbrooke et au sein de l'Unité Propre de Recherche du CNRS Physique des Liquides et Electrochimie, associée à l'Université Pierre et Marie Curie.

Avant tout, je tiens à remercier Monsieur A. LASIA, professeur à l'Université de Sherbrooke, instigateur de ce projet, pour son soutien constant et ses conseils éclairés.

Je remercie Monsieur C. GABRIELLI, directeur de recherche au CNRS, pour ses conseils et son investissement dans ce projet.

Je tiens à remercier Monsieur H. PERROT, chargé de recherche au CNRS, pour son aide précieuse tout au long de cette thèse.

Je remercie également Madame G. BRISARD et Messieurs H. MENARD et P. ROWTREE, professeurs à l'Université de Sherbrooke pour leur aide très appréciée concernant le prêt de matériel divers, l'utilisation du STM et celle de l'évaporateur sous vide.

Je tiens à adresser ma reconnaissance à Monsieur G. JERKIEWICZ, professeur à l'Université de Sherbrooke, pour ses nombreux conseils et pour m'avoir permis de travailler dans son laboratoire.

Je voudrais remercier Messieurs J.P. TOQUE, D. ROSE et R. DUBUC pour leur aide technique indispensable.

Finalement, je suis très reconnaissant envers tous ceux qui, de part et d'autre de l'Atlantique, m'ont aidé durant mes travaux et avec qui j'ai eu des discussions très fructueuses, notamment Philippe ROUSSEAU, Pierre DABO et Christophe HITZ.

Enfin, mon affectueuse reconnaissance va à ma femme pour ses encouragements constants, son soutien et sa patience tout au long de ce travail.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
TABLES DES MATIÈRES.....	IV
LISTE DES SYMBOLES.....	IX
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART	2
1.1. Le palladium.....	2
1.2. Le système palladium-hydrogène.....	2
1.2.1. Historique et applications.....	2
1.2.2. Paramètres thermodynamiques	3
1.3. Diffusion de l'hydrogène dans le palladium	7
1.3.1. Piégeage de l'hydrogène et diffusion (,,).....	7
1.3.2. Diffusion et contraintes ()	9
1.3.3. L'hydrogène dans les couches minces de palladium.....	10
1.3.4. L'hydrogène dans le palladium nanométrique	11
1.3.5. Coefficient de diffusion.....	12
1.4. Réactions électrochimiques impliquant l'hydrogène	12
1.4.1. Mécanisme d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène	13
1.4.2. Rugosité de surface	15
1.4.3. Isothermes d'adsorption électrochimique	15
1.4.4. Les sites d'adsorption de l'hydrogène.....	16
1.4.5. L'absorption de l'hydrogène dans les métaux.....	18
1.4.6. Désorption en milieu électrolytique	19
1.4.7. Influence des impuretés sur les mécanismes de surface.....	20
1.4.8. Influence de poisons chimisorbés sur l'absorption d'H et la formation d'H ₂	21
1.4.9. Activation des électrodes	21
1.4.10. Fragilisation par l'hydrogène	22

CHAPITRE 2. TECHNIQUES D'ÉTUDE	24
2.1. Perméation électrochimique	24
2.1.1. Lois de diffusion de l'hydrogène dans une membrane.....	24
2.1.2. Principe de la perméation électrochimique	26
2.1.3. Effet du piégeage sur les courbes de perméation ().....	32
2.1.4. Influence des étapes de surface sur les courbes de perméation (,)	33
2.1.5. Effet de fragilisation sur les courbes de perméation ().....	33
2.2. La microbalance à quartz	34
2.2.1. La piézo-électricité	34
2.2.2. Principe de la microbalance à quartz.....	35
2.2.3. Méthodologie de mesure	36
2.3. Impédance électroacoustique	36
2.3.1. Modélisation du quartz.....	36
2.3.2. Paramètres de l'impédance électroacoustique.....	38
2.4. Impédance électrochimique.....	39
2.4.1. Généralités.....	39
2.4.2. La spectroscopie d'impédance appliquée à la RDH et à l'absorption de l'hydrogène.....	41
2.4.3. Le modèle de l'EPC	53
2.5. Fonctions de transfert.....	54
2.5.1. Fonction de transfert électrogravimétrique	54
2.5.2. Fonctions de transfert électrochimique	55
2.6. Approximation CNLS	59
CHAPITRE 3. PARTIE EXPERIMENTALE.....	60
3.1. Propreté du système	60
3.2. La préparation des électrodes	60
3.2.1. Électrode de nickel polycristallin.....	60
3.2.2. Préparation des électrodes d'or	61
3.2.3. Électrode de travail	64
3.3. Caractérisation physique des électrodes.....	69

3.3.1.	Le Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	69
3.3.2.	Le microscope à effet tunnel	69
3.3.3.	La fluorescence des rayons X.....	69
3.3.4.	L'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	69
3.3.5.	La Spectroscopie Photoelectronique-X (XPS).....	69
3.3.6.	La mesure de l'épaisseur par micropression	70
3.3.7.	La mesure par Rétrodiffusion élastique de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry ou RBS)	70
3.4.	L'appareillage pour les mesures électrochimiques	70
3.4.1.	Les cellules.....	70
3.4.2.	Les électrodes	73
3.4.3.	Les solutions.....	74
3.5.	Les techniques électrochimiques.....	75
3.5.1.	Les courbes de polarisation	75
3.5.2.	La voltampérométrie cyclique à balayage	75
3.5.3.	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	76
3.5.4.	Les mesures de fréquences	76
3.5.5.	L'impédance électrogravimétrique.....	77
3.5.6.	L'impédance électroacoustique.....	80
3.5.7.	Mesures de perméation électrochimique.....	80
3.5.8.	Fonctions de transfert électrochimique	81
3.6.	L'analyse des données.....	82
CHAPITRE 4. ETUDE DU SYSTEME HYDROGENE PALLADIUM SOUS		
PERTURBATION DE GRANDE AMPLITUDE		85
4.1.	Introduction	85
4.2.	Voltampérométrie cyclique	85
4.2.1.	Introduction	85
4.2.2.	Électrode de platine.....	86
4.2.3.	Électrode d'or.....	87

4.2.4.	Électrode de palladium.....	90
4.2.5.	Conclusion	115
4.3.	Étude de la diffusion de l'hydrogène à travers des membranes de palladium	116
4.3.1.	Introduction	116
4.3.2.	Potentiel anodique appliqué	116
4.3.3.	Courbes densité de courant-tension	116
4.3.4.	Courbes de perméation.....	119
4.3.5.	Courbes de décharge	122
4.3.6.	Calcul du coefficient de diffusion	123
4.3.7.	Conclusion	124
4.4.	Étude du système hydrogène/palladium par technique piézo-électrique.....	125
4.4.1.	Introduction	125
4.4.2.	Évolution de la fréquence microbalance pendant l'électrodéposition du Pd	125
4.4.3.	Évolution de la fréquence microbalance du système palladium/hydrogène.....	127
4.4.4.	Comparaison des techniques coulométrique et microbalance.....	133
4.4.5.	Conclusion	138
4.5.	Impédance électroacoustique	138
4.5.1.	Introduction	138
4.5.2.	Étude du dépôt de palladium.....	139
4.5.3.	Étude de l'insertion de l'hydrogène dans le palladium	144
4.5.4.	Étude sur l'or polycristallin.....	149
4.5.5.	Conclusions	152
CHAPITRE 5. ETUDE DU SYSTEME HYDROGENE/PALLADIUM SOUS		
PERTURBATION DE FAIBLE AMPLITUDE		153
5.1.	Introduction	153
5.2.	Fonctions de transfert pour un système à interface imperméable	154
5.2.1.	Impédance électrochimique $\Delta E / \Delta I$	154
5.2.2.	Palladium électrodéposé sur de l'or	154
5.2.3.	Feuilles de palladium	158

5.2.4.	Temps de polarisation	163
5.2.5.	Analyse des paramètres cinétiques.....	164
5.2.6.	Modèle proposé.....	186
5.2.7.	Fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m / \Delta E$	210
5.2.8.	Modèle pour l'impédance électrogravimétrique	210
5.3.	Fonctions de transfert pour un système à interface perméable.....	220
5.3.1.	Fonctions de transfert à potentiel d'entrée et de sortie imposés	220
5.3.2.	Fonctions de transfert $\Delta E_{\text{entrée}} / \Delta I_{\text{entrée}}$ à potentiel d'entrée et courant de sortie imposés.....	231
5.4.	Conclusion	236
CONCLUSION.....		238
REFERENCES		257

LISTE DES SYMBOLES

Abréviation

abs	Absorption
ads	Adsorption
BF	Basses fréquences
cst	Constante
eq	Equilibre
exp	Expérimental
EDX	Dispersion des rayons X
EPC	Element de phase constante
ERH	Electrode réversible à hydrogène
H	Hydrogène
HF	Hautes fréquences
MEB	Microscope électronique à balayage
OPD	Déposition sur-nernstienne
RDH	Réaction de dégagement d'hydrogène
RBS	Rétrodiffusion élastique de Rutherford
ss	Sous-surface
UPD	Déposition sous-nernstienne
XPS	Spectroscopie Photoélectronique X

Lettres romanes

a	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)
A	Surface (cm^2)
b_i k_i	Dérivée de k_i (b_i en V^{-1})
$C(x)$	Concentration d' H_{abs} libre à l'abscisse x (mol cm^{-3})

C_{ad}	Pseudo-capacitance d'adsorption ($F\text{ cm}^{-2}$)
C_{dl}	Capacité de la double-couche ($F\text{ cm}^{-2}$)
$C_H(x)$	Concentration d'hydrogène absorbé à l'abscisse x (mol cm^{-3})
C_{H^*}	Quantité d'hydrogène piégé
C_m	Capacité dynamique ($F\text{ cm}^{-2}$)
C_p	Capacitance statique ($F\text{ cm}^{-2}$)
$C_t(x)$	Concentration en hydrogène piégé à l'abscisse x (mol cm^{-3})
D_a	Coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)
D_H	Coefficient de diffusion de l'hydrogène ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)
E	Potentiel (V)
E_B	Energie de piégeage
F	Constante de Faraday ($C\text{ mol}^{-1}$)
f_s	Fréquence série (MHz)
f	Fréquence microbalance (MHz)
g	Paramètre adimensionnel d'interaction (Eq. [1.12])
$h(\theta)$	Fonction du taux de recouvrement
I	Courant ($A\text{ cm}^2$)
I_f	Courant faradique ($A\text{ cm}^2$)
J_H	Flux d'hydrogène ($\text{mol cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$)
k_i	Constante de vitesse de la réaction i (cm^{-1})
k_t	Constante de vitesse de la réaction de piégeage (cm^{-1})
k_d	Constante de vitesse de la réaction de dépiégeage (cm^{-1})
K_q	Coefficient de sensibilité du quartz ($\text{Hz cm}^2\text{ g}^{-1}$)
K_4	Constante d'équilibre d'absorption
l	Epaisseur du film de palladium (cm)
L_m	Inductance dynamique
m	Masse (g)
m_H	Masse atomique de l'hydrogène (g mol^{-1})

n	Nombre de moles
$N(x)$	Densité de sites de piégeage
N_L	Nombre de sites du réseau de palladium
Q	Charge électrique (C)
$Q_{H/Pd}$	Nombres de moles d'hydrogène divisé par le nombre de moles de palladium
r_0, r_1	Constantes de vitesses (cm^{-1})
R_{ab}	Résistance d'absorption ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_{ct}	Résistance de transfert de charge ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_{ev}	Résistance de recombinaison ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_m	Résistance dynamique ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_s	Résistance non-compensée de l'électrolyte ($\Omega \text{ cm}^2$)
t	Temps (s)
t_i, t_b, t_l	Temps (s)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
T	Elément de phase constante ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$)
v_i	Vitesse de la réaction i ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
V_m	Volume molaire (cm^3)
x	Distance (m)
x_0	Epaisseur de la couche de piégeage (μm)
$X(x)$	Taux d'occupation en volume des sites du réseau du métal
X_c	Réactance capacitive (Ω)
Y	Admittance de l'électrode ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
$\bar{Y}$	Module élastique du métal (Pa)
Y_f	Admittance faradique ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
Z	Impédance de l'électrode ($\Omega \text{ cm}^2$)
$Z'(\omega)$	Partie réelle de l'impédance ($\Omega \text{ cm}^2$)
$Z''(\omega)$	Partie imaginaire de l'impédance ($\Omega \text{ cm}^2$)
Z_f	Impédance faradique ($\Omega \text{ cm}^2$)

Z_W Impédance de transfert de masse ($\Omega \text{ cm}^2$)

Lettres grecques

α Phase α -PdH

β Phase β -PdH

Γ Concentration superficielle en hydrogène (mol cm^{-2})

Γ_{max} Concentration superficielle maximale en hydrogène (mol cm^{-2})

ΔX Petite déviation de la variable X de sa valeur initiale à l'état stationnaire

θ Taux de recouvrement de la surface du métal en hydrogène

Θ Fraction de pièges occupés

η Surtension (mV)

μ Potentiel électrochimique (V)

σ Contrainte mécanique

σ_1 Charge maximale d'hydrogène adsorbé ($\mu\text{C cm}^{-2}$)

σ_x Charge de saturation du métal en hydrogène ($\mu\text{C cm}^{-3}$)

σ' Coefficient de Warburg ($\Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

ω Pulsation de la perturbation (rad s^{-1})

ϕ Angle de phase

ϕ^W Angle de phase de diffusion

φ Angle de phase entre $E(\omega)$ et $I(\omega)$

INTRODUCTION

Le palladium est un métal capable d'absorber une quantité importante d'hydrogène. Cette propriété est extrêmement intéressante tant d'un point de vue énergétique qu'analytique. Dans de nombreuses applications, la diffusion et la solubilité de l'hydrogène dans le film de palladium jouent un rôle essentiel. Par des techniques électrochimiques, il est possible d'étudier ces mécanismes et de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions d'adsorption, d'absorption et de dégagement gazeux du système H/Pd. Comme l'absorption de l'hydrogène dans le palladium est précédée d'une adsorption, il s'agit d'un processus dépendant à la fois des propriétés de surface et de volume du matériau considéré. Malgré l'étendue des recherches en phase gazeuse et en solution sur le système hydrogène/palladium, plusieurs phénomènes restent à ce jour grandement méconnus. La littérature évoque plusieurs modèles différents voire contradictoires pour les processus d'adsorption et d'absorption et cette thèse a pour but de clarifier certains points, notamment au niveau la contrainte engendrée par l'insertion de l'hydrogène et également du possible piégeage (réversible ou irréversible) de l'hydrogène dans certains sites du film.

Dans le premier chapitre de cette thèse nous établirons un état de l'art du système H/Pd et de ses applications. Les chapitres II et III permettront de poser les bases théoriques et expérimentales des techniques de caractérisation physique et électrochimique utilisées dans ce travail. Enfin, les résultats concernant l'étude du système H/Pd en milieu acide, en fonction de la surtension et de l'épaisseur du film de Pd, seront exposés dans les chapitres IV et V. Le chapitre IV traitera des techniques de perturbation en grands signaux, c'est-à-dire la voltampérométrie, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et l'électrogravimétrie à l'aide d'une microbalance à quartz. Le chapitre V concernera le système H/Pd sous perturbation en petits signaux, ce qui permettra de définir les différentes fonctions de transfert électrochimique et électrogravimétrique.

CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART

1.1. Le palladium

Le palladium est un des neuf éléments du groupe VIII de la classification périodique, et un des six éléments du groupe du platine, avec le ruthénium, le rhodium, l'osmium, l'iridium et le platine (1). Son numéro atomique est 46 et sa masse molaire est de $106,42 \text{ g mol}^{-1}$. Sa configuration atomique est $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$. A l'état solide, sa structure cristallographique est cubique face centrée, avec un paramètre de maille de $3,89 \text{ \AA}$, sa densité est de $12,023 \text{ g cm}^{-3}$ et son volume molaire est $8,85 \text{ mol cm}^{-3}$ (2). Parmi les éléments du groupe du platine, le palladium est le moins dense et le plus résistif. Il possède également au sein de cette famille les plus bas points d'ébullition et de fusion, la plus faible susceptibilité magnétique et le plus faible module d'Young (1,3).

C'est un élément rare, de couleur blanche, qui se rencontre dans les échantillons du groupe du platine ou associé à l'or, au bismuth ou au mercure (2). C'est un métal noble qui résiste à l'attaque chimique, très ductile et très perméable à l'hydrogène. Il est utilisé dans les domaines de la joaillerie et médicaux (couronnes, instruments chirurgicaux), pour la réalisation de contacts électriques (téléphones mobiles, ordinateurs portables) ou pour purifier l'hydrogène. Enfin, à l'état divisé, il existe sous trois formes (mousse, noir et Pd colloïdal) utilisées pour leurs propriétés catalytiques dans les réactions d'hydrogénation et de déhydrogénation, (catalyseurs automobiles anti-pollution) (4,5,6).

1.2. Le système palladium-hydrogène

1.2.1. Historique et applications

Le palladium a été découvert par Wollaston en 1803 et l'étude du système hydrogène/palladium remonte à 1866 et à la découverte de l'absorption de l'hydrogène dans le palladium et dans les alliages palladium/argent par Graham (7). Ce système a été considérablement étudié depuis plus de 100 ans. Ceci est sûrement dû au fait que le

palladium peut retenir l'hydrogène en grande quantité et que le système palladium-hydrogène peut être préparé très facilement en chauffant du palladium dans une enceinte contenant de l'hydrogène gazeux ou par électrolyse d'un électrolyte protonique.

Une application possible est l'utilisation comme membrane de diffusion pour purifier l'hydrogène gazeux ou la séparation des isotopes de l'hydrogène (8). Il peut également servir de modèle pour l'interprétation des processus d'absorption de l'hydrogène dans les métaux. Les films minces de palladium peuvent être utilisés comme couche protectrice d'un métal formant des hydrides, comme FeTi, Mg₂Ni ou LaNi₅, pour prévenir leur oxydation et accroître le processus de dissociation de l'hydrogène (9,10). La découverte de la superconductivité en 1972 dans la phase β -PdH par Skoskiewicz (11) pour une concentration en hydrogène supérieure à 0.84, le système devient superconducteur), la possibilité de stocker et de convertir l'hydrogène comme source d'énergie (batteries, piles à combustible), voir les nombreuses recherches sur la fusion froide dans le début des années 90 (12,13) ont relancé l'attrait des études sur ce système.

1.2.2. Paramètres thermodynamiques

Le palladium solide présente la particularité de retenir l'hydrogène en grande quantité. La Figure 1.1 représente le diagramme Pression-Composition-Température du système palladium-hydrogène (2).

A température ambiante, ce système présente deux phases :

- la phase α , pour un rapport atomique H/Pd inférieur à 0,025. Cette phase est une solution solide d'hydrogène dans le palladium. Son paramètre de maille augmente avec le pourcentage d'hydrogène dissout, sa valeur maximale étant égale à 3,92 Å.

la phase β , qui est un hydrure, pour un rapport atomique H/Pd égal à 0,6 Å. Sa structure est également cubique faces centrées et son paramètre de maille vaut 4,025. Le palladium ne change pas de structure en formant son hydrure mais augmente simplement sa valeur de paramètre de maille (2).

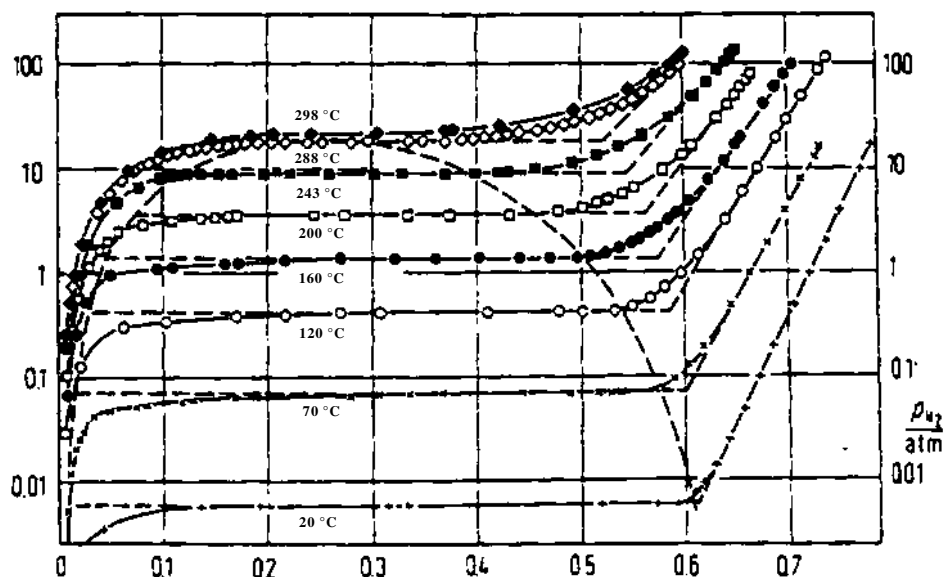


Figure 1.1 : Diagramme Pression-Composition-Température du système Pd(H) (2).

Le plateau observé pour des rapports H/Pd compris entre 0,025 et 0,6 correspond à la coexistence des deux phases. La partie montante du diagramme, pour H/Pd > 0,6, correspond à une solution solide d'hydrogène dans la phase β . Ceci a pour conséquence une augmentation du paramètre de maille, dont la valeur maximale est 4,11 pour H/Pd = 1. La transition de phase α - β est du premier ordre. Le point critique du système Pd-H correspond aux paramètres suivants : $T_c = 295^\circ\text{C}$, $P_c = 200 \text{ atm}$, $(\text{H/Pd})_c = 0,27$. C'est-à-dire qu'à des températures supérieures à 295°C , le système H/Pd ne présente plus qu'une seule phase (14), comme représenté Figure 1.2.

L'augmentation du paramètre de maille a pour effet de faire diminuer la densité du matériau de $12,3 \text{ g cm}^{-3}$ à l'état pur à $11,8 \text{ g cm}^{-3}$ pour la phase β (4).

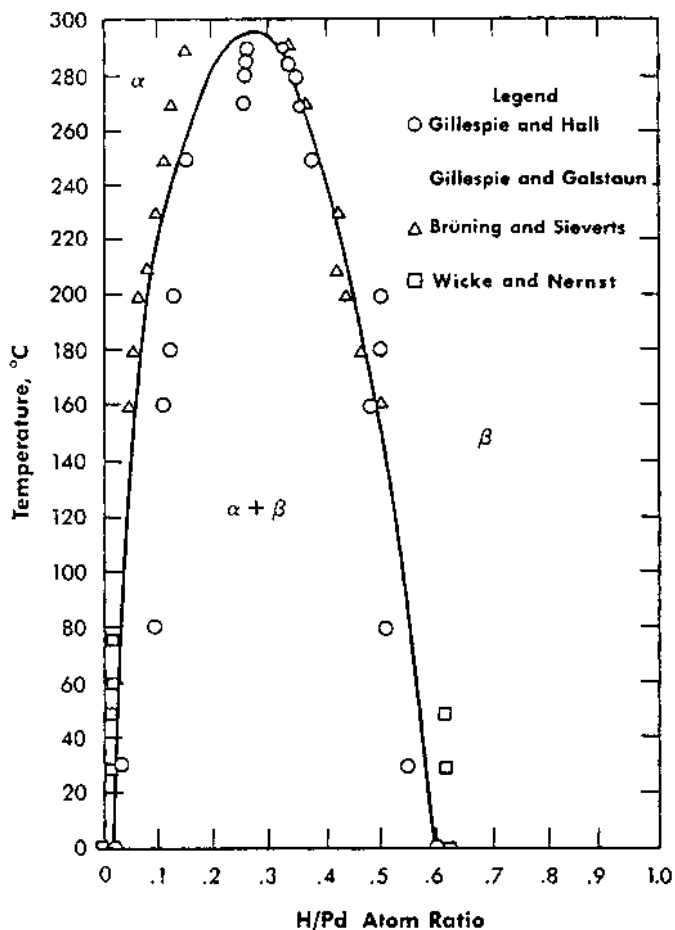


Figure 1.2 : Diagramme de phase du système palladium-hydrogène (15).

Les formes sous lesquelles l'hydrogène se trouve dans un métal ne sont pas encore bien connues. Ainsi, les différentes formes envisagées dans la littérature sont : H_2 , H , H^+ , $H^{1/2+}$, H_{actif} ... (2,16,17). Une hypothèse envisagée est la diffusion de l'hydrogène dans des sites interstitiels sous forme de proton partiellement déchargé, après transfert de charge de l'orbitale 1s de l'hydrogène vers les bandes 4d et 5s du palladium. A ce titre, l'hydrogène se comporte comme un élément d'alliage (18,19). D'autre part, les atomes d'hydrogène interstitiels déforment le réseau métallique et créent un champ de contrainte à longue distance

ressenti par les autres atomes. La nature, répulsive ou attractive, de l'interaction entre les atomes n'est cependant pas déterminée avec certitude.

La structure cubique centrée possède deux types de sites interstitiels, octaédriques et tétraédriques, qui correspondent à des minima de l'énergie potentielle. Il n'est pas évident de savoir lequel des deux correspond au minimum absolu et ceci reste encore maintenant un sujet de controverse. L'hypothèse la plus fréquemment utilisée est que l'hydrogène dissout dans le palladium est uniquement localisé dans les sites octaédriques de la structure cubique faces centrées, comme montré par diffraction des neutrons (2,14,20). Cependant à des températures inférieures à 55 K, l'hydrogène peut être localisé dans les sites tétraédriques. A température ambiante, le rapport H/Pd maximal vaut 1, correspondant au remplissage total des sites octaédriques. Cependant, par absorption d'hydrogène gazeux, il est difficile de dépasser $H/Pd = 0,6$ (phase β). Par voie électrochimique, il est possible d'atteindre $H/Pd = 0,85$, mais dans ce cas, le système est instable et l'hydrogène a tendance à se désorber pour revenir à $H/Pd = 0,6$ (21). Par électrolyse en courant pulsé, des chargements à $H/Pd = 1,2$ ont été obtenus (22).

En raison de la différence de paramètre de maille entre les phases α et β , un cyclage absorption-désorption peut créer des contraintes à l'intérieur du matériau (23). La relaxation de ces contraintes se traduit par une déformation permanente du matériau qui altère sa tenue mécanique (1,18). Ces déformations ont également une influence sur la dureté. Ainsi, la phase α et la phase β sont respectivement environ 3,7 et 1,5 fois plus dures que le palladium. De plus, la ductilité augmente avec le rapport H/Pd, alors que le module d'Young varie dans le sens opposé (24). L'hydruration a également pour conséquence d'augmenter la résistance électrique et de diminuer la susceptibilité magnétique du palladium (1). Ainsi, pour $H/Pd = 0,6$, le matériau est diamagnétique, alors que le palladium pur est paramagnétique. Enfin, après hydruration, le palladium garde son éclat métallique originel (25).

1.3. Diffusion de l'hydrogène dans le palladium

1.3.1. Piégeage de l'hydrogène et diffusion (26,27,28)

Au sein d'un cristal parfait, l'hydrogène diffuse dans le palladium par saut d'un site octaédrique à l'autre (29). Cette diffusion peut être perturbée par les défauts structuraux de la structure métallique (30,31). L'énergie d'interaction de l'hydrogène avec ces défauts étant plus élevée que l'énergie d'interaction entre les atomes d'hydrogène et les sites octaédriques du réseau, l'hydrogène y est piégé (26,32). Les pièges sont donc des sites où l'hydrogène diminue son potentiel chimique. La barrière énergétique à franchir pour s'échapper de ce site vers un site voisin est donc plus haute que dans le cas d'un site interstitiel normal. La probabilité de saut de ce site vers un site voisin est ainsi diminuée. Par conséquent, les pièges ralentissent la diffusion de l'hydrogène. Ces pièges peuvent être réversibles ou irréversibles. Un piège réversible peut être à la fois puits et source pour l'hydrogène. Un atome piégé réversiblement peut être dépiégé sans apport extérieur d'énergie. Par contre, un piège irréversible est uniquement un puits à hydrogène. Dans ce cas, un atome d'hydrogène ne peut être dépiégé que par apport d'énergie extérieure. Ainsi, à haute température, lorsque l'activation thermique est suffisante, il n'y a plus de piégeage (33).

Les pièges peuvent être de nature diverse (32) :

- vides dus à la coalescence de lacunes, où H_2 se forme
- zones de fortes contraintes (bord de fissure)
- joints de grains
- dislocations
- impuretés ou précipités, qui altèrent les champs électroniques et de contrainte locaux.

Les dislocations, les joints de grains et les atomes interstitiels sont supposés être des pièges réversibles, alors que les précipités seraient des pièges irréversibles (34). Les dislocations, autour desquelles s'accumulent les atomes d'hydrogène, augmentent la vitesse de diffusion si elles sont en mouvement sous l'effet de contraintes (35). L'effet des dislocations comme pièges de l'hydrogène a été mis en évidence par Heuser (30). Il a montré que des monocristaux de palladium dans lesquels des dislocations sont créées par hydruration et par

laminage retiennent respectivement 1,2 et 1,3 fois plus d'hydrogène que les échantillons sans défauts. Les défauts peuvent également perturber les mesures du coefficient de diffusion. Dans le cas d'un échantillon de palladium laminé, le coefficient de diffusion de l'hydrogène a une valeur inférieure qui augmente avec le rapport H/Pd, reflétant ainsi le remplissage progressif des pièges, qui, une fois saturés ne ralentissent plus la diffusion. Dans le cas d'un échantillon contenant des pièges, le coefficient de diffusion mesuré n'est donc qu'un coefficient apparent (33). Afin de quantifier le piégeage de l'hydrogène, le modèle de McNabb et Foster introduit la cinétique de piégeage-dépiégeage dans la loi de diffusion (26). Ce modèle, modifié par Pyun (36), considère les sites interstitiels dans la phase β comme des sites de piégeage réversibles :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} + N \frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \nabla^2 C_H \quad [1.1]$$

où C_H désigne la concentration en hydrogène, N , la densité de pièges et Θ , la fraction de pièges occupés.

La cinétique de piégeage-dépiégeage est exprimée par :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = k_t C_H (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad [1.2]$$

où k_t et k_d sont respectivement les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage.

L'influence du piégeage sur la diffusion de l'hydrogène se traduit par :

$$D_a = \frac{D_H}{1 + \frac{N}{N_L} \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right)} \quad [1.3]$$

où D_a est le coefficient de diffusion apparent, N_L représente le nombre de sites du réseau, et E_B l'énergie de piégeage, telle que :

$$\exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right) = \frac{k_t}{k_d} \quad [1.4]$$

Ce modèle a été utilisé dans le but de déterminer les paramètres caractéristiques du piégeage (nombre de pièges, énergie de piégeage) (37).

Searson *et al.* ont intégré la notion de piégeage dans les fonctions de transfert décrivant une réponse à une modulation en flux sur la face d'entrée d'une membrane (38). Ils en concluent qu'aucun piégeage ou effet de surface n'est visible sur les courbes représentant l'angle de phase et la magnitude de la fonction de transfert.

1.3.2. Diffusion et contraintes (39)

Les atomes d'hydrogène peuvent être eux-mêmes la cause d'une perturbation de la diffusion (23). En effet, l'hydrogène absorbé en position interstitielle déforme le réseau, ce qui engendre des contraintes. Ces contraintes sont à l'origine d'une diffusion des atomes d'hydrogène vers les zones de forte contraintes, c'est-à-dire vers les zones de fortes concentrations en hydrogène. Ce mouvement d'atomes s'oppose donc à la diffusion fickienne. L'expression du flux d'hydrogène diffusant devient alors :

$$J_H = -D_H(\nabla C_H - \frac{C_H \bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma) \quad [1.5]$$

où $\bar{V}_H$ désigne le volume molaire partiel de l'hydrogène dissout et σ , la contrainte. Un tel champ de contrainte peut donc totalement modifier la diffusion. Baranowski *et al.* a étudié l'effet de contrainte provoqué par l'insertion de l'hydrogène sur la valeur du coefficient de diffusion pour des membranes d'alliage Pd₈₁Pt₁₉ (40,41). Ce système a l'avantage de posséder une phase α pouvant contenir jusqu'à un ratio atomique H/Métal de 0,4. Ceci permet l'étude du phénomène d'insertion sur un système ne comportant pas de changement de phase, comme c'est le cas pour le système H/Pd.

De même, Zoltowski (42) a modifié les équations de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour tenir compte de l'effet de contrainte induit par l'insertion de l'hydrogène. Il a trouvé que le coefficient de diffusion apparent, obtenu par les données d'impédance devrait être supérieur au coefficient de diffusion réel. Plus la concentration en hydrogène dans le matériau est élevée, plus cette différence serait importante.

Récemment, de nombreux auteurs ont intégré la notion de contrainte dans l'analyse des données expérimentales. Ainsi, Yang et Pyun ont montré qu'une fine couche de phase β -PdH agit comme une barrière pour la diffusion de l'hydrogène dans l'électrode en analysant les courbes d'impédance électrochimique (43). De plus, Yang et al. ont prédit qu'un champ de contrainte plus important est induit dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH qu'en présence d'une seule phase α -PdH, en analysant les transitoires de courant (36). Zhang et al, en se basant sur le mécanisme Volmer-Tafel et des considérations thermodynamiques, prévoient que la contrainte accélère l'absorption d'hydrogène dans le palladium et que la vitesse d'absorption est supérieure pour une absorption symétrique que pour une absorption asymétrique (44). De plus, Han et al. ont montré qu'il existait une contrainte transitoire générée par l'insertion ou par l'enlèvement de l'hydrogène dans le film en utilisant une technique de déflexion laser. Cette contrainte serait plus importante dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH (45).

Malgré le nombre important d'études sur le sujet, le type de contrainte, ainsi que son caractère permanent ou transitoire reste actuellement un sujet d'étude controversé.

1.3.3. L'hydrogène dans les couches minces de palladium

Des études sur le mécanisme d'électrodéposition de monocouches de palladium sur des monocristaux d'or ont été réalisées par Uosaki *et al.* (46,47,48) et Kolb *et al.* (49). Ces derniers ont montrés que l'adsorption de l'hydrogène sur Pd(111) a lieu en deux étapes pour des films d'épaisseurs inférieure à 10 monocouches et que l'adsorption d'hydrogène est fortement influencée par l'anion de l'électrolyte support. Czerwinski *et al.* (50,51) ont montré

que le ratio H/Pd mesuré électrochimiquement pour des couches minces de palladium dépend de la vitesse de balayage dans les expériences de voltampérométrie cyclique et également de l'épaisseur du film. Il en déduit que la désorption de l'hydrogène contenu dans le film suit deux chemins : une électro-oxydation électrochimique et un processus de recombinaison non-électrochimique. De plus, pour les épaisseurs les plus faibles, l'hydrogène absorbé dans une sous-couche juste sous la surface contribuerait de façon importante à la concentration totale d'hydrogène dans le métal.

Des mesures de variations de masse due à l'insertion de l'hydrogène dans des films de palladium ont également été réalisées grâce à une microbalance à quartz (52,53,54,55). Tous les auteurs trouvent une surestimation de la masse obtenue par mesure de la variation de fréquence du quartz dans la zone de formation β -PdH. Des résultats contradictoires ont été obtenus dans la zone de formation de la phase α -PdH. La plupart des auteurs attribue ce dysfonctionnement de la microbalance aux contraintes générées par l'insertion de l'hydrogène dans le film mais aucun modèle théorique ne vient appuyer ces affirmations.

1.3.4. L'hydrogène dans le palladium nanométrique

Le domaine d'étude le plus récent à propos du système palladium-hydrogène concerne le palladium finement dispersé en nanoparticules. Il a été montré que ce matériau absorbe beaucoup plus d'hydrogène que le palladium à gros grains (56,57,58,59). Dans les nanomatériaux, les joints de grains représentent une part non négligeable du volume total de l'échantillon, et la solubilité de l'hydrogène est 2,4 fois plus élevée dans ces zones que dans le volume des grains (59). L'hydrogène absorbé se trouve par conséquent localisé principalement dans les joints de grains où les sites d'accueil sont les plus nombreux. Il a été de plus observé que le domaine de coexistence des phases α et β est plus restreint que pour le palladium à gros grains (60). Enfin, l'énergie de liaison hydrogène-palladium est plus élevée pour le palladium nanocristallin (58). Ceci a été attribué au fait qu'il n'y a pas de dislocation dans les nanomatériaux. L'énergie d'activation est 4 à 7 fois plus faible que pour le palladium

massif et la diffusion de l'hydrogène se fait alors dans les joints de grains. Il en résulte un coefficient de diffusion plus élevé (57).

1.3.5. Coefficient de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion mesuré expérimentalement peut dépendre de la méthode de préparation de l'échantillon (recuit, laminage, électrodéposition...) et donc du piégeage éventuel de l'hydrogène dans le palladium, de la technique utilisée (insertion électrochimique ou par voie gazeuse) ainsi que des contraintes subies par le matériau pendant la mesure du coefficient de diffusion (perturbation électrochimique de faible amplitude, gradient de concentration...). Ceci peut expliquer la disparité des résultats cités dans la littérature, qui toutefois sont toujours du même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase α vaut approximativement $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C. Pour la diffusion dans la phase β , Lewis (61) et Breger et Gileadi (62) ont trouvé que le coefficient de diffusion serait environ 10 fois plus élevé. Par contre, par différentes techniques électrochimiques, certains auteurs trouvent une indépendance du coefficient de diffusion en fonction du taux d'insertion de l'hydrogène (63) tandis que d'autres observent une décroissance quand le taux d'insertion augmente. Pyun et al. ont trouvé une décroissance de la valeur du coefficient de diffusion lorsque la surtension fait passer d'une région de formation de la phase α à celle de coexistence des deux phases α et β -PdH (43). Ils attribuent cette décroissance à la formation d'une fine phase β -PdH qui se formerait juste sous la surface du métal pour des surtensions inférieures à 80 mV. Cette couche freinerait le transport de l'hydrogène dans le métal puisque les sites de piégeage sous la surface seraient occupés par l'hydrogène.

1.4. Réactions électrochimiques impliquant l'hydrogène

D'une façon générale, la perméation électrochimique de l'hydrogène à travers une électrode comporte plusieurs étapes :

- adsorption sur la surface cathodique
- absorption dans le volume du métal

- diffusion à travers la membrane
- désorption sur la face anodique (si l'hydrogène peut ressortir de la membrane)

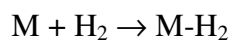
Certains auteurs ont également proposé un mécanisme d'absorption directe de l'hydrogène sans passer par un état adsorbé (paragraphe 1.4.5).

Parallèlement à l'adsorption, une partie de l'hydrogène peut se combiner pour former de l'hydrogène gazeux.

1.4.1. Mécanisme d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène

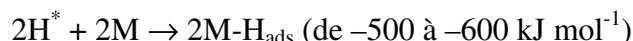
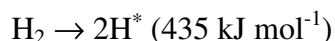
Dans le cas de l'adsorption à partir d'hydrogène gazeux, il faut distinguer (64,65) :

- la physisorption :



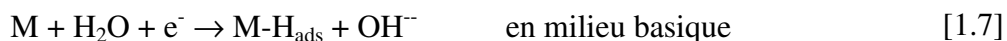
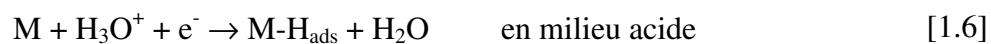
Selon le métal, l'énergie mise en jeu varie de 3,5 à 15 kJ mol⁻¹. La liaison entre les atomes d'hydrogène reste intacte.

- la chimisorption :



Ce processus au cours duquel est rompue la liaison entre les atomes d'hydrogène, peut être activée ou non.

Le processus d'électroadsorption est totalement différent du processus de chimisorption et il est donc difficile de comparer directement les résultats cinétiques obtenus par les deux méthodes. L'adsorption électrochimique peut avoir lieu dans des solutions acides, basiques ou non aqueuses capables de fournir des protons. Cette réaction d'adsorption est appelée réaction de Volmer :



où M désigne un site d'adsorption de la surface du métal de l'électrode et M-H_{ads} atome d'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode. En milieu acide, la sphère d'hydratation qui stabilise le proton est détruite pendant la décharge électrochimique. Une fois adsorbé, l'hydrogène peut reformer de l'hydrogène gazeux selon deux processus :

- la réaction de Tafel (recombinaison chimique) :



- la réaction d'Heyrovsky (recombinaison électrochimique) :



Ces deux processus sont concurrents. Aux faibles surtensions, Zhang *et al.* ont montré que la réaction de Tafel prédomine tandis qu'aux fortes surtensions la réaction d'Heyrovsky l'emporte (66).

L'électroadsorption suivie du dégagement d'hydrogène gazeux selon un des deux mécanismes précités constitue la Réaction de Dégagement d'Hydrogène (RDH).

Dans le cas du palladium (et, dans une moindre mesure, le fer et l'oxyde de titane TiO₂) et de certains alliages (par exemple LaNi₅, FeTi ou Mg₂Ni), les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du métal peuvent non seulement reformer de l'hydrogène moléculaire, mais également être absorbés dans le métal et diffuser à travers celui-ci. Dans le cas du palladium, il a été montré que la recombinaison de l'hydrogène sous forme gazeuse ne commence que lorsque la phase β est formée (67).

1.4.2. Rugosité de surface

La topographie de la surface a une grande influence sur le mécanisme. En effet, une surface rugueuse favorise l'adsorption d'hydrogène et augmente le taux de recouvrement à l'équilibre. De plus, la rugosité de la surface favorise la recombinaison de l'hydrogène adsorbé au détriment de son absorption (66,68). Ceci a été mis en évidence avec des électrodes recouvertes ou non de noir de palladium (67) et avec des électrodes rugueuses formées par réduction d'oxyde PdO_3 (69). D'après Barber, l'origine de ce phénomène résiderait dans le fait que la rugosité favorise les interactions entre les atomes d'hydrogènes adsorbés (70).

1.4.3. Isothermes d'adsorption électrochimique

L'isotherme le plus courant et le plus simple est l'isotherme de Langmuir qui repose sur le fait qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les espèces adsorbées sur la surface de l'électrode et que le taux de recouvrement (qui peut augmenter jusqu'à 1) dépend du potentiel (68,71).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) \quad [1.11]$$

où $K = k_1/k_{-1}$ est une constante dépendant de la surface incluant l'activité de H^+ dans l'électrolyte et l'énergie d'adsorption standard de Gibbs ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}(\text{H})$).

L'isotherme de Temkin considère que la surface de l'électrode est hétérogène et se compose de nombreuses parcelles indépendantes, chacune ayant ses propres propriétés physico-chimiques, dépendant principalement de l'orientation cristalline.

L'isotherme de Frumkin tient compte des interactions latérales entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode. Le recouvrement de la surface par l'hydrogène adsorbé est alors limité (ou favorisé) par les répulsions (attractions) latérales entre les espèces adsorbées.

Pour ces deux derniers modèles (Temkin et Frumkin), l'expression de l'isotherme de Langmuir est alors modifiée et s'écrit (68) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp(-g\theta) \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) \quad [1.12]$$

Dans le cas de l'isotherme de Frumkin, g est le paramètre adimensionnel d'interaction entre les atomes d'hydrogène. g prend des valeurs négatives pour les interactions attractives et des valeurs positives pour des interactions répulsives.

De même, g est le paramètre adimensionnel d'hétérogénéité de surface pour l'isotherme de Temkin. Les isothermes expérimentaux peuvent être encore plus complexes.

Plus généralement, l'isotherme d'adsorption peut être écrit comme Eq. [1.11] avec K décrit par :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right); \Delta G_{ads} = \Delta G_{ads}^0 + h(\theta)$$

où ΔG_{ads}^0 est indépendant de θ et $h(\theta)$ est une fonction décrivant la façon dont l'énergie d'adsorption de Gibbs dépend de θ .

1.4.4. Les sites d'adsorption de l'hydrogène

De nombreux auteurs ont montré que, dans le cas du platine, du palladium, du rhodium, du ruthénium et de l'iridium, il existe deux types d'atome d'hydrogène adsorbé (72,73,74). Aux potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre de la réaction de décharge de l'hydrogène ($\eta = 0$), s'adsorbent les atomes d'hydrogène dits H_{UPD} (underpotential deposition, UPD:

déposition sous-nernstienne), jusqu'à une monocouche (64). Aux potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre de la réaction de décharge de l'hydrogène, s'adsorbent les atomes d'hydrogène H_{OPD} (overpotential deposition, OPD : déposition sur-nerstienne). Ces deux types d'atomes d'hydrogène adsorbé peuvent coexister aux potentiels inférieurs à $\eta = 0$. De plus, ils n'occupent pas les mêmes sites et les H_{UPD} sont plus fortement liés au métal. La Figure 1.3 schématise les sites d'adsorption de chacun des types d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la face (111) d'un métal de structure cubique faces centrées. Dans ce cas, les H_{UPD} occupent les sites de coordination trois, octaédriques ou tétraédriques. Les H_{OPD} sont simplement coordonnés au métal et interagissent plus facilement avec les molécules d'eau de la double-couche (64). Enfin, les H_{UPD} sont équivalents, d'un point de vue de la coordination, aux atomes d'hydrogènes chimisorbés (64,74).

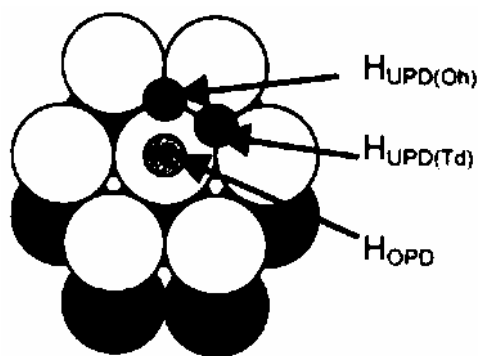


Figure 1.3 : Différents sites d'adsorption d'hydrogène sur la face (111) d'un métal de structure cubique à faces centrées (64).

Le taux de recouvrement par les espèces H_{UPD} peut être mesuré directement pour certains métaux nobles grâce aux courbes de chargement, la spectroscopie d'impédance en régime alternatif ou la voltampérométrie cyclique, lorsque les processus de déposition sous-nernstienne et de dégagement d'hydrogène sont séparés.. Dans le cas du palladium, la mesure du taux de recouvrement par l'hydrogène adsorbé n'est pas aussi aisé que dans le cas du platine. Ceci est dû au fait que le processus d'absorption de l'hydrogène est impliqué à la surface du métal et interfère avec les mesures de la charge pour l'hydrogène adsorbé.

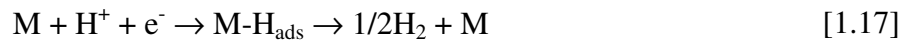
1.4.5. L'absorption de l'hydrogène dans les métaux

De nombreux auteurs suggèrent que lorsque les atomes d'hydrogène sont absorbés, ils passent par un état d'atomes sous surfaciques, H_{ss} , thermodynamiquement différent de celui des atomes dissous dans le volume du métal (64). Le processus d'adsorption dépend du gradient de potentiel chimique associé, en surface, au taux de recouvrement, et dans le volume, à la fraction de sites octaédriques occupés. Si la diffusion est lente, décharge et absorption sont en équilibre. Par contre, si la diffusion est trop rapide, l'équilibre n'est plus réalisé. Pour un métal de structure cubique faces centrées, Jerkiewicz *et al.* propose les trois mécanismes suivants, représentés sur la Figure 1.4.



Dans le cas du palladium, le mécanisme proposé est le mécanisme [1.13].

Bagotskaya (75), Frumkin (76) puis Zheng (77) et Pyun (78) ont proposé un mécanisme d'entrée directe de l'hydrogène atomique selon les étapes suivantes :



où (M) est un site interstitiel du volume du métal. Dans ce modèle, l'hydrogène adsorbé se recombine pour former de l'hydrogène moléculaire.

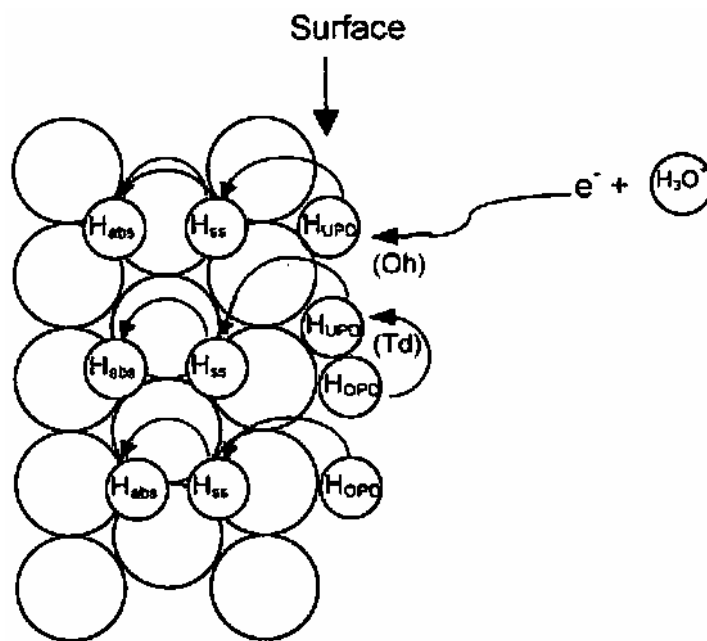


Figure 1.4 : Mécanismes d'absorption de l'hydrogène dans un métal de structure cubique à faces centrées (64).

Dans le cas du palladium, même si le mécanisme comprenant un état adsorbé est le plus couramment accepté, aucune preuve expérimentale ne permet à ce jour de connaître avec certitude le mécanisme réel. De plus, il est difficile de comparer les résultats cinétiques obtenus par application d'une pression d'hydrogène à la surface de l'électrode et par application d'un potentiel électrochimique, les mécanismes réactionnels étant différents.

1.4.6. Désorption en milieu électrolytique

La désorption électrochimique de l'hydrogène est un processus multi-étapes dont la vitesse peut être contrôlée par la diffusion ou par une des deux étapes suivantes (73,74,77,79) :



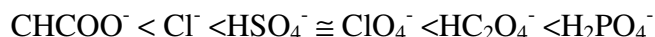
Bucur rapporte que le passage de l'état absorbé à l'état adsorbé est plus facile que le passage de l'état adsorbé à l'état absorbé (80). De plus, lors de la désorption électrochimique, la contribution de la réaction de Tafel (recombinaison chimique) est négligeable devant la contribution de la réaction de Volmer. Il n'y a donc pas de dégagement d'hydrogène moléculaire à l'interface métal-solution par application d'un potentiel ou d'un courant d'oxydation de l'hydrogène contenu dans le film. Dans le cas de la perméation, si l'épaisseur de la membrane est assez importante, la désorption est contrôlée par la diffusion de l'hydrogène dans la membrane (81). En revanche, d'après Schuldiner et Hoare, si la membrane a une épaisseur inférieure à 1,3 μm , ce n'est plus la diffusion qui limite la vitesse, mais les étapes de surface (81).

1.4.7. Influence des impuretés sur les mécanismes de surface

Après un certain temps d'électrolyse, des dépôts peuvent se former sur la surface des électrodes, diminuant la vitesse d'adsorption de l'hydrogène (82). La principale source de pollution est l'électroréduction d'espèces résultant de la dégradation des matériaux constitutifs de la cellule par l'électrolyte (principalement en milieu basique plus agressif pour le verre). De plus, il est possible d'observer des dépôts métalliques provenant de la contre-électrode si celle-ci est dans le même compartiment que l'électrode de travail (83,84,85). Si un dépôt se forme à la surface de l'électrode, il est nécessaire d'augmenter la surtension appliquée pour maintenir constante la densité de courant (86,87). Un tel effet inhibiteur de l'adsorption d'hydrogène peut également être observé si l'électrode est initialement recouverte d'une couche d'oxyde (68). D'une façon générale, la surtension nécessaire à l'application d'une densité de courant dépend de l'activité catalytique de la surface et de la mobilité des atomes adsorbés. Cette surtension ne dépend pas de l'épaisseur du film de palladium.

1.4.8. Influence de poisons chimisorbés sur l'absorption d'H et la formation d'H₂

L'addition de certains composés, comme la thiourée, ont pour effet de diminuer la vitesse d'adsorption en empoisonnant la surface (68,88,89). Ces composés s'adsorbent à la surface et bloquent les protons. Cependant, le rapport H/Pd maximal n'est pas affecté par la présence de ces inhibiteurs. Par contre, le temps nécessaire pour atteindre le chargement maximal augmente (90). Hu et Wen ont classé certains anions par pouvoir inhibiteur croissant (67) :



D'autre part, il existe des promoteurs d'adsorption d'hydrogène. Ces promoteurs bloquent la recombinaison en augmentant le potentiel chimique des atomes d'hydrogène adsorbés, à cause de la répulsion promoteur-hydrogène. La liaison métal-hydrogène est ainsi affaiblie et le transfert de l'hydrogène dans le volume du matériau est facilité. Parmi ces promoteurs, des études ont porté sur le violet cristallin, P, S, Bi, Pb, As, Sb, Se, Te, H₂S et Hg ou leurs dérivés (49,91,92).

1.4.9. Activation des électrodes

Afin d'obtenir une vitesse de perméation de l'hydrogène la plus élevée possible, il faut activer la surface. Cette opération a pour but de débarrasser la surface de l'électrode de ses impuretés, afin d'accélérer la vitesse des étapes de surface. De nombreuses méthodes d'activation sont mentionnées dans la littérature pour les membranes ou les films électrodéposés. Ces techniques peuvent être regroupées en sept catégories (93).

- 1) Nettoyage à l'aide d'un solvant organique (benzène, toluène, éthanol, acétone...)
- 2) Décapage chimique à l'acide nitrique ou sulfurique concentré (94)
- 3) Recuit sous hydrogène
- 4) Dépôt de noir de palladium à partir d'une solution de chlorure de palladium (II). Cette méthode augmente la rugosité de surface et favorise donc la recombinaison de l'hydrogène adsorbé et non son absorption. De plus, au cours de l'électrolyse, le noir de palladium recristallise, conduisant à une baisse de son activité catalytique.

- 5) Oxydation dans l'air à une température comprise entre 350 et 700°C (95,96,97). La surface est alors recouverte d'une fine couche d'oxyde PdO. La réduction de cette couche d'oxyde par l'hydrogène déchargé au début de la perméation, conduit à une couche de palladium superficielle contenant des grains fins, ce qui augmente le nombre de sites actifs (98). Cependant, comme dans le cas du noir de palladium, cette rugosité est plus favorable à la recombinaison d'hydrogène adsorbé qu'à son absorption.
- 6) Oxydation électrochimique avant la perméation, avec des densités de courant anodiques comprises entre 5 et 20 mA cm⁻² ou balayage électrochimique dans la région de formation de l'oxyde de palladium PdO.
- 7) Trempage dans la soude fondue à 700 °C, pendant 5 s, après préchauffage à 200°C. Après ce traitement, la surface a une couleur brun-noir.

Parfois, ces traitements d'activations sont précédés d'un recuit de quelques heures sous vide ou sous atmosphère inerte (Ar ou N₂) à des températures comprises entre 700 et 800°C. Ce recuit est suivi d'un lent retour à température ambiante.

1.4.10. Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un métal peut entraîner sa fragilisation, c'est-à-dire l'altération de sa tenue mécanique (99). Ce phénomène, très étudié dans le cas du fer et des aciers, peut également être observé pour d'autres métaux (Pt, Pd) ou alliages (100). Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer l'effet fragilisant de l'hydrogène.

- 1) Le mécanisme de pression : les atomes diffusant dans le métal se recombinent en hydrogène moléculaire dans les vides ou dans les défauts du métal (101). La fugacité d'hydrogène peut alors devenir suffisante pour créer des fissures. La concentration critique en hydrogène nécessaire pour provoquer une augmentation du volume du métal et initier les fissures dépend des défauts et des propriétés élastiques du métal.

- 2) Le mécanisme de décohésion du réseau : l'hydrogène provoque un affaiblissement de la liaison métallique
- 3) Le mécanisme de réduction de l'énergie de surface : l'absorption d'hydrogène diminue l'énergie de surface, ce qui facilite la propagation des fissures
- 4) Le mécanisme par précipitation d'hydrure : la fragilisation est la conséquence de la précipitation d'hydrure en fond de fissure. L'hydrure précipite à cause de l'augmentation de la concentration en hydrogène en fond de fissure, due à la diffusion induite par le champ de contrainte
- 5) Le mécanisme de plasticité locale assistée par l'hydrogène : la propagation des fissures est facilitée par un accroissement de ductilité due à une interaction hydrogène-champ des dislocations

Dans le cas du palladium, la fragilisation semble se faire selon le premier de ces mécanismes. De plus, la fragilisation se manifesterait davantage si l'hydrogène est introduit électrolytiquement.

CHAPITRE 2. TECHNIQUES D'ÉTUDE

Les bases mathématiques des différentes techniques électrochimiques utilisées dans cette thèse sont décrites dans ce chapitre. Une revue des fonctions de transfert étudiées théoriquement et/ou expérimentalement dans la littérature sera effectuée.

2.1. Perméation électrochimique

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les membranes, ainsi que le rendement de perméation, la méthode mise au point par Devanathan et Stachurski et qui porte leur nom sera utilisée (102,103). Cette méthode est couramment utilisée pour l'étude de la fragilisation des métaux (notamment l'acier) par l'hydrogène. Les bases mathématiques de cette méthode s'appuient sur les travaux de Devanathan (102), Manolatos (33), Crank (104), Boes (105) et Montella (106).

2.1.1. Lois de diffusion de l'hydrogène dans une membrane

Durant la perméation électrochimique, l'hydrogène est déchargé sous forme atomique sur la face d'entrée de la membrane. Il y a alors un gradient de concentration d'hydrogène dans la membrane. Sous l'influence de ce gradient, les atomes d'hydrogènes diffusent vers la face de sortie où ils sont oxydés. Un potentiel anodique est appliqué sur cette face, de façon à que cette oxydation soit totale et instantanée. Cette diffusion, uniquement due au gradient de concentration, est décrite par les lois de Fick (107,78) :

- première loi de Fick :

$$J_H = -D_H \text{grad}(C_H) \quad [2.1]$$

Si D_H est indépendant de la concentration, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -D_H \nabla^2 C_H \quad [2.2]$$

Deux modèles sont décrits dans la littérature pour représenter les changements de concentration de l'hydrogène à l'intérieur du film et aux deux interfaces dans le cas où la surtension sur la face d'entrée de l'hydrogène permet la formation de la phase β -PdH (Figure 2.1). Le modèle A postule qu'une frontière de phase nette existe entre la face exposée à une forte concentration d'hydrogène (correspondant à la phase β) et celle où l'hydrogène est réoxydé (correspondant à la phase α et où la concentration en hydrogène est nulle à la surface). Quand la transformation α - β progresse via un mécanisme impliquant la nucléation et la croissance, la frontière peut être étendue sur une large distance à l'intérieur de la membrane. Le modèle B assume que la frontière entre les phases α et β n'est pas dans un plan distinct mais est distribuée sur l'épaisseur de la membrane. Aoki *et al.* (108) propose que le modèle B peut être utilisé comme processus de diffusion de l'hydrogène dans le palladium.

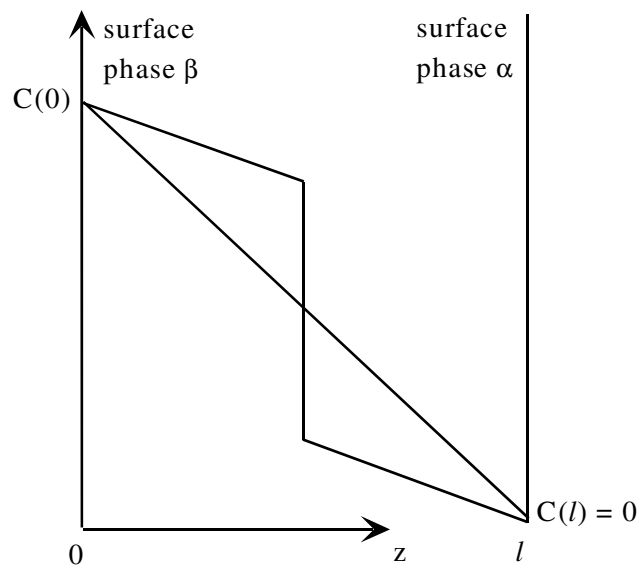


Figure 2.1. Évolution de la concentration en hydrogène dans la membrane de palladium (108).

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle (c'est-à-dire en considérant que l'épaisseur de la membrane est négligeable devant les autres dimensions de l'échantillon), les équations deviennent :

$$J_H = -D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad [2.3]$$

et :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \quad [2.4]$$

C'est la résolution de la seconde loi de Fick qui, tenant compte des conditions initiales et des conditions aux limites du système, donne l'expression analytique de la concentration en hydrogène en fonction de la distance par rapport à la face d'entrée et du temps.

2.1.2. Principe de la perméation électrochimique

De l'hydrogène atomique est déchargé cathodiquement sur la face d'entrée de la membrane, selon la réaction de Volmer, (Eq [1.6]). Une partie des atomes adsorbés pénètre dans la membrane et diffuse jusqu'à l'autre face, où ils sont oxydés selon la réaction inverse de la réaction de Volmer. La seule réaction électrochimique qui a lieu sur la face de sortie est donc l'oxydation de l'hydrogène dissout dans la membrane. Il est également supposé que tout l'hydrogène arrivant sur la face de sortie est oxydé et qu'il n'y a pas de formation d'hydrogène moléculaire sur la face de sortie (réaction de Tafel, Eq [1.8]). Enfin, il est également supposé que la décharge d'hydrogène est la seule réaction de réduction se déroulant sur la face d'entrée de la membrane.

L'évolution temporelle du courant de sortie correspondant à cette oxydation reflète l'établissement d'un gradient de concentration d'hydrogène stationnaire. A ce gradient de concentration stationnaire correspond un courant de sortie constant. Le traitement mathématique de ce problème fait appel à trois hypothèses :

- tous les atomes d'hydrogène arrivant à la face de sortie sont oxydés. La concentration en hydrogène sous la face de sortie est nulle.

- L'oxydation est suffisamment rapide par rapport aux autres étapes pour être considérée comme étant instantanée
- Le gradient de concentration correspondant au régime stationnaire est linéaire

Un potentiel est appliqué sur la face de sortie pour permettre de vérifier les deux premières hypothèses. La densité de courant mesurée est liée au flux d'atomes d'hydrogène oxydés, J_H :

$$I = J_H F \quad [2.5]$$

La densité de courant mesurée est donc liée au coefficient de diffusion par la première loi de Fick.

$$I(l, t) = -D_H F \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)_{x=l} \quad [2.6]$$

où l est l'épaisseur de la membrane.

L'évolution temporelle du gradient de concentration dépend des conditions initiales et des conditions aux limites fixées par la méthode expérimentale utilisée pour décharger l'hydrogène sur la face d'entrée. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées la méthode potentiostatique ou galvanostatique.

2.1.2.1. Méthode potentiostatique

Un potentiel cathodique est appliqué sur la face d'entrée d'une membrane initialement exempte d'hydrogène. Sur la face de sortie, un potentiel constant, permettant la réoxydation de l'hydrogène qui traverse la membrane, est appliqué. Dans ces conditions, la concentration d'hydrogène sur la face d'entrée, $C_H(0)$, est constante pendant l'expérience. Lasia et Grégoire ont calculé l'évolution du taux de recouvrement θ et de $C_H(x, t)$ en fonction du temps (109).

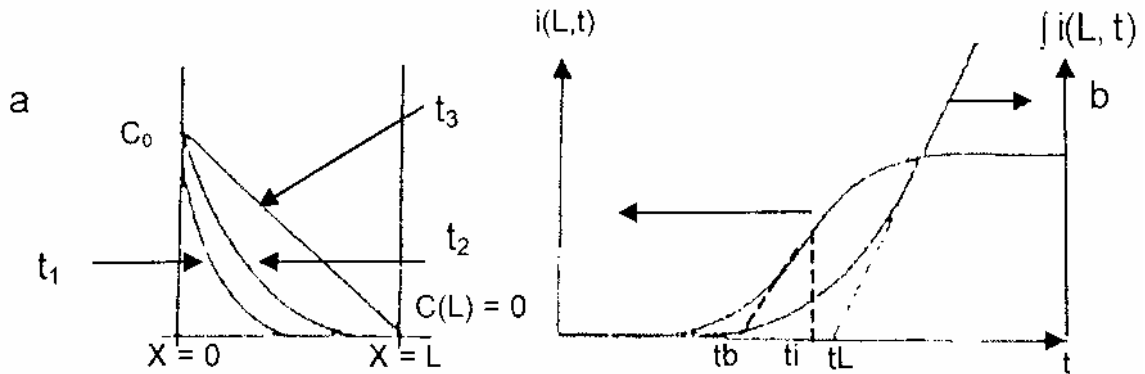


Figure 2.2 Méthode potentiostatique : (a) représentation schématique de l'établissement du gradient de concentration, (b) courbe de perméation et son intégrale (33).

Les conditions initiales et aux limites utilisées sont :

Condition initiale : $t = 0$ $C_H = 0$ pour $0 < x < l$

Conditions aux limites : $t > 0$ $C_H(0,t) = C_H(0)$ (face d'entrée)
 $C_H(l,t) = 0$ (face de sortie)

La solution analytique de la seconde loi de Fick est alors :

$$C_H(x,t) = C_H(0) \left(1 - \frac{x}{l} \right) - \frac{2C_H(0)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_H t}{l^2}\right) \quad [2.7]$$

L'expression de la densité de courant de sortie en fonction du temps devient alors :

$$I(l,t) = \frac{FD_H C_H(0)}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_H t}{l^2}\right) \right] \quad [2.8]$$

A partir de la courbe de perméation, où de son intégrale, il est possible de calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène de trois façons :

- à l'aide du temps t_i correspondant au point d'inflexion de la courbe de perméation

$$t_i = \ln\left(\frac{16}{3}\right) \frac{l^2}{\pi^2 D_H} \quad [2.9]$$

- à l'aide du temps t_b correspondant à l'intersection de l'axe des temps et de la tangente à la courbe passant par le point d'inflexion

$$t_b = \frac{1}{2} \frac{l^2}{\pi^2 D_H} \quad [2.10]$$

- avec l'intégrale du courant, c'est-à-dire la charge électrique correspondant à la quantité d'hydrogène sortant par la face de sortie

$$Q(l,t) = \frac{FD_H C_H(0)}{l} \left[t + \frac{2l^2}{\pi^2 D_H} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_H t}{l^2}\right) \right] \right] \quad [2.11]$$

Quand t est assez grand,

$$Q(l,t) = \frac{FD_H C_H(0)}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D_H} \right) \quad [2.12]$$

$Q(l,t)$ est alors une droite dont l'intersection avec l'axe des temps est :

$$t_l = \frac{l^2}{6D_H} \quad [2.13]$$

Une quatrième méthode, basée sur l'approximation par la méthode des moindres carrées de la courbe $I(t)$ expérimentale à l'aide de l'équation (2.8) peut également être utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion.

2.1.2.2. Méthode galvanostatique

Initialement, la concentration en hydrogène est nulle en tout point de la membrane, à $t = 0$, un courant cathodique est appliqué sur la face d'entrée. Sur la face de sortie, un potentiel constant est appliqué. Le flux d'hydrogène à travers la face d'entrée est constant.

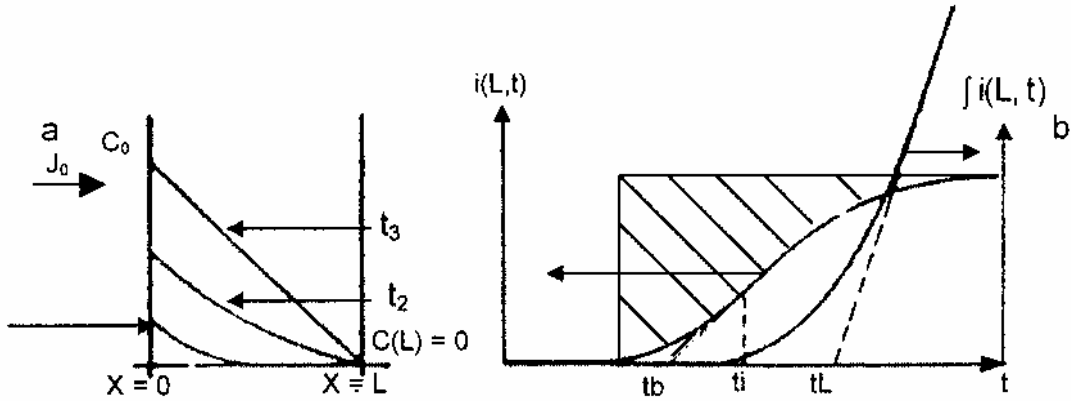


Figure 2.3 Méthode galvanostatique : (a) représentation schématique de l'établissement du gradient de concentration, (b) courbe de perméation et son intégrale (33).

Les conditions initiales et aux limites utilisées sont :

Condition initiale : $t = 0$ $C_H = 0$ pour $0 < x < L$

Conditions aux limites : $t > 0$ $J_H = J_H(0)$ pour $x = 0$ (face d'entrée)
 $C_H(l,t) = 0$ (face de sortie)

La solution analytique est :

$$C_H(x,t) = J_H(0) \frac{(l-x)}{D_H} - 8J_H(0) \frac{l}{D_H \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi(l-x)}{2l}\right) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4l^2}\right) \quad [2.14]$$

et :

$$I(l,t) = I_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4l^2}\right) \right] \quad [2.15]$$

Avec $I_{\infty} = J_H(0)F$, densité de courant de sortie stationnaire.

Le rapport entre la densité de courant de sortie stationnaire et la densité de courant cathodique constant imposé sur la face d'entrée définit le rendement de perméation.

Trois méthodes de calcul du coefficient de diffusion sont utilisées :

- à l'aide du temps t_i correspondant au point d'inflexion de la courbe de perméation

$$t_i = 3 \ln \left(\frac{3}{2} \right) \frac{l^2}{\pi^2 D_H} \quad [2.16]$$

- à l'aide du temps t_b correspondant à l'intersection de l'axe des temps et de la tangente à la courbe passant par le point d'inflexion

$$t_b = 0,76 \frac{l^2}{\pi^2 D_H} \quad [2.17]$$

- avec l'intégrale du courant, c'est-à-dire la charge électrique Q correspondant à la quantité d'hydrogène sortant par la face de sortie. Quand t est assez grand, la charge varie linéairement avec le temps. $Q(l,t)$ est alors une droite dont l'intersection avec l'axe des temps est :

$$t_l = \frac{l^2}{2D_H} \quad [2.18]$$

Une quatrième méthode, basée sur l'approximation par la méthode des moindres carrés de la courbe $I(t)$ expérimentale à l'aide de l'équation [2.15] peut également être utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion.

Il est également possible de déterminer le coefficient de diffusion à l'aide de la courbe de décharge. La fin de l'essai est marquée par l'arrêt, après établissement du régime stationnaire,

du courant d'entrée. L'hydrogène atomique présent dans le film est alors oxydé sur la face de sortie.

Les conditions à considérer pour résoudre l'équation de Fick sont :

$$\text{Condition initiale : } t = 0 \quad C_H(x) = C_H(0)(1 - x/l) \text{ pour } 0 < x < l$$

$$\text{Conditions aux limites : } t > 0 \quad \frac{\partial C_H(0)}{\partial x} = 0 \quad (\text{flux nul à travers la face d'entrée})$$

$$C_H(l, t) = 0 \quad (\text{face de sortie})$$

La solution analytique est alors :

$$I(l, t) = I_\infty \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4l^2}\right) \right] \quad [2.19]$$

Le coefficient de diffusion peut alors être obtenu :

$$\ln\left(\frac{I(l, t)}{I_\infty}\right) = \ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{\pi^2 D_H t}{4l^2} \quad [2.20]$$

2.1.3. Effet du piégeage sur les courbes de perméation (110)

La méthode de perméation électrochimique peut être utilisée pour quantifier le piégeage réversible et irréversible. Durant la première perméation, l'hydrogène se fixe dans les deux types de pièges. Lors de la première décharge, seuls restent dans la membrane les atomes piégés irréversiblement. La deuxième perméation ne reflète que le piégeage réversible. Par différence entre les courbes de première et de deuxième perméation, la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement est obtenue (110). En connaissant le coefficient de diffusion réel, le calcul de la courbe de perméation théorique peut être obtenu, correspondant à la diffusion sans piégeage. Par comparaison entre la courbe de deuxième perméation et la courbe théorique, la quantité d'hydrogène piégé de façon réversible peut être calculé (Figure 2.4).

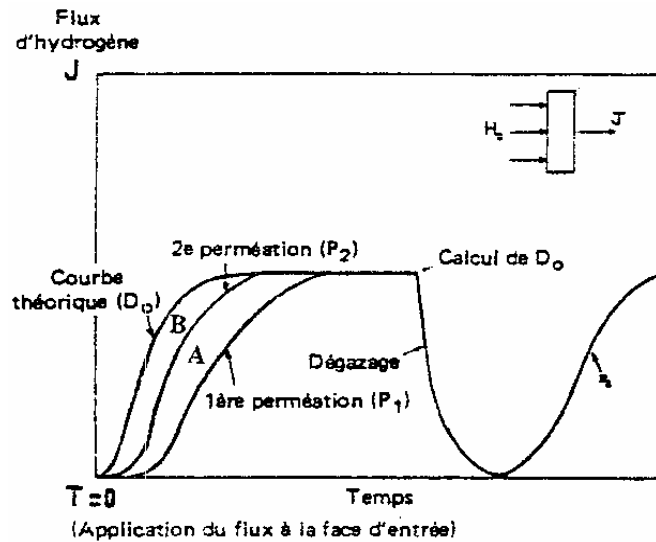


Figure 2.4 Schéma de principe de la quantification des pièges réversibles et irréversibles (110).

2.1.4. Influence des étapes de surface sur les courbes de perméation (111,112)

Lorsque la vitesse des étapes de surface n'est pas suffisamment élevée devant la diffusion, la courbe de perméation ne rend plus seulement compte du processus de transport de matière, mais également des étapes interfaciales. Le coefficient de diffusion alors mesuré est un coefficient apparent variant avec l'épaisseur de la membrane. Un tel phénomène est plus particulièrement spécifique au cas des aciers et ne sera pas envisagé pour l'étude sur le palladium.

2.1.5. Effet de fragilisation sur les courbes de perméation (113)

Lorsque la densité de courant cathodique imposée sur la face d'entrée devient trop importante, il est possible d'observer une fragilisation de la membrane. La courbe de perméation est alors perturbée et présente une allure semblable à celle de la Figure 2.5. Le pic de cette courbe de perméation est attribué à l'augmentation de la diffusion due aux microfissures liées aux contraintes générées par la fragilisation.

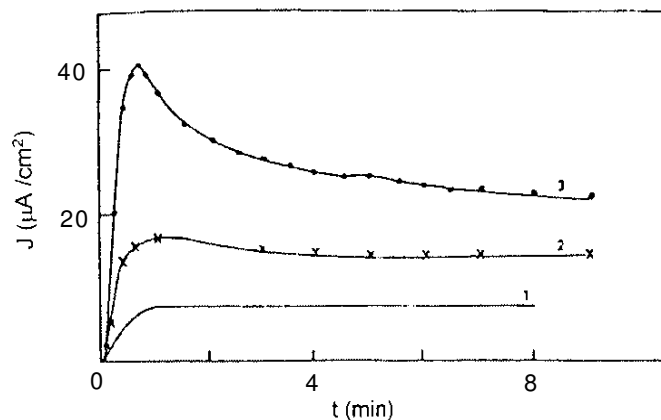


Figure 2.5 : Effet de la fragilisation sur les courbes de perméation (courbes 2 et 3) du Pd, épaisseur 50 μm (113).

2.2. La microbalance à quartz

Pour réaliser une étude des changements de masse provoqués par l'insertion ou l'expulsion de l'hydrogène du palladium, une microbalance à cristal de quartz est utilisée.

2.2.1. La piézo-électricité

Ce phénomène a été décrit historiquement par P. et J. Curie en 1880 (114). Lorsqu'une contrainte physique est appliquée sur certains matériaux, comme par exemple le quartz (SiO_2), le titanate de baryum (BaTiO_3), le niobate de lithium (LiNbO_3) ou des polymères piézo-électriques (PVF_2), il apparaît un potentiel électrique entre les deux surfaces déformées. Inversement, une différence de potentiel électrique appliqué entre les deux faces d'un cristal provoque une elongation ou une contraction de celui-ci parallèlement au champ électrique. Cet effet est appelé effet piézo-électrique inverse et les solides présentant cette particularité sont appelés matériaux piézo-électriques.

2.2.2. Principe de la microbalance à quartz

Sous l'action d'un champ électrique alternatif, le cristal de quartz subit une déformation élastique et se met à osciller. En milieu liquide, la fréquence d'oscillation qui en résulte dépend :

- de la masse déposée (ou enlevée) dans le volume et/ou à sa surface
- des interactions avec le liquide.

L'amplitude de cette vibration est maximale et en phase avec le champ alternatif appliqué quand la fréquence de celui-ci est égale à la fréquence de résonance.

En général, une tension alternative est appliquée à une paire d'électrodes métalliques (dans notre cas l'or) déposées en couches minces sur le matériau piézo-électrique. Une interaction au niveau de la surface ou du volume du quartz (ajout ou retrait d'une masse, contact avec un liquide visqueux, changement de température de la solution...) entraîne une modification des caractéristiques de celui-ci et notamment sa fréquence de résonance.

Selon la coupe du cristal par rapport aux axes cristallographiques et selon l'orientation du champ électrique, différents types de vibrations peuvent apparaître. Dans ce travail, le mode de cisaillement en épaisseur a été utilisé. Le glissement des plans les uns par rapport aux autres provoque la vibration de la lame à des fréquences de résonance comprises entre 500 kHz et 100 MHz, dépendant de son épaisseur.

Les coupes des lames de quartz sont réalisées selon les axes principaux du cristal. Des références internationales sont établies pour repérer et différencier les différentes coupes. Parmi celles-ci, seules celles dénommées AT, GT et SC peuvent osciller à des fréquences relativement stables et à une température voisine de la température ambiante. Dans ce travail, les quartz utilisés possèdent une coupe AT et ont une fréquence de résonance approximative de 6 MHz.

2.2.3. Méthodologie de mesure

Si le résonateur est actif, le principe consiste à entretenir des oscillations au sein du cristal en se plaçant autour de la fréquence de résonance. Le signal actif correspond alors à la fréquence de résonance du matériau piézo-électrique. Celle-ci est suivie à l'aide d'un fréquencesmètre en fonction du temps.

Les variations de fréquence de résonance sont reliées aux variations de masse du quartz grâce à la relation de Sauerbrey (115) :

$$\Delta f = -K_q \Delta m \quad [2.21]$$

Pour un quartz de fréquence fondamental 6 MHz, le coefficient de sensibilité du quartz, K_q , est égal à $8,14.10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.3. Impédance électroacoustique

La modélisation électroacoustique à associer au quartz un circuit électronique composé d'éléments passifs (résistances, inductances et capacitances). La valeur de ces éléments électroniques équivalents dépend des grandeurs matérielles (densité, géométrie...), acoustiques et piézo-électrique du quartz (116).

2.3.1. Modélisation du quartz

Les éléments du circuit équivalent caractérisent le comportement du quartz, l'influence d'un film à sa surface et le milieu dans lequel il se trouve.

La méthode est basée sur la mesure de l'admittance du quartz autour de sa fréquence de résonance. Autour de celle-ci, le transducteur peut-être assimilé au circuit électrique équivalent présenté Figure 2.6 :

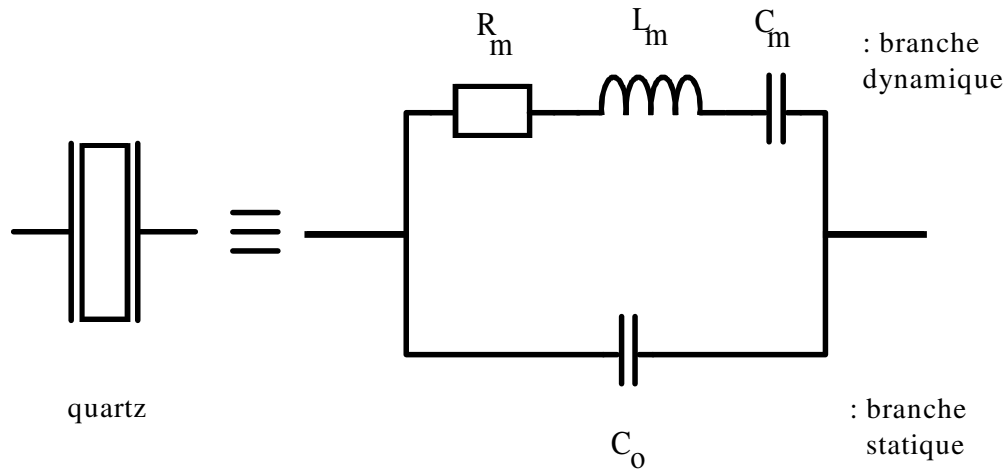


Figure 2.6 : Circuit équivalent du quartz.

Le quartz soumis à une perturbation électrique sinusoïdale en courant ou en tension autour de sa fréquence de résonance fournit une réponse respectivement en tension ou en courant permettant la mesure, grâce à un analyseur de fonction de transfert, de l'impédance électroacoustique.

Le circuit électronique est composé de deux branches, l'une dite statique et l'autre dite dynamique.

- La branche statique

Cette branche est composée d'une capacité, représentant le condensateur plan formé par le cristal isolant et les deux électrodes sur ses faces. La branche statique ne dépend que des propriétés diélectriques et géométriques du quartz.

- La branche dynamique (*RLC*)

Les éléments de la branche dynamique traduisent l'intervention des propriétés élastiques et piézo-électriques du quartz.

La résistance dynamique, R_m , caractérise l'amortissement de l'onde électroacoustique au sein du cristal. Dans le cas d'un quartz chargé en milieu liquide, ces pertes énergétiques par

dissipation ont diverses origines : viscosité du liquide, rugosité de l'interface métal-liquide, contraintes internes au film...

- L'inductance dynamique, L_m , suit linéairement les variations de masse.
- La capacité dynamique, C_m , tient compte de la raideur du quartz. Ce terme ne donne aucune information pratique.

2.3.2. Paramètres de l'impédance électroacoustique

Le circuit équivalent du quartz, représenté sur la Figure 2.6, a pour admittance :

$$Y(\omega) = jC_0\omega + \frac{1}{R_m + jL_m\omega + \frac{1}{jC_m\omega}} \quad [2.22]$$

Cette admittance est maximale pour une fréquence f_s , appelée fréquence de résonance série.

Son expression analytique est :

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{L_m C_m}} \quad [2.23]$$

Dans le plan de Nyquist, cette admittance est représentée par un cercle (Figure 2.7) d'équation :

$$\left(\operatorname{Re}(Y) - \frac{1}{2R} \right)^2 + (\operatorname{Im}(Y) - \omega_s C_0)^2 = \left(\frac{1}{2R} \right)^2 \quad [2.24]$$

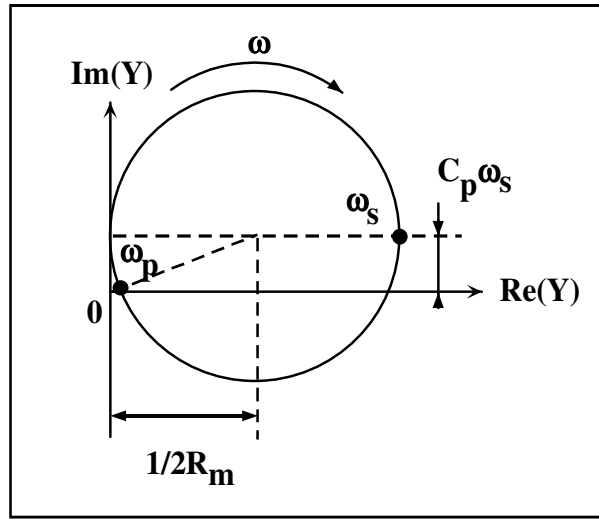


Figure 2.7 Représentation de Nyquist pour l'admittance $Y(\omega)$ du quartz.

2.4. Impédance électrochimique

Les techniques précédentes (voltampérométrie, transitoires de courant...) sont des techniques en grands signaux qui ne renseignent que sur l'étape la plus lente du processus électrochimique. Les impédances permettent de séparer les différents processus.

2.4.1. Généralités

Un potentiel sinusoïdal peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad [2.25]$$

où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire et E_0 l'amplitude.

Ce potentiel peut être considéré comme un vecteur tournant de longueur E_0 et de fréquence de rotation ω . Le courant sinusoïdal est lui aussi un vecteur tournant à la même fréquence que le potentiel. Ces deux vecteurs ne sont pas en phase et sont séparés par l'angle de phase, ϕ . Le courant est défini comme :

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad [2.26]$$

Lorsqu'une résistance pure R est placée dans un circuit alternatif, le courant et le potentiel sont en phase et relié par la loi d'Ohm : $E = RI$.

De même, en présence d'une capacité pure C , le potentiel est donné par

$$E = \frac{1}{C} \int Idt \quad [2.27]$$

Une fois intégrée, cette relation conduit à l'expression suivante pour le courant :

$$I = \frac{E_0}{X_c} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad [2.28]$$

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

En considérant une résistance R et une capacité C en série, le potentiel appliqué sera égal à la somme des potentiels à travers chacun des composants, soit :

$$E = E_R + E_c = I(R - jX_c) = IZ \quad [2.29]$$

où

$$Z = |Z|e^{j\varphi} \quad [2.30]$$

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

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_c^2} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad [2.31]$$

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

$$\tan \varphi = \frac{X_c}{R} = \frac{Z''}{Z'} \quad [2.32]$$

Les composantes du vecteur Z peuvent être séparées en une partie réelle Z' et une partie imaginaire Z'' , tel que $Z = Z' - jZ''$, avec

$$Z' = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z'' = |Z| \sin \varphi \quad [2.33]$$

Les valeurs expérimentales et théoriques de l'impédance sont représentées dans deux types distincts de diagrammes :

- représentation de Nyquist

La courbe est tracée dans le plan complexe ($-\text{Im}[Z]$ en fonction de $\text{Re}[Z]$).

- représentation de Bode

Ce graphique, séparé en deux parties, présente la phase de l'impédance φ ainsi que son module, $\log|Z|$, en fonction du logarithme de la fréquence de perturbation.

2.4.2. La spectroscopie d'impédance appliquée à la RDH et à l'absorption de l'hydrogène

Une méthode générale de détermination de l'impédance électrochimique de processus à plusieurs étapes a été présentée par Harrington (117,118).

Deux modèles ont été suggérés pour décrire l'absorption de l'hydrogène dans le métal (119).

Le premier modèle (A) implique l'hydrogène se déchargeant à la surface du métal en passant par un état adsorbé avant de pénétrer dans le métal. Le deuxième modèle (B) postule que l'hydrogène entre directement dans le métal sans passer par un état adsorbé.

2.4.2.1. Modèle A : passage par un état adsorbé

Ce modèle a été proposé par Bockris *et al.* (120) suivant le mécanisme en trois étapes suivant (121,122,123,124). La première étape, appelée adsorption de Volmer (vitesse v_1), met en jeu la décharge du proton hydraté à la surface du métal.



avec M : métal de l'électrode et MH_{ads} : atome d'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode

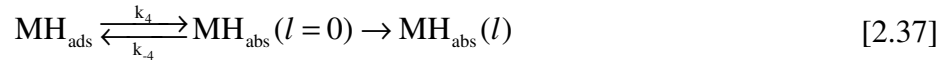
La deuxième étape met en jeu le détachement de l'atome d'hydrogène de la surface du métal par désorption chimique de Tafel (vitesse v_2) :



ou désorption électrochimique d'Heyrovsky (vitesse v_3):



Les réactions de désorption sont concurrencées par un processus de diffusion conduisant à l'absorption de l'hydrogène dans le métal (vitesse v_4):



Ce processus est observé sur les métaux absorbant l'hydrogène comme Pd ou, dans une moindre mesure, Fe et TiO_2 et sur les alliages (par exemple LaNi_5 , FeTi ou Mg_2Ni).

La vitesse de la réaction (2.37) est donnée par :

$$v_4 = k_4\theta[1 - X(0)] - k_{-4}(1 - \theta)X(0) \quad [2.38]$$

où $X(0) = C_H(0)/C_{H,\text{max}}(0)$ est le taux d'occupation des sites en volume. X peut être défini comme le rapport de la concentration d'hydrogène sur la concentration maximale d'hydrogène dans le métal. L'indice 0 indique la concentration à la surface, $x = 0$, dans le métal.

A l'état d'équilibre, la vitesse de la réaction (2.37) est nulle, ce qui conduit à :

$$X(0) = \frac{k_4 \theta}{k_4 \theta + k_{-4} (1 - \theta)} \quad [2.39]$$

Le flux d'hydrogène à la surface est donné par :

$$J_H = -D_H \frac{\sigma_x}{F} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{x=0} = \nu_4 \quad [2.40]$$

où $\sigma_x = FC_{H,\max}$ est la charge correspondant à la saturation du métal en hydrogène (en $\mu\text{C cm}^{-3}$).

En appliquant la transformée de Fourier à la seconde loi de Fick (Eq [2.4]), l'Eq [2.41] est obtenue :

$$j\omega \Delta X = D_H \frac{d^2 \Delta X}{dx^2} \quad [2.41]$$

où ΔX est la perturbation de la concentration du film en hydrogène résultant d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude.

Avec les conditions limites :

$$\begin{aligned} x = 0 \quad & -D_H \frac{\sigma_x}{F} \frac{d\Delta X}{dx} = \Delta J_H \\ x = l \quad & \frac{d\Delta X}{dx} = 0 \end{aligned}$$

où l représente l'épaisseur du film métallique déposé sur un substrat non-absorbant duquel l'hydrogène ne peut pas sortir et ΔJ_H est la perturbation du flux d'hydrogène causé par l'oscillation sinusoïdale.

En tenant compte des conditions aux limites, la résolution de l'Eq [2.41] donne :

$$\Delta X(0) = \frac{F \Delta J_H}{\sigma_x \sqrt{j \omega D_H}} \coth \left(\sqrt{\frac{j \omega}{D_H}} l \right) \quad [2.42]$$

La perturbation du flux est représenté par :

$$\Delta J_H = \frac{\sigma_x}{F} \Delta X(0) \sqrt{j \omega D_H} \tanh \left(\sqrt{\frac{j \omega}{D_H}} l \right) = \left(\frac{\partial v_4}{\partial \theta} \right) \Delta \theta + \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right) \Delta X(0) \quad [2.43]$$

ou

$$\Delta J_H = \Delta X(0) J'_H \quad \text{où} \quad J'_H = \frac{\sigma_x}{F} \sqrt{j \omega D_H} \tanh \left(\sqrt{\frac{j \omega}{D_H}} l \right) \quad [2.44]$$

En connaissant le flux de diffusion, l'impédance faradique peut être calculée. La perturbation en courant est donnée par :

$$-\frac{\Delta I_f}{F} = \Delta v_1 + \Delta v_3 = \Delta r_0 = \left(\frac{\partial r_0}{\partial E} \right) \Delta E + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \theta} \right) \Delta \theta \quad [2.45]$$

Un raisonnement similaire peut être appliqué pour $d\Delta\theta/dt$:

$$\frac{\sigma_1}{F} \frac{d\Delta\theta}{dt} = \frac{\sigma_1}{F} j \omega \Delta \theta = \Delta v_1 - 2\Delta v_2 - \Delta v_3 - \Delta v_4 = \Delta r_1 - \Delta v_4 \quad [2.46]$$

$$= \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right) \Delta \theta + \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right) \Delta E - J'_H \Delta X(0)$$

où $r_1 = v_1 - 2v_2 - v_3$ et $\sigma_1 = F \Gamma_{\max}$ est la charge maximale d'hydrogène adsorbé en $\mu\text{C cm}^{-2}$.

$\Gamma_{\max}$ représente la concentration superficielle maximale en hydrogène (en mol cm^{-2}).

Les équations [2.43], [2.45] et [2.46] peuvent être transformées en matrice:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\partial r_0}{\partial E} \\ -\frac{\partial r_1}{\partial E} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{F} & \frac{\partial r_0}{\partial \theta} & 0 \\ 0 & \frac{\partial r_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_4}{\partial \theta} - j\omega \frac{\sigma_1}{F} & -\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \\ 0 & \frac{\partial v_4}{\partial \theta} & \frac{\partial v_4}{\partial X(0)} - J'_H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\Delta I}{\Delta E} \\ \frac{\Delta \theta}{\Delta E} \\ \frac{\Delta X(0)}{\Delta E} \end{bmatrix} \quad [2.47]$$

Le système se simplifie puisque $\left(\frac{\partial r_1}{\partial X(0)} \right) = 0$. La solution, en utilisant la règle de Cramer, pour $\Delta I_f / \Delta E$, est donnée par $\Delta I_f / \Delta E = T_1 / B$ où :

$$T_1 = \begin{vmatrix} -\frac{\partial r_0}{\partial E} & \frac{\partial r_0}{\partial \theta} & 0 \\ -\frac{\partial r_1}{\partial E} & \frac{\partial r_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_4}{\partial \theta} - j\omega \frac{\sigma_1}{F} & -\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \\ 0 & \frac{\partial v_4}{\partial \theta} & \frac{\partial v_4}{\partial X(0)} - J'_H \end{vmatrix} \quad [2.48]$$

et :

$$B = \begin{vmatrix} -\frac{1}{F} & \frac{\partial r_0}{\partial \theta} & 0 \\ 0 & \frac{\partial r_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_4}{\partial \theta} - j\omega \frac{\sigma_1}{F} & -\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \\ 0 & \frac{\partial v_4}{\partial \theta} & \frac{\partial v_4}{\partial X(0)} - J'_H \end{vmatrix} \quad [2.49]$$

L'admittance est alors :

$$Y_f = -\frac{\Delta I_f}{\Delta E} = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial E} \right) - \frac{\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_0}{\partial E} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)}{j\omega - \frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right) + \frac{\frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial v_4}{\partial \theta} \right)}{\left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)}} \quad [2.50]$$

$$1 - \frac{\frac{\sigma_x}{F} \sqrt{j\omega D_H} \tanh \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)}{\left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)}$$

ou

$$Y_f = A + \frac{B}{j\omega + C + \frac{D}{1 + \frac{E}{J'_H}}} \quad [2.51]$$

Avec

$$A = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial E} \right), \quad B = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_0}{\partial \theta} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right), \quad C = -\left(\frac{F}{\sigma_1} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right), \quad D = \frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial v_4}{\partial \theta} \right) \quad \text{et}$$

$$E = -\frac{F}{\sigma_x} \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)$$

Pour obtenir un circuit équivalent, l'Eq [2.51] doit être réarrangée en impédance.

$$Z_f = 1/Y_f = \frac{1}{A} - \frac{1}{j\omega \left(\frac{A^2}{B} \right) + \left(\frac{A^2 C}{B} + A \right) + \frac{1}{\left(\frac{B}{A^2 D} \right) - \frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{BE}{A^2 D} \right) \frac{\coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)}{\sqrt{j\omega D_H}}}} \quad [2.52]$$

$$= R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{ad} + R_{ev}^{-1} + \frac{1}{R_{ab} + \frac{\sigma' \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)}{\sqrt{j\omega D_H}}}}$$

$$= R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{ad} + R_{ev}^{-1} + \frac{1}{R_{ab} + \hat{Z}_w}}$$

$$\text{avec : } R_{ct} = \frac{1}{A}, C_{ad} = -\frac{A^2}{B}, R_{ev} = -\frac{1}{\frac{A^2 C}{B} + A}, R_{ab} = -\frac{B}{A^2 D}, \sigma' = -\frac{BE}{A^2 D}$$

Les résistances ont pour unités $\Omega \text{ cm}^2$, les capacités F cm^{-2} et σ' , coefficient de Warburg, est en $\Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

L'impédance diffusionnelle de Warburg est :

$$Z_w = \frac{\sigma'}{\sqrt{j\omega D_H}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right) \quad [2.53]$$

Z_w correspond à l'impédance de transfert de masse pour une diffusion d'épaisseur finie et une interface réfléchive (125,126). Pour des valeurs importantes de l , $\coth(x) \rightarrow 1$ et Z_w devient l'impédance pour une diffusion semi-infinie. Le cas de la diffusion finie avec des conditions aux limites transmissives peut également être considéré (78,119). Il représente le cas d'une membrane métallique où d'un côté l'hydrogène est réduit et entre dans le métal et, de l'autre côté, l'hydrogène est oxydé. La seule différence avec le cas précédent est que la fonction $\coth$ est remplacée dans l'impédance de transfert de masse par $\tanh$.

L'impédance globale est la somme de la résistance de la solution, R_s , en série avec la connexion en parallèle de la capacité de la double couche, C_{dl} , et de l'impédance faradique.

L'équation résultante est :

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_f}} \quad [2.54]$$

Sur des électrodes solides, il est souvent nécessaire de remplacer C_{dl} par un élément de phase constante T , ceci sera discuté dans le paragraphe 2.4.3.

A hautes fréquences ($\omega = 2\pi f \rightarrow \infty$), alors $Z = R_s$

A basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$), $Z = R_s + \hat{Z}_f$

A partir des Eq [2.52] et [2.53], le modèle électrique représenté Figure 2.8 peut être utilisé pour représenter l'impédance d'un système avec adsorption, absorption et dégagement d'hydrogène (RDH) sur un film mince de palladium.

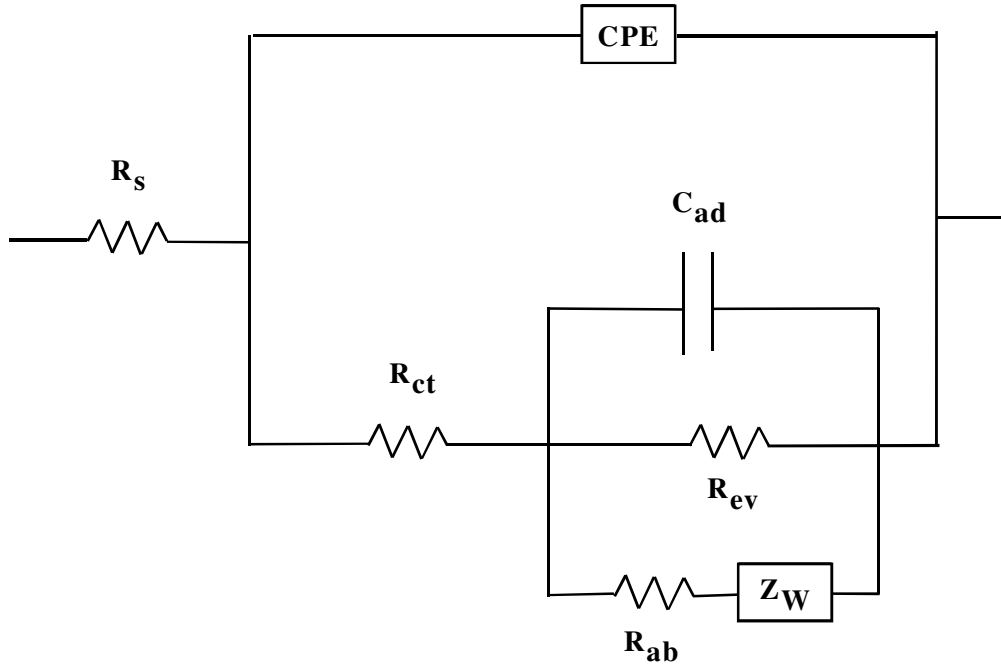


Figure 2.8. Circuit électrique équivalent à l'impédance électrochimique pour l'adsorption, l'absorption et le dégagement d'hydrogène.

La Figure 2.9 présente un exemple de tracé dans le plan complexe pour un système incluant le dégagement d'hydrogène. Trois demi-cercles correspondant à la résistance de transfert de charge, R_{ct} , à la résistance d'absorption, R_{ab} et à la résistance d'adsorption, R_{ev} , sont observables sur le diagramme.

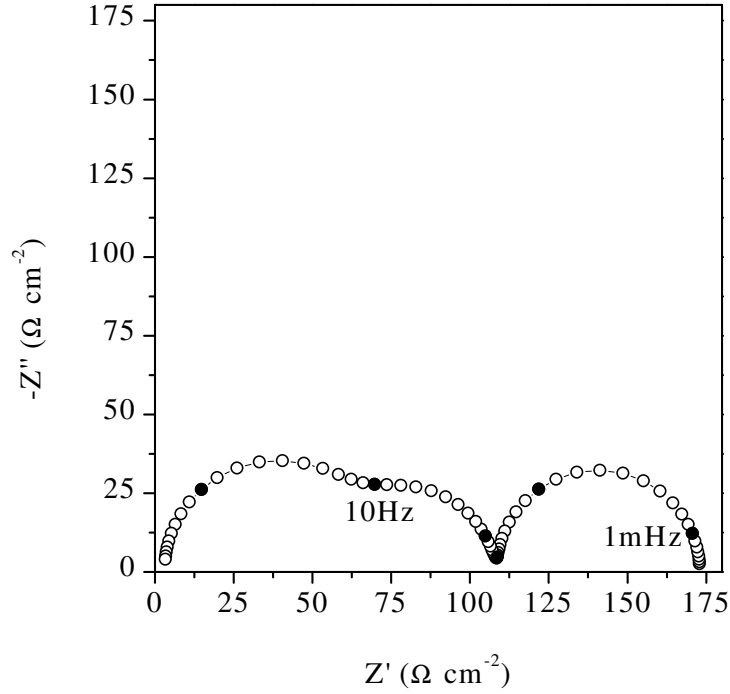


Figure 2.9 Diagramme d'impédance dans le plan complexe pour les réactions d'adsorption, absorption et dégagement d'hydrogène dans le cas d'une interface réfléchissante; $R_s = 3 \Omega \text{ cm}^{-2}$, $R_{ct} = 70 \Omega \text{ cm}^{-2}$, $R_{ev} = 100 \Omega \text{ cm}^{-2}$, $R_{ab} = 50 \Omega \text{ cm}^{-2}$, $C_{ad} = 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$, $D_H = 3.10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $l = 0,001 \text{ cm}$, $\sigma = 5.10^{-3} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $C_{dl} = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$.

A partir de l'Eq [2.52] définissant l'admittance faradique dans le cas général, deux cas peuvent se présenter : l'absorption peut être contrôlée par la diffusion dans le film ou par l'interface métal/solution. Le cas de l'absorption de l'hydrogène à des potentiels supérieurs à ceux du dégagement d'hydrogène sera également considéré.

2.4.2.1.1 Absorption contrôlée par la diffusion

Si la vitesse de la réaction [2.37] est suffisamment rapide pour que

$-\left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)}\right) \gg \sqrt{j\omega D_H} \coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l\right)$, alors l'admittance faradique définie par l'Eq [2.52] se

simplifie :

$$Y_f = A + \frac{B}{j\omega + C + K_4 \sqrt{j\omega D_H} \coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l\right)} \quad [2.55]$$

2.4.2.1.2 Absorption contrôlée par l'interface

Dans ce cas, $-\left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)}\right) \ll \sqrt{j\omega D_H} \coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l\right)$ et l'admittance devient :

$$Y_f = A + \frac{B}{j\omega + C + D} \quad [2.56]$$

L'étape la plus lente dans le processus de perméation de l'hydrogène à travers une membrane de palladium est le processus diffusionnel et le cas de l'absorption contrôlée par l'interface ne sera pas considéré expérimentalement par la suite.

2.4.2.1.3 Absorption de l'hydrogène UPD

Sur plusieurs métaux nobles (Pt, Rh, Ru, Ir et Pd), la réduction de l'hydrogène a lieu avant le potentiel d'équilibre du dégagement d'hydrogène. L'impédance du processus d'UPD a été développé par Harrington et Conway (121) et discuté par Lasia (122,123).

Le circuit équivalent présenté Figure 2.8 se simplifie puisque $B = -AC$, $R_{ev}^{-1} = 0$. Dans ce cas, l'impédance faradique peut s'écrire :

$$Z_f = R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{ad} + \frac{1}{R_{ab} + \hat{Z}_w}} \quad [2.57]$$

$$\text{où } C_{ad} = \frac{A}{C}, R_{ab} = \frac{C}{AD} = \frac{1}{C_{ad}D} \text{ et } \sigma' = \frac{CE}{AD} = \frac{E}{C_{ad}D}$$

La Figure 2.10 présente un exemple de tracé dans le plan complexe pour un système d'absorption UPD. Deux demi-cercles sont observables sur le diagramme de Nyquist, suivies par la diffusion de longueur finie, c'est-à-dire à 45° , suivie par une partie capacitive.

Le premier demi-cercle correspond à la résistance de transfert de charge, R_{ct} , et le deuxième à la résistance d'absorption, R_{ab} .

2.4.2.2. *Modèle B : absorption directe de l'hydrogène*

Bagotskaya (75) et Frumkin (76) ont postulé que l'hydrogène entre directement dans le métal sans passer par un état adsorbé. La séquence de réactions à la cathode est la suivante :



Le courant faradique est donné par :

$$-\frac{I_f}{F} = \nu_4 = J_H(0) \quad [2.59]$$

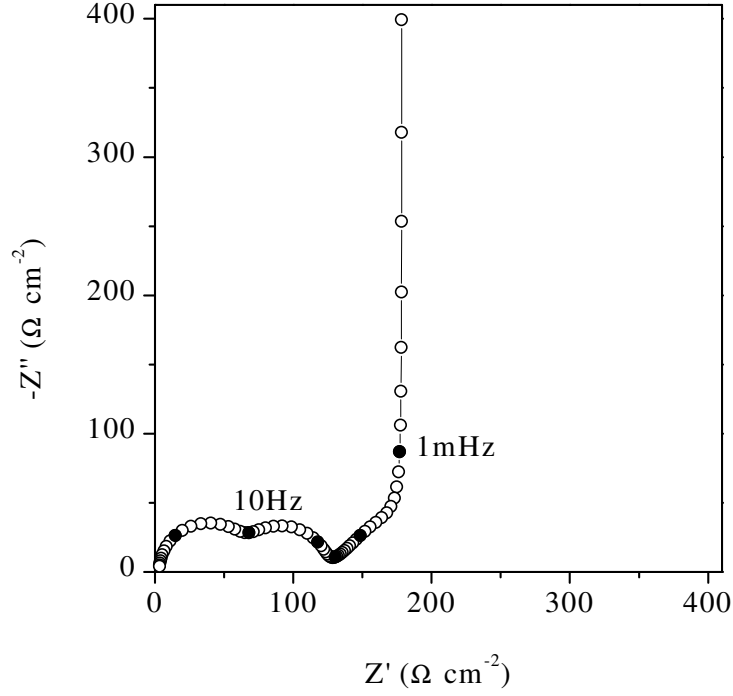


Figure 2.10 Diagramme d'impédance dans le plan complexe pour les réactions d'adsorption et absorption dans le cas d'une interface réfléchissante; $R_s = 3 \, \Omega \, \text{cm}^{-2}$, $R_{ct} = 70 \, \Omega \, \text{cm}^{-2}$, $R_{ab} = 50 \, \Omega \, \text{cm}^{-2}$, $C_{ad} = 10^{-3} \, \text{F} \, \text{cm}^{-2}$, $D_H = 3.10^{-7} \, \text{cm}^2 \, \text{s}^{-1}$, $l = 0,01 \, \text{cm}$, $\sigma' = 5.10^{-3} \, \Omega \, \text{cm}^3 \, \text{s}^{-1}$, $C_{dl} = 50 \, \mu\text{F} \, \text{cm}^{-2}$.

L'admittance électrochimique devient alors :

$$Y_f = -F \left(\frac{\partial v_4}{\partial E} \right) \left(1 + \frac{\frac{F^2 \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)}{\sigma_1}}{-\frac{F \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)}{\sigma_1} + \sqrt{j\omega D_H} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)} \right) \quad [2.60]$$

En posant : $A = -F \left(\frac{\partial v_4}{\partial E} \right)$ et $B' = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right) \left(\frac{\partial v_4}{\partial E} \right)$ et $C' = -\frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial v_4}{\partial X(0)} \right)$, l'équation

(2.60) se simplifie en :

$$Y_f = A + \frac{B'}{C' + \sqrt{j\omega D_H} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)} \quad [2.61]$$

En comparant les Eq [2.55] et [2.61], le modèle B (absorption directe) peut être uniquement distingué du modèle A (passage par un état adsorbé et absorption contrôlée par la diffusion) par l'absence de la capacitance d'adsorption. Les simulations des deux voies réactionnelles possibles sont très proches l'une de l'autre et il est difficile de définir le mécanisme réactionnel réel partir des courbes expérimentales. Lim et Pyun proposent à partir d'expériences dans LiOH 0,1 M que le mécanisme passe par un état adsorbé pour des surtensions supérieures à 80 mV puis par une absorption directe à des surtensions inférieures à 80 mV (119).

2.4.3. Le modèle de l'EPC

Dans le cas de la plupart des électrodes solides, une déformation des diagrammes dans le plan complexe est souvent observée. Cet effet peut être dû à l'hétérogénéité de la surface, provoquant une distribution des différents sites d'adsorption (127,128). Pour expliquer le comportement de ces électrodes, le modèle de l'EPC (élément à phase constante) a été proposé. Ce modèle prédit une rotation des boucles capacitive dans le plan complexe. Cette rotation est d'un angle $90^\circ(1-\varphi)$, où φ est le paramètre fractionnaire représentant le degré de dépression du demi-cercle. Dans ce cas, le circuit électrique équivalent comporte un élément à phase constante (EPC) qui remplace la capacité de la double-couche du circuit de Randles. L'impédance de l'EPC est donnée par (129) :

$$Z_{EPC} = \frac{1}{T(j\omega)^\varphi} \quad [2.62]$$

où T est une constante (en $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$) reliée à la capacité de la double-couche moyenne et à R_{ct} par la relation :

$$T = \bar{C}_{dl}^{\phi} (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-\phi} \quad [2.63]$$

Quel que soit le système envisagé (réflectif ou transmissif), l'impédance totale du système électrochimique est alors donnée par la relation suivante :

$$Z = R_s + \frac{1}{(j\omega)^{\phi} T + \frac{1}{Z_f}} \quad [2.64]$$

2.5. Fonctions de transfert

2.5.1. Fonction de transfert électrogravimétrique

La microbalance a été développée en régime stationnaire pour effectuer des mesures gravimétriques (130,131). Cependant, des études en régime dynamique ont été développées pour étudier la cinétique électrochimique en complément des mesures d'impédance électrochimique. Des études ont portées sur différents mécanismes d'électrodéposition ou de corrosion de métaux (132,133) ou sur l'insertion d'ions ou de solvant dans des polymères conducteurs (134). La perturbation en potentiel ou en courant de l'électrode de travail qui est une des deux électrodes du quartz, provoque une perturbation de la fréquence de celui-ci. Ainsi la fonction de transfert entre la réponse en fréquence donnée par la microbalance et celle en potentiel est mesurée. La fonction de transfert $\frac{\Delta f}{\Delta E}$ est ainsi déterminée. Quand il

s'agit de changement de masse, la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ entre la réponse en masse du système et celle en potentiel est obtenue en utilisant la relation de Sauerbrey (135,136,137). Les processus impliquant l'hydrogène n'ayant pas à notre connaissance été étudié par cette technique, le traitement mathématique lié aux réactions

d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène seront données dans la partie résultat de cette thèse.

2.5.2. Fonctions de transfert électrochimique

De nombreux auteurs ont défini différentes fonctions de transfert électrochimique pour un système de type Devanathan et Stachurski (perméation électrochimique de l'hydrogène). Certains auteurs ont intégré la notion de piégeage de l'hydrogène ou de contrainte dans la modélisation.

2.5.2.1. Fonctions de transfert $\frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta I_{\text{entrée}}}$ (138,139)

Soit $J_H(0)$ le flux d'hydrogène entrant dans la membrane et $J_H(l)$ le flux sortant de la membrane.

Par résolution de l'équation de Fick avec les conditions aux limites :

$$x = 0 \quad \Delta X = \Delta X(0)$$

$$x = l \quad \Delta X = 0$$

alors :

$$\Delta J_H(0) = D_H s \frac{\sigma_x}{F} \Delta X(0) \coth(sl) \text{ et } \Delta J_H(l) = D_H s \frac{\sigma_x}{F} \Delta X(0) \frac{1}{\sinh(sl)} \quad [2.65]$$

$$\text{avec } s = \sqrt{\frac{j\omega}{D_H}}$$

Finalement :

$$\frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta I_{\text{entrée}}} = \frac{1}{\cosh(sl)} \quad [2.66]$$

2.5.2.2. Fonctions de transfert $\frac{\Delta I_{\text{entrée}}}{\Delta I_{\text{sortie}}}$ incluant le piégeage de l'hydrogène dans le métal

Les bases mathématiques de ce modèle ont été proposé par McNabb et Foster (26) et Iino (140). Les équations pour le piégeage sont similaires à celles obtenues pour les mesures de pression modulée en phase gazeuse.

$$H_L \xrightleftharpoons[k_d]{k_t} H_T \quad [2.67]$$

où H_L représente l'hydrogène mobile dans le réseau et H_T l'hydrogène dans les pièges.

En supposant que les pièges ne sont pas saturés et qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes d'hydrogène dans les pièges (38) :

$$\frac{dC_t}{dt} = k_t C_H - k_d C_t \quad [2.68]$$

où C_H est la concentration en hydrogène dans le réseau et C_t la concentration en hydrogène dans les pièges.

Si la concentration à l'entrée est modulée sinusoïdalement, alors :

$$\frac{\Delta I_{\text{entrée}}}{\Delta I_{\text{sortie}}} = \left[\frac{D_H b}{k_{des}} \sinh(bl) + \cosh(bl) \right] \quad [2.69]$$

$$\text{où : } b^2 = \frac{k_t \omega^2 + j\omega(\omega^2 + k_d^2 + k_t k_d)}{D_H(\omega^2 + k_d^2)}$$

2.5.2.3. Fonctions de transfert incluant la contrainte (39,42)

Les gradients de concentration d'hydrogène interstitiel dans des métaux solides peuvent induire une contrainte mécanique. Cette contrainte peut influencer sur les potentiels chimiques des composants du solide et sur le transport de l'hydrogène dans les métaux.

2.5.2.3.1 Modulation en phase gazeuse

L'impact de la contrainte sur le transport de l'hydrogène dans le métal a été principalement étudié en phase gazeuse. Une plaque épaisse de métal absorbant l'hydrogène (notamment les alliages à base de palladium) est utilisée comme membrane séparant deux chambres dont

l'activité en hydrogène peut être contrôlée. Si l'activité initiale dans les deux chambres est égale et non-nulle, une brusque augmentation dans la chambre d'entrée provoque immédiatement une transitoire 'aspirant' l'hydrogène dans la membrane à partir de la face opposée, avant d'obtenir un flux positif sur la face de sortie. Cet effet, appelé "uphill diffusion", a été décrit par Baranowski et influe sur la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène expérimentalement mesuré (39).

Ce phénomène peut être décrit à partir des équations suivantes :

$$\mu_H(\sigma, C_H) = \mu_H(0, C_H) - V_H \sigma \quad [2.70]$$

où μ_H est le potentiel chimique de l'hydrogène interstitiel, C_H la concentration en hydrogène, σ la contrainte mécanique (trace du tenseur de contrainte induit par la présence d'hydrogène dans le métal) et V_H le volume molaire partiel d'hydrogène dans la matrice solide.

Le flux d'hydrogène diffusant le long de l'axe z dans le métal est donné par :

$$J_H = -L_H \frac{\partial \mu_H}{\partial z} = -D_H \left[\left(1 + \frac{\partial \ln f_H}{\partial \ln C_H} \right) \frac{\partial C_H}{\partial z} - \frac{V_H C_H}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right] \quad [2.71]$$

où $L_H = \frac{D_H C_H}{RT}$ est le coefficient phénoménologique de l'hydrogène dans le métal.

En supposant que le coefficient de diffusion de l'hydrogène ne dépend pas de la concentration ou de la contrainte, une expression de $\frac{\partial C_H}{\partial t}$ peut être formulée :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \left[\left(1 + \frac{\partial \ln f_H}{\partial \ln C_H} \right) \frac{\partial^2 C_H}{\partial z^2} - \frac{V_H C_H}{RT} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2} - \frac{V_H}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \frac{\partial C_H}{\partial z} \right] \quad [2.72]$$

Dans le but de résoudre les Eq [2.71] et [2.72], l'auteur utilise une relation entre C_H et σ (42). Les formulations mathématiques très complexes qui en résultent ne seront pas développées ici.

2.5.2.3.2 Fonctions de transfert $\frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta E_{\text{entrée}}}$ (42)

Dans les expériences de perméation électrochimique, les temps courts correspondent aux hautes fréquences et c'est dans ce domaine que l'effet de la contrainte devrait prévaloir, en accord avec les expériences en phase gazeuse.

Le potentiel de la face d'entrée est modulé sinusoïdalement et la face de sortie est sous contrôle potentiostatique tel que $C_H(l) = 0$.

En découplant le flux d'hydrogène en une composante locale (c'est-à-dire correspondant à une diffusion fickienne de l'hydrogène) et une composante non-locale (diffusion non-fickienne résultant d'un effet non-local de contrainte) et après traitement mathématique :

$$\frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta E_{\text{entrée}}} = -\frac{F D_H C_H^{\text{eq}}}{RT} \left[(1 + A_1 C_H^{\text{eq}}) \frac{\sqrt{k_{\text{sum}}} \exp(\sqrt{k_{\text{nloc}}} l)}{\sinh(\sqrt{k_{\text{sum}}} l)} + A_2^{\text{hf}} C_H^{\text{eq}} \right] \quad [2.73]$$

$$\text{avec : } k_{\text{nloc}} = \left[\frac{A_2^{\text{hf}} C_H^{\text{eq}}}{2(1 + A_1 C_H^{\text{eq}})} \right]^2, \quad k_{\text{sum}} = k_{\text{nloc}} + k_{\text{loc}} \quad \text{et} \quad k_{\text{loc}} = \frac{j\omega}{D_a} = \frac{j\omega}{D_H (1 + A_1 C_H^{\text{eq}})}$$

A_1 est une constante : $A_1 = \frac{2V_H^2 \bar{Y}}{3RT}$, avec $\bar{Y}$: module élastique du métal.

D_a est le coefficient de diffusion apparent : $D_a = D_H (1 + A_1 C_H^{\text{eq}}) = D_H \left(1 + \frac{2V_H^2 \bar{Y}}{3RT} C_H^{\text{eq}} \right)$ et

$$A_2^{\text{hf}} = -\frac{12A_1}{k_{\text{loc}} l^3} \left\{ \frac{\sqrt{k_{\text{loc}}} l}{2} \left[\coth(\sqrt{k_{\text{loc}}} l) + \frac{1}{\sinh(\sqrt{k_{\text{loc}}} l)} \right] - 1 \right\}$$

où les termes "loc" et "nloc" signifient flux "local" (fickien) et "non-local" (non-fickien).

2.6. Approximation CNLS

Après avoir obtenu des données expérimentales valides, il faut procéder à la modélisation. Pour cela, un programme CNLS est utilisé (141). C'est une approximation non-linéaire par une méthode des moindres carrés de la parties réelles et imaginaire, ou magnitude et angle de phase, de l'impédance/admittance expérimentale d'un modèle donné. En général, la somme des carrés

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ w_i' [Z_{i,\text{exp}}' - Z_{i,\text{calc}}']^2 + w_i'' [Z_{i,\text{exp}}'' - Z_{i,\text{calc}}'']^2 \right\} \quad [2.74]$$

doit être minimisée, où $Z_{i,\text{exp}}'$ et $Z_{i,\text{exp}}''$ sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance expérimentale aux fréquences ω_i , $Z_{i,\text{calc}}'$ et $Z_{i,\text{calc}}''$ sont les valeurs calculées d'après un modèle donné, w_i' et w_i'' sont les poids statistiques des données et la sommation est effectuée sur les N fréquences expérimentales.

Habituellement, l'approximation commence avec le plus petit nombre de paramètres possible puis un paramètre additionnel est ajouté. Pour tester si l'ajout de ce paramètre est statistiquement important, le test F est utilisé (142,143).

Le test-F pour l'addition de k paramètres à la fonction à approximer est décrit par :

$$F_{\text{exp}} = \frac{[S(N-p) - S(N-p-k)]/k}{S(N-p)/(N-p)} \quad [2.75]$$

où $S(N-p)$ est la somme des carrés de l'équation précédente, pour p paramètres et $N-p$ degrés de liberté, $S(N-p-k)$ est la somme des carrés pour $p+k$ paramètres libres et N est le nombre de points. La valeur de F_{exp} doit être comparée à celle de la fonction $F(k, N-p, \alpha)$ pour k nouveaux paramètres libres, $N-p$ degrés de liberté et un niveau de confiance α , tiré des tables statistiques. Si F_{exp} est plus petit que $F(k, N-p)$, l'hypothèse que la fonction a $p+k$ paramètres doit être rejetée.

CHAPITRE 3. PARTIE EXPERIMENTALE

Le principal problème commun à toutes les investigations des phénomènes de surface est l'obtention et le maintien d'une solution sans impureté et une préparation minutieuse des électrodes (144,145,146).

3.1. Propreté du système

Afin d'obtenir des conditions expérimentales stables reproductibles, deux paramètres fondamentaux doivent être considérés :

- la purification de la solution, de la cellule et des gaz [Ar de qualité N60 (impuretés : H_2O 0,6 ppm, $\text{CO}+\text{CO}_2$ 0,01 ppm, N_2 0,3 ppm, C_nH_m 0,05 ppm et H_2 0,01 ppm) et H_2 de qualité U (impuretés : H_2O 5 ppm et CH_4 5 ppm)] bullant dans la solution.
- le nettoyage de la surface des électrodes (de référence, la contre-électrode et plus particulièrement l'électrode de travail).

L'argon sortant de la bouteille passe successivement dans trois tubes de verre contenant : un desséchant, un tamis moléculaire (de type 4A) et des filaments de Cu pouvant être chauffés à 700°C dont le rôle est de piéger l' O_2 résiduel. Le gaz est ensuite réhydraté avant d'être introduit dans la solution d'étude.

Toutes les manipulations sont effectuées avec des gants (Ansell).

Ces conditions étant remplies, un test de la pureté du système électrochimique ainsi obtenu doit être réalisé (paragraphe 4.2.2).

3.2. La préparation des électrodes

3.2.1. Électrode de nickel polycristallin

L'électrode étudiée est un disque de nickel (Aldrich, 99,99 %) dont la surface géométrique est $0,317 \text{ cm}^2$, enrobé dans du Téflon. Avant chaque expérience, ce disque subit un polissage mécanique sur une table tournante avec de la poudre d'alumine dont la taille des particules

décroît de 5, 1 puis finalement 0,05 μm (Gamma Micropolish Alumina, Buehler) jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. L'électrode est ensuite trempée quelques secondes dans HNO_3 concentré pour l'activer (en dissolvant une couche superficielle de l'électrode) puis rincée à l'eau distillée avant d'être placée dans la solution d'étude.

3.2.2. Préparation des électrodes d'or

Des électrodes d'or de différentes morphologies ont été utilisées au cours de cette étude.

3.2.2.1. Électrode d'or polycristalline massive

Une électrode d'or polycristalline enrobée de Téflon (AFADO3 Au, Pine Instrument Company), de surface géométrique 0,0707 cm^2 , a été utilisée. Avant l'électrodéposition du palladium, l'électrode d'or subit un polissage mécanique (avec la même procédure que celle donnée au paragraphe 3.2.1) jusqu'à l'obtention d'une surface miroir, contrôlée au microscope optique à faible grossissement. L'électrode est rincée abondamment avec de l'eau nanopure et passée quelques minutes aux ultrasons entre chaque étape de polissage.

Après le polissage, l'électrode est gardée quelques secondes dans H_2SO_4 concentré avant d'être à nouveau rincée dans de l'eau nanopure. Ensuite, l'électrode subit un cyclage électrochimique dans la zone d'oxydation de l'or (dans H_2SO_4 0,1 M) dans le but d'éliminer les contraintes mécaniques consécutives au polissage jusqu'à l'obtention de voltampérogrammes cycliques stables et reproductibles.

Ces voltampérogrammes présentent deux pics principaux d'oxydation de l'or à $\eta = 1340$, 1580 mV séparés par un pic de plus faible intensité à $\eta = 1390$ mV (voir paragraphe 4.2.3.1). Il existe également un minimum à 1700 mV qui marque le début de la réaction de dégagement d'oxygène. Ce minimum peut être utilisé pour la détermination de l'aire réelle de la surface d'or. D'après les travaux de Burshstein *et al.* (147), dans H_2SO_4 0,5 M, ce minimum correspond au dépôt d'une monocouche d'atomes d'oxygène. Ce minimum, précédant la réaction de dégagement d'oxygène, correspond à une charge de 400 $\mu\text{C cm}^{-2}$ pour l'or polycristallin et une charge de 444 $\mu\text{C cm}^{-2}$ pour un monocristal Au(111). Cette

technique d'évaluation de l'aire réelle a permis de déterminer la rugosité du substrat d'or ainsi que la qualité et la reproductibilité des polissages mécaniques.

3.2.2.2. Électrode d'or monocristalline

Un monocristal d'orientation (111) et d'aire géométrique $A = 0.332 \text{ cm}^2$ a été fabriqué à l'Université d'Ottawa, sous la direction du professeur Mario Morin, par Hugo Langlois.

Le traitement utilisé pour sa préparation a été décrit par Engelsmann *et al.* (148) selon la méthode développée par Clavillier et collaborateurs (149).

L'électrode subit un polissage mécanique avec une suspension de poudre diamant dont la taille des particules varie de 5, 1 à 0,25 μm (entre chaque étape, l'électrode est rincée à l'eau nanopure et passée aux ultrasons). L'orientation du monocristal suivant le plan (111) a été contrôlée par diffraction des rayons X. Ensuite, l'électrode subit un électropolissage qui consiste à appliquer $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ dans HClO_4 1 M pendant 2 minutes (jusqu'à la formation d'une couche brune). Ensuite, cette couche est dissoute dans $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9). Après rinçage à l'eau nanopure, l'électrode subit un recuit à la flamme dans une torche au propane. Ce protocole est effectué jusqu'à l'obtention d'une surface lisse et brillante. Entre chaque cycle d'électropolissage-recuit, la qualité de la surface est vérifiée par voltampérométrie cyclique dans HClO_4 jusqu'à obtention de la morphologie typique de l'orientation (111), visible sur la Figure 4.3. L'allure du voltammogramme dépend fortement de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode et de la solution d'étude. La rugosité du monocristal est déterminée par la technique voltampérométrique en utilisant le principe du minimum de Burshtein décrite au paragraphe 4.2.3.1.

Finalement, après l'électrodéposition du Pd, l'électrode monocristalline est immergée par la technique du ménisque pendant dans la solution d'étude désoxygénée. Cette technique consiste à recouvrir la surface de l'électrode par une goutte d'eau pour éviter sa contamination par l'air ambiant puis d'abaisser l'électrode jusqu'à ce que la goutte d'eau soit en contact avec la solution.

3.2.2.3. Film d'or déposé sur un cristal de quartz

Le schéma d'un quartz non monté recouvert de deux électrodes d'or est représenté Figure 3.1. Préalablement à la couche d'or (épaisseur 1000 angströms et diamètre 5 mm), un film de quelques angströms de chrome est évaporé pour favoriser l'accrochage de l'or sur le quartz. Les différentes épaisseurs (Cr, Au et Pd) sont mesurées par Retrodiffusion Élastique de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry ou RBS).

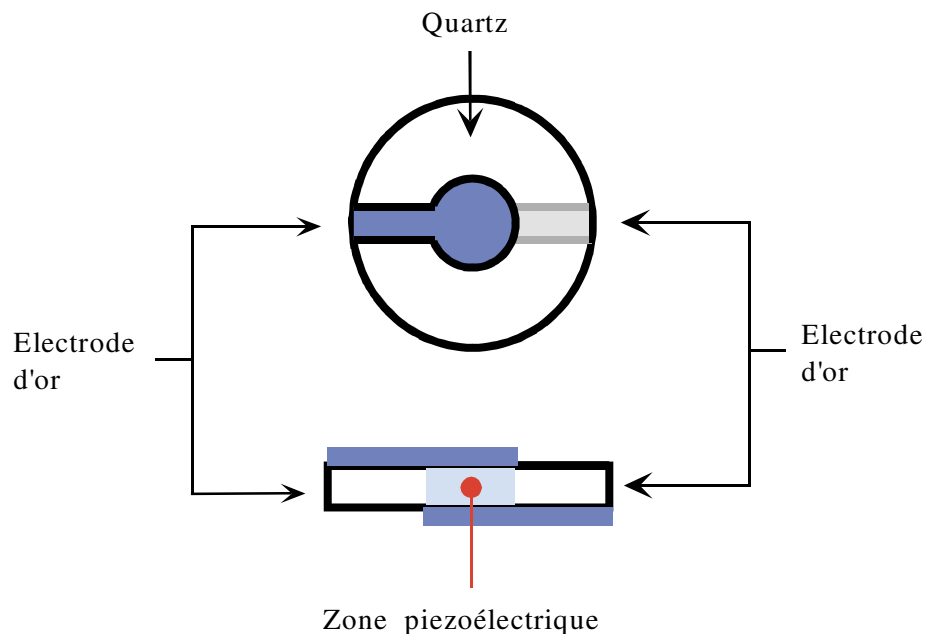


Figure 3.1. Schéma d'un quartz non monté recouvert de deux électrodes d'or.

Les quartz utilisés (diamètre 16 mm et épaisseur 280 μm) provenant de la société Matel-Fordahl, sont de coupe AT (angle de coupe de $36^{\circ}12''$) et fonctionnent en mode de cisaillement d'épaisseur. Leur fréquence de résonance en mode fondamental est d'environ 6 MHz. Deux types de quartz ont été utilisés : ceux de qualité douci, dont la surface contrôlée au Microscope Électronique à Balayage (MEB) est plutôt rugueuse, pour favoriser l'accrochage des dépôts sur la surface du quartz et ceux de qualité poli-optique, qui sont préférentiellement utilisés car beaucoup plus lisses (voir photos MEB dans la partie

caractérisation des électrodes). Les quartz sont nettoyés à l'acétone et à l'éthanol avec, entre chaque étape, un passage dans un bain ultra-sons.

Les quartz précédemment décrits sont montés sur des supports en fibre de verre (Figure 3.2). Les connexions électriques entre les électrodes d'or du quartz et les pistes de cuivre sont assurées par une colle à l'argent (Agar Scientific LTD). Le quartz est maintenu sur le support par une colle au silicone (Aracol Bostik) qui assure également son étanchéité. Une seule face du quartz est en contact avec la solution, l'autre étant reliée à la masse. Avant de déposer le palladium, une goutte d' HNO_3 concentré est déposée sur la surface du quartz puis celui-ci est rincé à l'eau distillée.

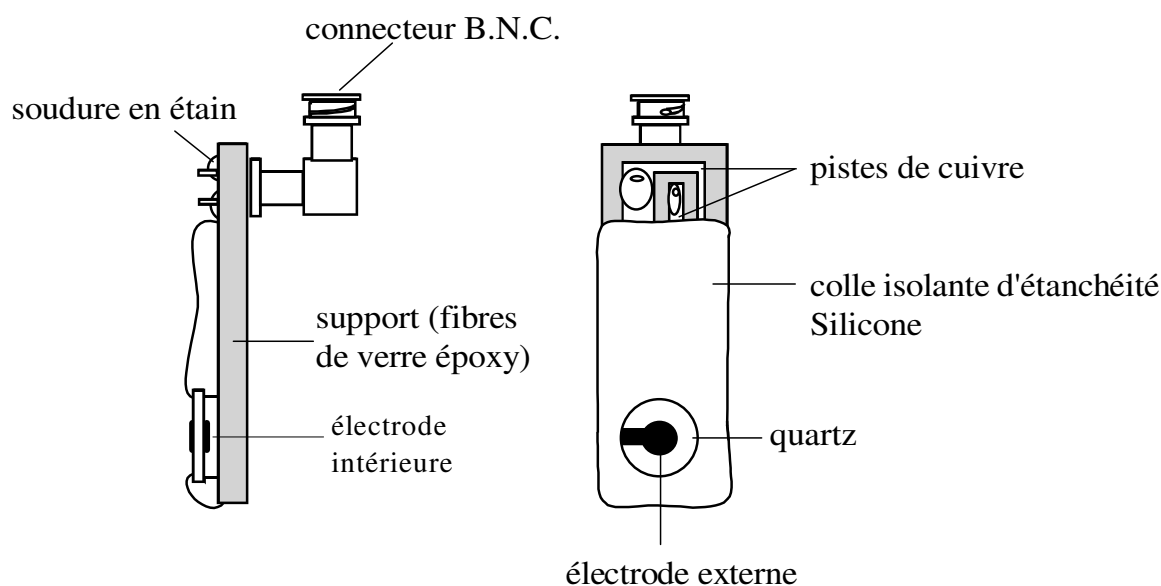


Figure 3.2. Quartz monté sur un support en résine époxy.

3.2.3. Électrode de travail

3.2.3.1. Films de Pd réalisés par électrodéposition

L'électrode de travail est constituée d'un film mince de palladium, dont l'épaisseur l varie de quelques monocouches à plusieurs micromètres, déposé sur trois substrats différents :

- électrode d'or massive polycristalline enrobée de Téflon.
- électrode d'or monocristalline, d'orientation (111).
- cristal de quartz recouvert d'un film d'or.

L'or est choisi comme substrat pour effectuer le dépôt de palladium car il est inerte chimiquement dans la gamme de potentiels utilisés et de plus, il n'absorbe pas l'hydrogène. Ce métal permet donc d'utiliser un système dans des conditions réfléchives : l'hydrogène pénètre dans le palladium jusqu'à ce qu'il se trouve bloqué par le substrat d'or.

Pour les dépôts ayant une épaisseur inférieure à 100 monocouches, l'électrodéposition a été effectuée comme décrit par Naohara *et al.* dans une solution 0,1 M H_2SO_4 (Aldrich, 99,99%) + 1 mM K_2PdCl_4 (Aldrich, 99,99%). La quantité déposée est contrôlée par mesure coulométrique à une surtension $\eta = 700 \text{ mV}$ par rapport à l'ERH. Le dépôt d'une monocouche de Pd sur Au(111) nécessite une charge de $440 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Pour les dépôts plus épais, c'est à dire de plus de 100 monocouches, la méthode utilisée est à densité de courant de réduction j constant, comme décrit par Szpak *et al.* (150) dans une solution de 0,1 M PdCl_2 (Aldrich, 99,99%) + 0,3 M LiCl (Aldrich, 99,99%). Une valeur de I comprise entre 1 et 2 mA cm^{-2} a été utilisée. La concentration du bain influe grandement sur la qualité des dépôts, il convient donc de garder une concentration élevée de celui-ci ().

Chaque électrodéposition dans la solution de PdCl_4^{2-} est précédée d'un bullage de plusieurs minutes d'azote UHP permettant l'élimination de l'oxygène résiduel dans la solution. Ce bullage est maintenu durant l'électrodéposition qui est effectuée sous agitation afin de favoriser la diffusion du PdCl_4^{2-} vers l'électrode. La contre électrode est placée sous l'électrode de travail de façon à obtenir des lignes de champs uniformes pendant l'électrodéposition.

L'aspect à l'œil nu des dépôts résultant est blanc brillant (plutôt gris pour les dépôts de plusieurs micromètres) et ils recouvrent totalement le substrat d'or. Le contrôle de la structure

et de l'uniformité des dépôts est effectué à l'aide du MEB. Après dépôt, l'électrode est rincée abondamment à l'eau nanopure puis trempée dans la solution d'étude avant d'être plongée dans la cellule électrochimique désoxygénée. L'électrode polycristalline recouverte de palladium est ensuite activée par balayage d'oxydo-réduction dans la zone d'oxydation du palladium, ce qui permet d'éliminer les contraintes induites par l'électrodéposition et de débarrasser sa surface d'éventuelles impuretés. Les films de quelques monocouches ne subissent pas de cyclage dans la zone de formation de l'oxyde de palladium pour éviter le décollement du dépôt.

Pour chaque nouvelle étude, le dépôt précédemment formé sur le substrat d'or est dissout dans HNO_3 concentré auquel est ajouté quelques gouttes d' HCl concentré.

L'électrodéposition du palladium constitue un mécanisme électrochimique de réduction à une étape échangeant deux électrons de la forme :



Il a été montré que le dépôt est de meilleure qualité en utilisant la valence (+II) du complexe de palladium. Dans ce travail, K_2PdCl_4 et Li_2PdCl_4 ont été utilisés.

L'épaisseur des dépôts est calculée théoriquement en utilisant la loi de Faraday.

Soit n_{Pd} le nombre de moles correspondant à la charge Q_{Pd} d'électrodéposition et en tenant compte de la valence 2 de la réaction d'électrodéposition :

$$n_{\text{Pd}} = \frac{Q_{\text{Pd}}}{2F} = \frac{I_f t}{2F} \quad [3.2]$$

où $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

L'épaisseur l (en cm) du film électrodéposé est alors :

$$l = \frac{n_{\text{Pd}} V_m}{A} \quad [3.3]$$

avec A : surface de l'électrode (en cm^2) et $V_m = 8.85 \text{ cm}^3$ est le volume molaire.

Le nombre de monocouche déposé est calculé en supposant que la charge correspondant au dépôt d'une monocouche est $440 \mu\text{C cm}^{-2}$ (49).

Alors :

$$N_{\text{monocouches}} = \frac{Q_{Pd}}{440} \quad [3.4]$$

3.2.3.2. Films réalisés par évaporation sous vide

Une technique de dépôt sous vide a également permis d'effectuer des dépôts de très faibles épaisseurs (moins de 50 nm) sur des substrats d'or (151). Deux types de dépôts de palladium obtenus par évaporation sous vide ont été testés électrochimiquement : l'un pour lequel la température du substrat durant l'évaporation était de 27°C et l'autre dont la température était de 400°C .

La technique du ménisque pendant a été utilisée pour éviter l'immersion du cylindre d'or dans la solution d'étude (H_2SO_4 0,1M). Les dépôts de palladium ont été effectués à l'aide d'un système d'évaporation monté dans le laboratoire du Pr Ménard de l'Université de Sherbrooke. L'évacuation de l'enceinte à vide est réalisée par une pompe à diffusion couplée à une pompe mécanique. Les conditions d'évaporation standards qui ont permis l'évaporation de films mince de palladium sont brièvement exposées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Conditions d'évaporation du palladium ^a

Temps / min	E ^b / V
0	0
3	0.4
6	0.8
9	1.2
9,33	2

^a Palladium (Aldrich, 99%), quantité : 3-4 mg; Évaporant : Tungstène. 4 brins de longueur : ≈ 3 cm); Ne pas évaporer si la pression n'est pas inférieure à 2×10^{-6} torr.

^b Tension appliquée au bornes de l'évaporant, contrôlée par une source de tension.

La température du substrat peut être contrôlée et ajustée (entre 25 et 400°C) ainsi que la pression dans l'enceinte et le courant passant dans l'évaporant.

3.2.3.3. *Autres électrodes utilisées*

Un fil de palladium (Aldrich, 0,05 mm, 99,9 %,) ou de platine (Aldrich, 0,05 mm, 99,9 %) ainsi que deux feuilles de palladium (Aldrich, 50 et 100 μ m, 99,9 %) ont également été utilisés comme électrode de travail. Avant chaque expérience, l'électrode est trempée dans HNO₃ concentré pendant 30 secondes puis rincée à l'eau avant d'être plongée dans la solution d'étude.

Les feuilles de palladium ont subi un recuit à 650 °C pendant deux heures sous atmosphère d'argon suivi d'un lent retour à température ambiante. La surface recouverte d'oxyde a été ensuite réduite électrochimiquement par application d'un courant cathodique dans une solution de H₂SO₄ 0.1M, afin d'obtenir une surface brillante.

3.3. Caractérisation physique des électrodes

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser les électrodes de Pd et de Ni utilisées dans cette étude

3.3.1. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le MEB (JEOL JSM 840A) a permis de caractériser la morphologie des dépôts de palladium en fonction de l'épaisseur du film.

3.3.2. Le microscope à effet tunnel

Cette méthode permet d'obtenir des informations d'ordres morphologiques et topographiques sur des surfaces dont les dimensions peuvent varier de quelques nanomètres carré ($2 \times 2 \text{ nm}^2$) à plusieurs centaines de nanomètres carré ($200 \times 200 \text{ nm}^2$). Le microscope a été assemblé au laboratoire du professeur Paul Rowtree à l'Université de Sherbrooke.

3.3.3. La fluorescence des rayons X

L'analyse de la composition des électrodes de Ni et de Pd a été réalisée à l'aide de la fluorescence des rayons X (Kevex 0700 XES Control).

3.3.4. L'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

L'analyse élémentaire par dispersion des rayons X dans le MEB a permis de confirmer la composition élémentaire des électrodes de Ni et de Pd.

3.3.5. La Spectroscopie Photoelectronique-X (XPS)

Une analyse de surface des électrodes de Ni par XPS a été réalisée à l'INRS-Énergie et matériaux à Varennes.

3.3.6. La mesure de l'épaisseur par micropression

L'épaisseur des dépôts réalisés par évaporation sous vide a pu être mesurée par micropression (Tencor instrument). Après la déposition d'un film de palladium sur une plaque de verre dont une partie a été protégée par un ruban adhésif, l'application d'une pression par l'intermédiaire d'une pointe balayant la surface permet de mesurer la différence de hauteur entre le dépôt de palladium et la plaque de verre nue (dont le ruban adhésif a été enlevé).

3.3.7. La mesure par Rétrodiffusion élastique de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry ou RBS)

Cette méthode d'analyse a permis d'évaluer les épaisseurs des films d'or, de chrome et de palladium déposés à la surface des quartz. Ces mesures ont été effectuées par Marie-Claude Bernard à l'Université Paris VI.

3.4. L'appareillage pour les mesures électrochimiques

3.4.1. Les cellules

Afin d'éviter au maximum les contaminations, toute la verrerie subit le traitement suivant : dégraissage pendant 24 h à l'acide sulfochromique, rinçages à l'eau distillée, lavage avec H_2SO_4 concentré pendant 24 h puis rinçage abondant à l'eau nanopure.

3.4.1.1. Cellule d'électrodéposition

La cellule d'électrodéposition est une cellule en verre Pyrex à deux compartiments. Les dépôts sont effectués à température ambiante sous agitation et après désoxygénation de la solution.

3.4.1.2. Cellule d'étude électrochimique

Deux types de cellules ont été utilisées suivant la forme de l'électrode de travail :

- Dans des conditions réfléchies, c'est-à-dire quand l'hydrogène ne peut pas ressortir de l'électrode de travail (dépôt sur substrat d'or), les études électrochimiques sont effectuées dans une cellule à trois compartiments en verre Pyrex, suivant un modèle proposé par Angerstein-Kozłowska (144) (Figure 3.3).

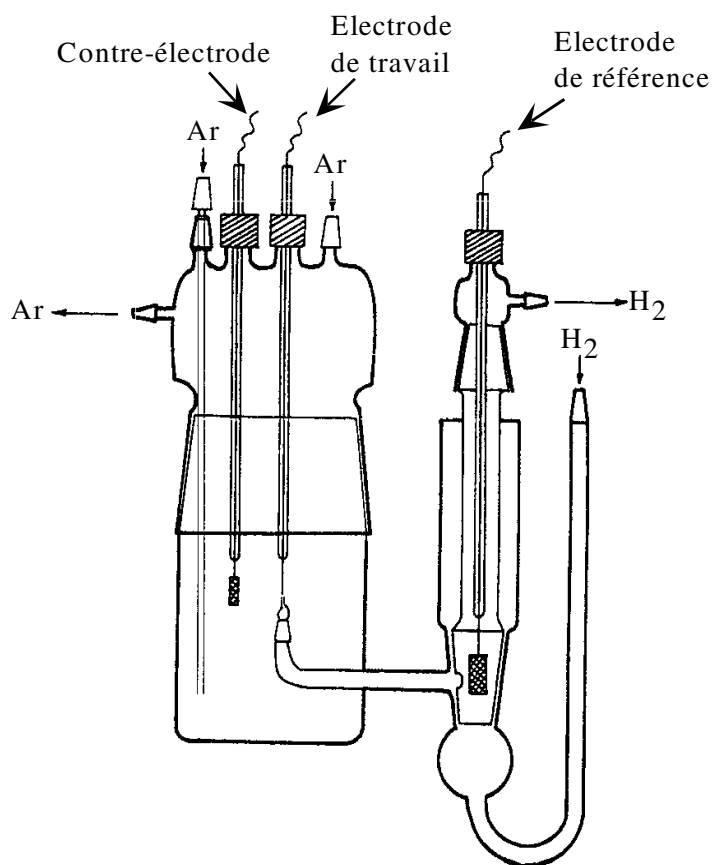


Figure 3.3. Cellule d'étude électrochimique à deux compartiments.

- Dans les conditions transmissives (passage de l'hydrogène à travers une feuille de palladium), la cellule utilisée est de type Devanathan et Stachurski. (102) (Figure 3.4).

Pour les deux cellules, l'électrode de référence est reliée au compartiment cathodique par un capillaire de Luggin. L'utilisation du capillaire de Luggin permet de réduire la résistance de la solution. L'électrode de travail est placée à une distance d'environ 1 à 2 mm de l'extrémité du capillaire.

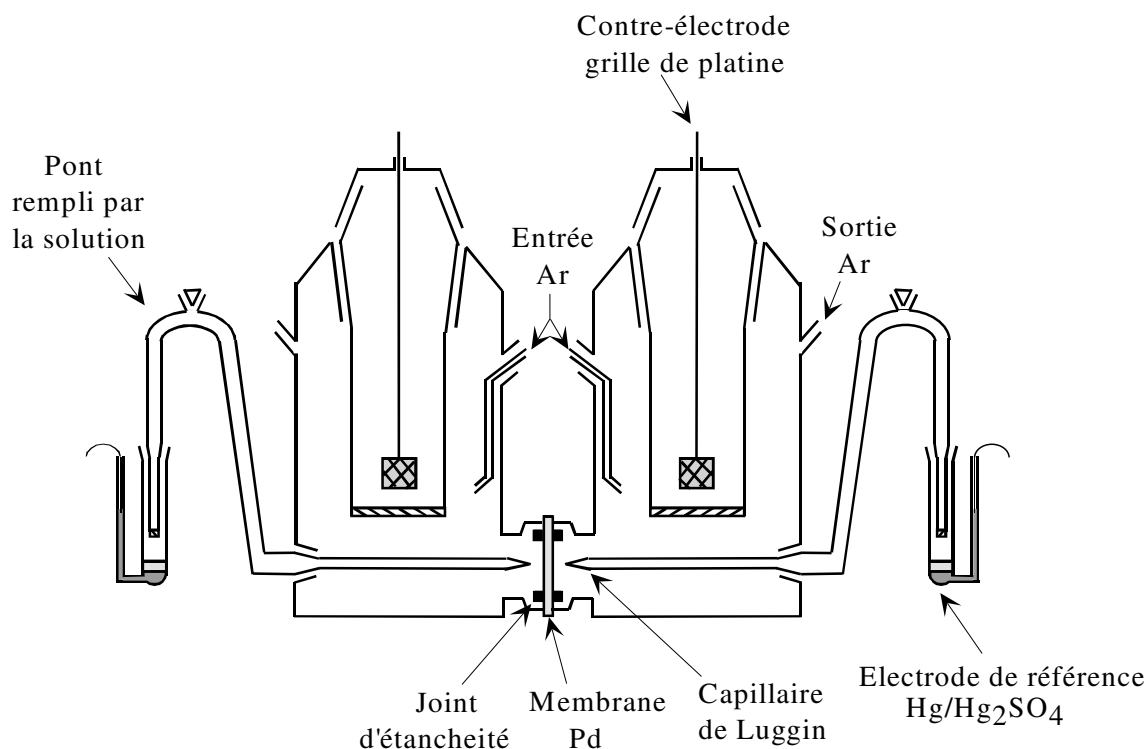


Figure 3.4. Cellule d'étude électrochimique de Devanathan et Stachurski.

La majorité des expériences ont été réalisées à température ambiante tandis qu'un bain thermostaté (HAAKE D1) a permis d'effectuer des expériences à 25, 40, 55 et 70°C.

Les expériences effectuées avec la microbalance ont été thermostatées à 25°C.

Toutes les solutions sont désoxygénées par bullage d'argon de qualité UHP (Ultra Haute Pureté) avant le début de chaque expérience puis, lors de l'étude, une surpression d'argon est maintenue au dessus de la solution.

3.4.2. Les électrodes

3.4.2.1. La contre-électrode

La contre électrode est constituée d'un grillage de platine ou d'or de grande surface (4 cm^2). Il a été remarqué qu'en utilisant une contre-électrode de Pt, lors des polarisations cathodiques à fortes densités de courant, il est possible de déposer sur l'électrode de travail des produits de réaction provenant de la contre électrode (144). Ceci est visible sur les voltampérogrammes cycliques de l'or dans la région UPD du platine. Ce problème peut être évité soit en utilisant un verre fritté permettant de séparer les compartiments anodique et cathodique, soit en utilisant une contre électrode en or qui ne perturbent pas les expériences dans la région de surtension étudiée (152).

Pour les électrodépositions de palladium, une contre électrode de ce même métal est utilisée pour éviter le dépôt d'autres métaux sur l'électrode de travail. Cette contre-électrode est placée sous l'électrode de travail afin d'obtenir des lignes de champ uniformes.

3.4.2.2. L'électrode de référence

Pour les études électrochimiques, l'électrode de référence utilisée est une électrode réversible à l'hydrogène (ERH) de surface 2 cm^2 , réalisée par barbotage d'hydrogène sur une grille de platine platinisé dans une solution de H_2SO_4 0,1 M.

La platinisation de l'électrode de platine se fait en plusieurs étapes. Après une immersion de courte durée dans un mélange 3/1/4 de HCl concentré/ HNO_3 concentré/ H_2O , l'électrode est immergée dans une solution de HNO_3 concentré pendant quelques secondes puis rincée à l'eau distillée.

Immédiatement avant la platinisation, l'électrode est polarisée pendant 5 minutes dans une solution de H_2SO_4 0,1 M en appliquant un courant cathodique de 500 mA cm^{-2} . L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée.

L'électrode est alors polarisée cathodiquement durant 20 à 30 minutes dans une solution d'acide chloroplatinique 2% dans HCl 0,2 N (Aldrich, 99%) à une densité de courant de 10 à 20 mA cm⁻².

L'électrode est finalement activée par une succession de 5 cycles de polarisations anodique et cathodique de 15 secondes dans chaque direction, dans une solution de H₂SO₄ 0,1 M à une densité de courant de 500 mA cm⁻², en terminant par une polarisation cathodique.

Tous les potentiels donnés dans cette thèse sont référés par rapport à l'ERH.

Par définition, $\eta = E - E_{\text{ref}}$ avec $E_{\text{ref}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$.

L'électrode de référence utilisée pour les électrodépositions est une électrode mercure/sulfate de mercure (Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 0,1 M). La mesure de son potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode réversible à hydrogène a été effectuée régulièrement par barbotage d'hydrogène sur une électrode de platine platinisé dans la solution H₂SO₄ 0,1 M à température ambiante jusqu'à stabilisation du potentiel de circuit ouvert. Après quelques minutes, une valeur de E_{ref} (Hg/Hg₂SO₄) = -735 mV par rapport à l'ERH est obtenue.

3.4.3. Les solutions

L'eau utilisée pour faire les solutions NaOH 1 M est déionisée (Barnstead NANO pure) et de conductivité 18,2 MΩ cm⁻¹.

Les pastilles de NaOH proviennent d'Aldrich (99,99 %).

La solution d'électrodéposition des dépôts les plus minces (H₂SO₄ 0,1 M + K₂PdCl₄ 1 mM) est préparée avec de l'eau déionisée, K₂PdCl₄ 99,99% (Aldrich) et H₂SO₄ 99,99% (Aldrich).

Pour les dépôts plus épais, la solution utilisée (LiCl 0,3 M + PdCl₂ 0,1 M) est préparée avec de l'eau déionisée, PdCl₂ 99,99% (Aldrich) et LiCl 99,99% (Aldrich).

Pour les études électrochimiques, l'électrolyte support est une solution H_2SO_4 0,1 M (99,99%, Aldrich) et HClO_4 0,1 M (99,99%, Aldrich).

La solution d'électropolissage pour le monocristal Au(111) est une solution HClO_4 1 M (99,99%, Aldrich).

3.5. Les techniques électrochimiques

3.5.1. Les courbes de polarisation

Cette méthode a été utilisée pour obtenir l'activité et la stabilité des électrodes de nickel.

Un potentiostat-galvanostat (PAR 273), contrôlé par un micro-ordinateur compatible IBM PC fournit la courbe courant-potentiel (courbe de Tafel) en mode galvanostatique. La résistance de l'électrolyte, R_s , est déterminée préalablement par spectroscopie d'impédance. Avant chaque expérience, l'électrode subit une activation électrochimique par application d'un courant cathodique de 100 mA cm^{-2} pendant 30 minutes. La gamme des courants employée est de 100 mA à $0,01 \mu\text{A}$. Dans la plupart des expériences, chaque valeur de courant est appliquée pendant 5 s puis le potentiel correspondant est mesuré.

3.5.2. La voltampérométrie cyclique à balayage

A l'Université de Sherbrooke, l'appareillage se compose d'un potentiostat-galvanostat (PAR modèle 273A, EG&G) et d'un potentiostat (PAR 175, EG&G), contrôlés par un micro-ordinateur compatible PC.

A l'Université Paris VI, les mesures potentiostatiques ou galvanostatiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat SOTELEM-VINCI (fabriqué au laboratoire) connecté à un multimètre KEITHLEY 2000.

Les acquisitions ont été effectuées à l'aide des programmes M270 version 4,23 de EG&G et FRQM (logiciel d'acquisition développé à l'UPR 15 du CNRS par H. Takenouti).

Les vitesses de balayages utilisées ont varié de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ à 400 mV s^{-1} . Les zones de balayages en potentiels dépendent de l'électrode de travail utilisée (Au, Pt, Ni ou Pd).

3.5.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un amplificateur sélecteur de phases (EG&G modèle 5210) à l'Université de Sherbrooke et d'un analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254 à quatre canaux pour la mesure simultanée de l'impédance et de la fonction de transfert électrogravimétrique) à l'Université Paris VI. L'acquisition et le traitement des données se fait à l'aide des programmes M398 version 1,10 (EG&G) ou FRACOM (logiciel d'acquisition développé à l'UPR 15 du CNRS par H. Takenouti).

L'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée est de 14 mV crête à crête tandis que le domaine de fréquence utilisé est de 63 KHz à $0,5 \text{ mHz}$.

Les spectres d'impédance mesurés ont été analysés en utilisant la méthode des moindres carrés complexes non-linéaires (CNLS) proposée par R. Macdonald (141) à l'aide de programmes écrits par A. Lasia.

La détermination statistique de l'importance de l'ajout d'un paramètre dans un modèle donné a été vérifiée par l'utilisation du test F (décrit au paragraphe 2.6).

Le circuit équivalent utilisé pour les approximations des données expérimentales est présenté Figure 2.8.

3.5.4. Les mesures de fréquences

Les mesures de variations de fréquences de la microbalance constituée de quartz 6 MHz ont été effectuées à l'aide d'un fréquencesmètre (SCHLUMBERGER 2721), comme schématisé Figure 3.5, à l'aide du programme d'acquisition FRQM (logiciel développé à l'UPR 15 du CNRS par H. Takenouti). Afin de minimiser les dérives de la fréquence, le boîtier de l'oscillateur du quartz est thermostaté à 45°C .

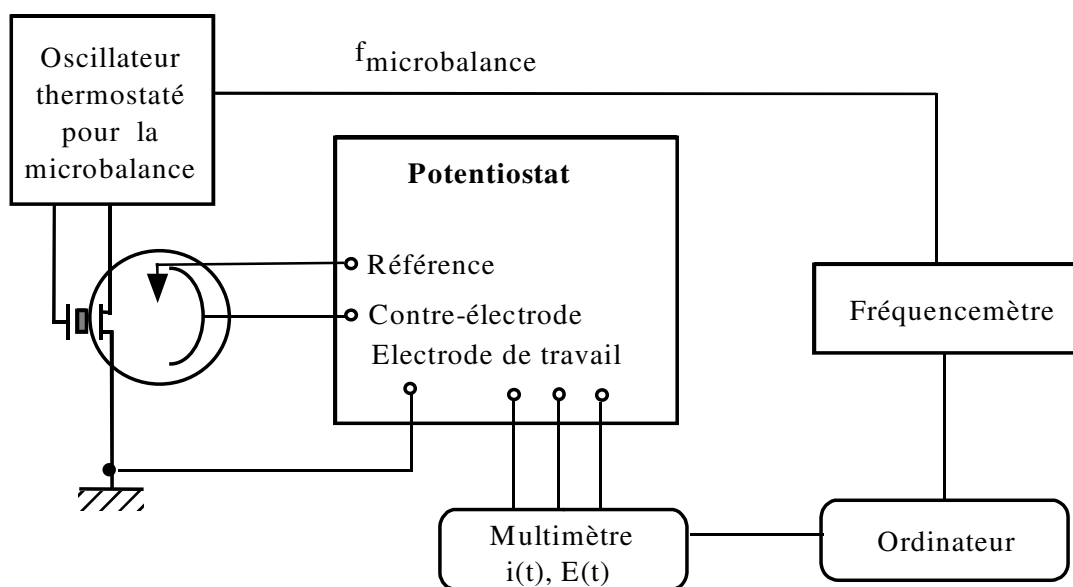


Figure 3.5. Dispositif expérimental de mesures gravimétrique et électrochimique.

3.5.5. L'impédance électrogravimétrique

Le montage expérimental permettant la détermination simultanée de l'impédance électrochimique et des fonctions de transfert électrogravimétrique est présenté Figure 3.6.

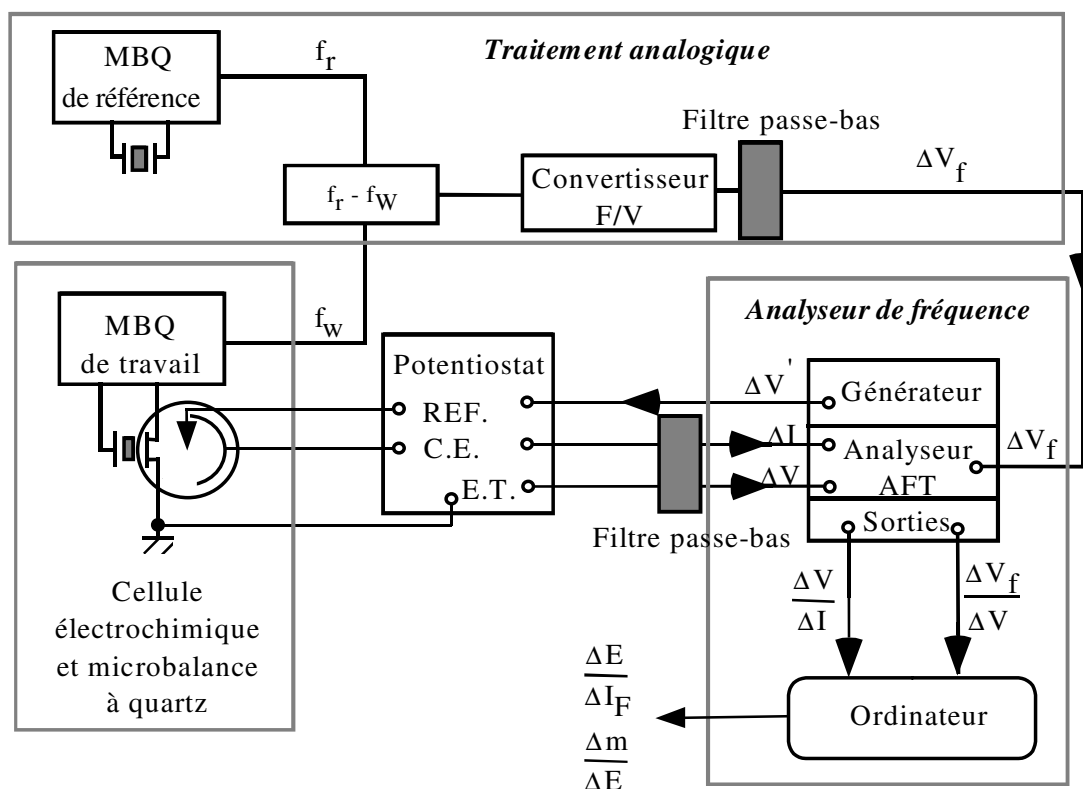


Figure 3.6. Dispositif expérimental de mesure simultanée de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert électrogravimétrique.

Les quatre parties principales qui le compose sont :

- La cellule électrochimique composée du montage à trois électrodes incluant la microbalance à Quartz.
- Le potentiostat-galvanostat (SOTELEM-VINCI)
- Le synthétiseur de signaux (MARCONI) permettant l'asservissement du signal issu de la microbalance
- L'analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254) à quatre voies permettant la détermination des différentes fonctions de transfert : électrochimique et électrogravimétrique

Le principe de mesure de la fonction de transfert électrogravimétrique est détaillé Figure 3.7.

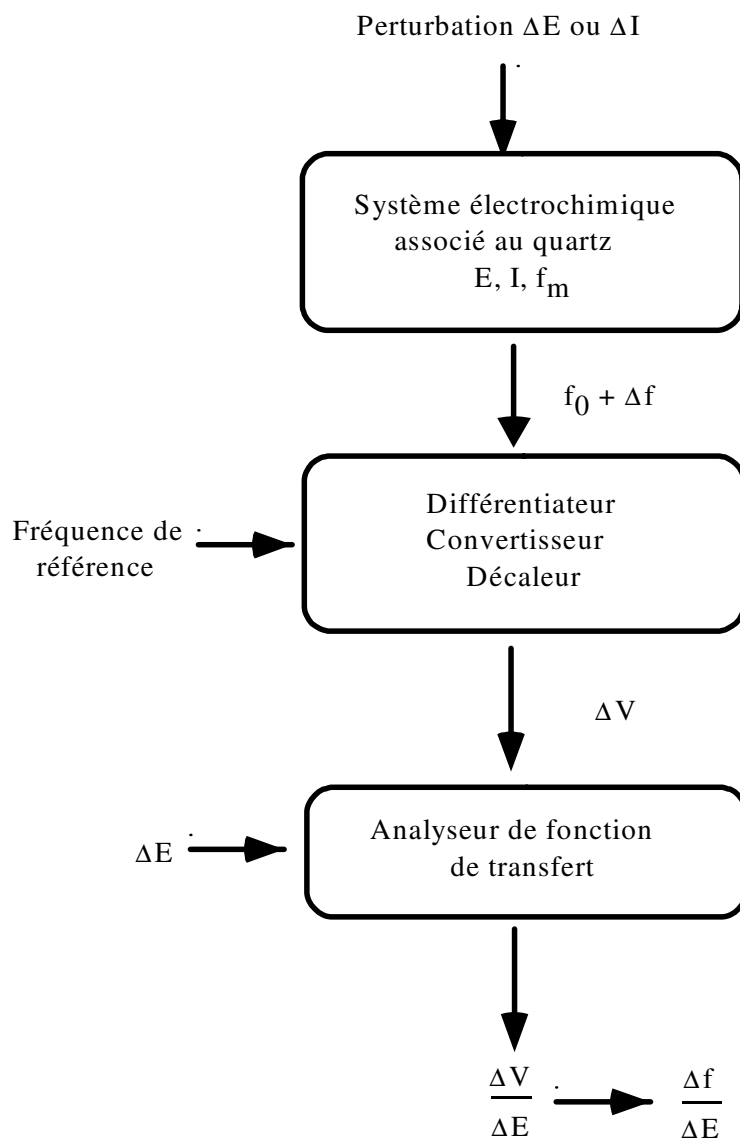


Figure 3.7. Principe de mesure de la fonction de transfert électrogravimétrique.

3.5.6. L'impédance électroacoustique

L'admittance électroacoustique du quartz monté est mesurée à l'aide d'un analyseur de réseau (Hewlett – Packard 4194 A, gamme de fréquence : 100 Hz – 40 MHz). Le quartz monté est connecté à une sonde, elle-même reliée à l'analyseur.

Comme montré Figure 3.10, l'analyseur de réseau mesure l'admittance du quartz monté au voisinage de sa fréquence de résonance et transmet un fichier expérimental à l'ordinateur de traitement.

3.5.7. Mesures de perméation électrochimique

Les mesures potentiostatiques et galvanostatiques ont été effectuées dans la cellule de perméation (Figure 3.8) à l'aide de deux potentiostats/galvanostats (SOTELEM-VINCI). Les acquisitions de données ont été effectuées à l'aide du logiciel FRQM. Les valeurs de potentiels ou de courants appliqués sur chacune des faces de la membrane seront données dans la partie résultats.

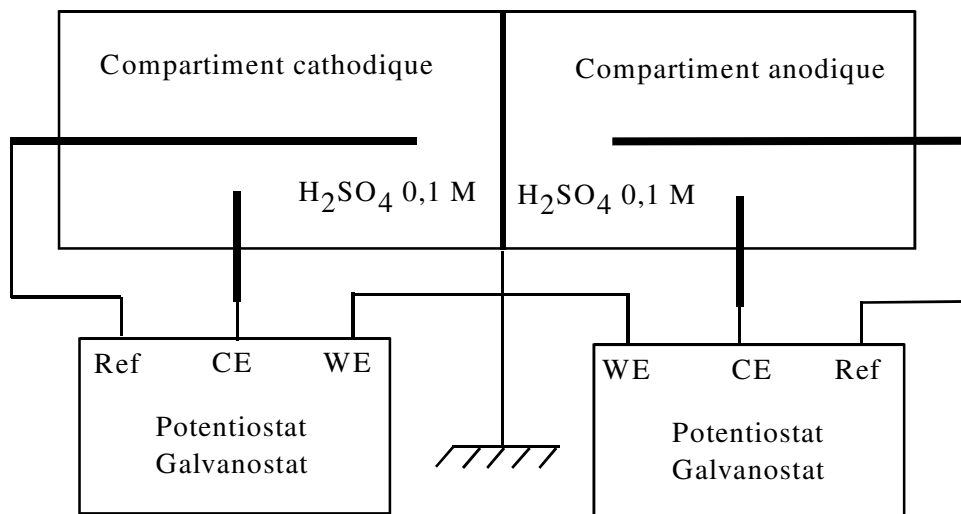


Figure 3.8. Dispositif expérimental pour les mesures de perméation électrochimique.

3.5.8. Fonctions de transfert électrochimique

Le système permettant la mesure des différentes fonctions de transfert électrochimique dans la cellule de perméation pour le système hydrogène/palladium sous perturbation est décrit Figure 3.9. L'analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254) à quatre voies génère la perturbation sinusoïdale en potentiel sur la face d'entrée de la membrane et permet la détermination des différentes fonctions de transfert électrochimique. Les acquisitions de données ont été effectuées à l'aide du logiciel FRACOM

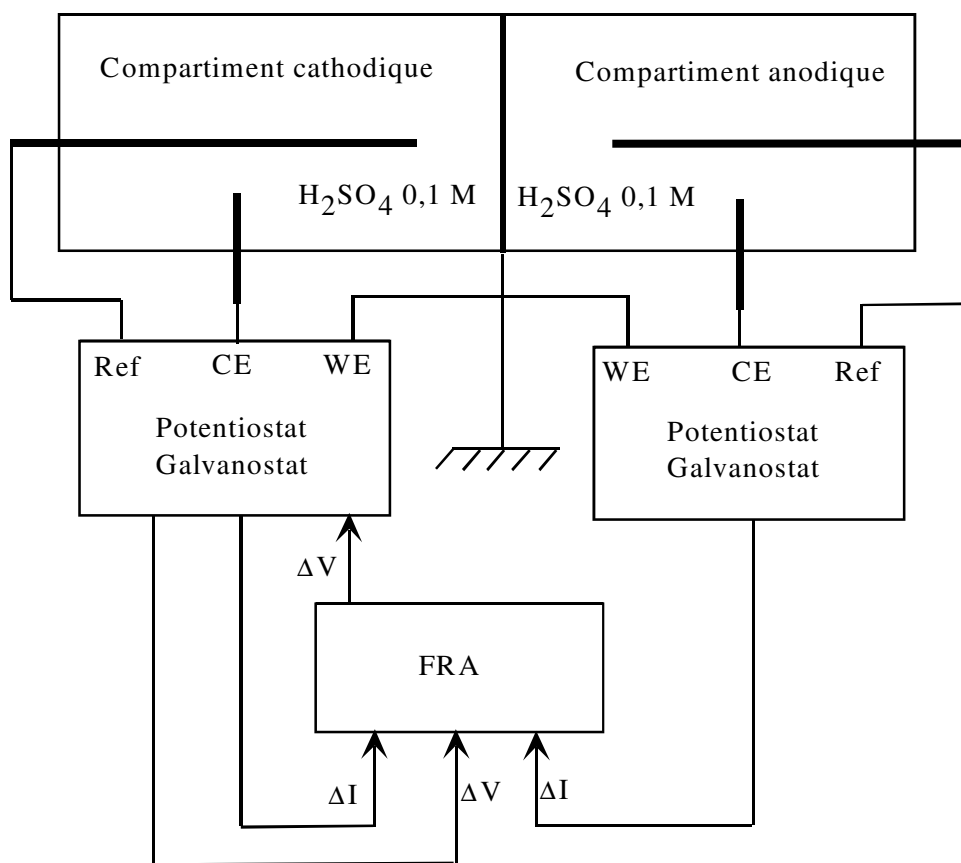


Figure 3.9. Dispositif expérimental de spectroscopie d'impédance électrochimique.

3.6. L'analyse des données

Les courbes de Tafel sont analysées à l'aide du programme CHEMTAF réalisé par M. Piché. Ce programme permet d'obtenir les paramètres de Tafel, c'est-à-dire la pente, b , la densité de courant d'échange, j_0 , la surtension à 250 mA cm^{-2} , η_{250} , ainsi que l'erreur sur ces paramètres et le coefficient de corrélation r^2 .

Divers programmes ont été utilisés pour effectuer l'analyse des données des fonctions de transfert électrochimique. Il faut commencer par la préparation des données expérimentales pour en faire l'approximation. Après la transformation des informations du langage binaire données par le programme d'acquisition M398 ou FRACOM en ASCII, les valeurs sont placées dans trois colonnes comprenant la fréquence, les composantes réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance. Ensuite, un en tête comportant 12 lignes est ajouté aux trois colonnes de résultats. Un fichier nommé INFL est obtenu (ANNEXE A), qui contient toutes les informations nécessaires à l'approximation de courbes expérimentales.

Selon la méthode utilisée et la forme de la courbe expérimentale obtenue, les programmes Cd11, HUPD, HABSCPE, HABSTR, THINL ou TRFUN (ANNEXE A) sont utilisés pour l'approximation des données. En fonction du programme utilisé, la détermination de certains paramètres : R_s , T , C_{dl} , R_{ct} , C_{ad} , D_H , R_{ab} , R_{ev} , σ' , ϕ et ϕ^W est possible. La signification de ces différents paramètres sera donnée dans le chapitre 5.

L'analyse des données expérimentales de perméation a été effectuée suivant la même procédure qui décrite ci-dessus à l'aide du programme LV8. Ce programme a permis d'approximer la valeur du coefficient de diffusion D_H obtenu par mesure des transitoires de courant.

Pour l'analyse des fonctions de transfert électrogravimétrique, un traitement des données obtenues par le logiciel FRACOM est effectué sous le logiciel Mathcad pour déterminer les différents paramètres issus des impédances électrochimique et électrogravimétrique.

Pour les mesures d'impédance électroacoustique, l'analyseur crée un fichier expérimental de 201 points correspondant aux 201 fréquences auxquelles est mesuré la réponse électronique du cristal ainsi que les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'admittance.

Une procédure de traitement à l'aide d'un premier logiciel, FRATRAQ (logiciel d'estimation rapide développé à l'UPR 15 du CNRS par H. Takenouti), donne une évaluation approximative des composants du circuit électronique équivalent associé au quartz étudié. Ces composants, décrit dans le chapitre impédance électroacoustique, sont : R_m , L_m , C_m et C_o . Un second logiciel, ARIANE (logiciel d'ajustement développé à l'UPR 15 du CNRS par H. Takenouti), calcule avec précision les différents éléments du circuit équivalent (Figure 3.8).

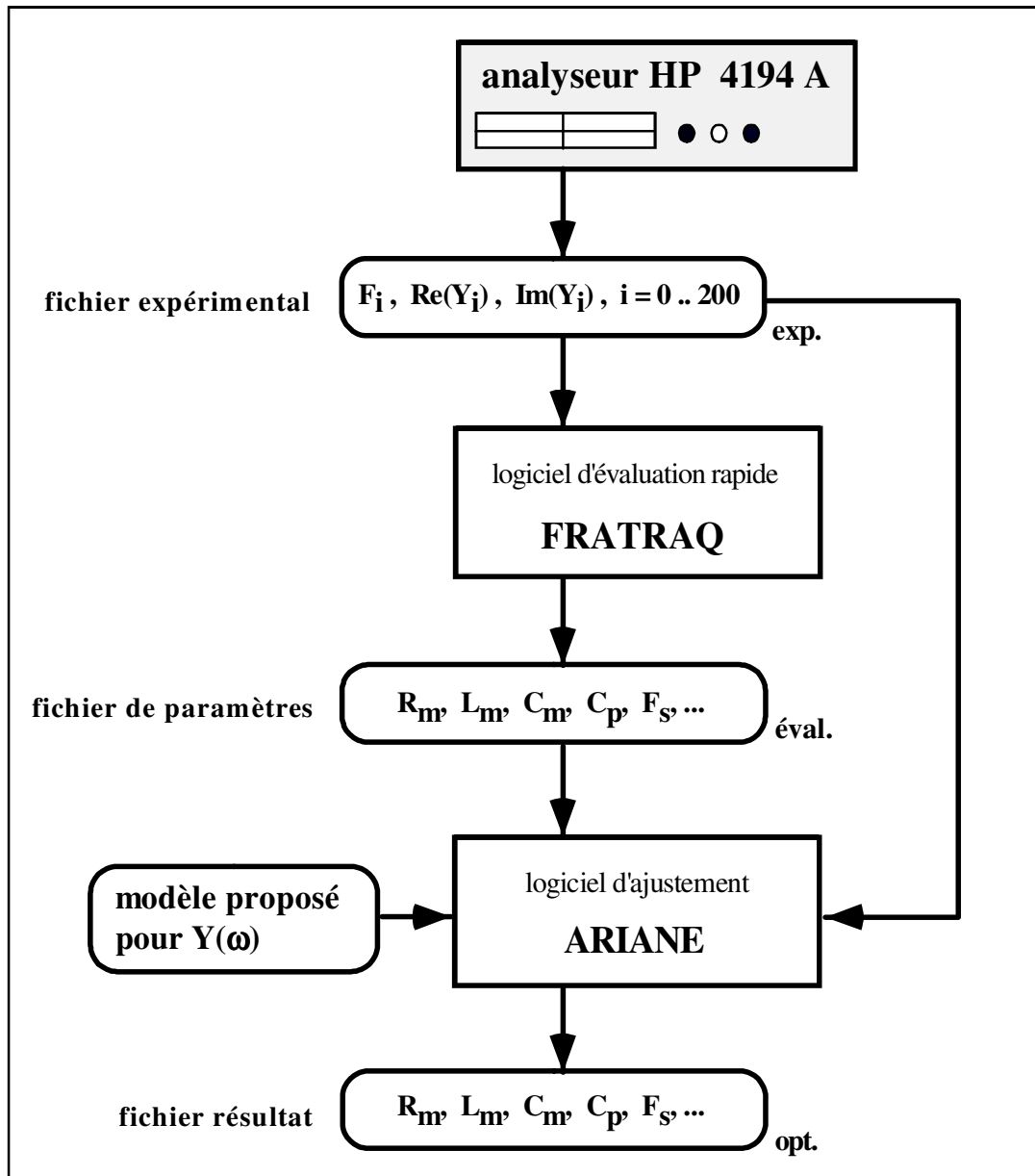


Figure 3.10. Traitement des données obtenues par impédance électroacoustique.

CHAPITRE 4. ETUDE DU SYSTEME HYDROGENE PALLADIUM

SOUS PERTURBATION DE GRANDE AMPLITUDE

Introduction

Dans ce chapitre, le système hydrogène/palladium sera étudié par voltampérométrie, chronoampérométrie, chronopotentiométrie et électrogravimétrie. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution de la quantité d'hydrogène stockée dans le film de Pd en fonction de plusieurs paramètres : la surtension, l'épaisseur du film, la température... et à la détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium.

Une étude sur la contrainte provoquée par l'insertion de l'hydrogène sera également effectuée par technique piézo-électrique (microbalance et impédance électroacoustique).

Les principaux résultats sur le dégagement d'hydrogène sur Nickel polycristallin et sur la caractérisation de films de palladium évaporés seront exposés respectivement en ANNEXE B et ANNEXE C.

4.2. Voltampérométrie cyclique

4.2.1. Introduction

La voltampérométrie cyclique est une technique couramment utilisée pour la détermination des différentes zones d'électroactivité (par exemple RDH ou RDO) d'une électrode donnée. Dans le cas du palladium, cette technique permet également la détermination de la solubilité de l'hydrogène atomique dans le film de palladium en fonction de la surtension appliquée.

Une étude des charges correspondant à l'adsorption et à l'absorption de l'hydrogène sera détaillée dans ce chapitre.

4.2.2. Électrode de platine

Le platine est un métal noble très sensible à l'adsorption de poisons dans la région UPD de l'hydrogène. Préalablement à l'étude sur le système hydrogène/palladium, des mesures ont été effectuées sur une électrode de platine pour tester la pureté du système électrochimique.

Le voltammogramme, obtenu par immersion d'un fil de platine (0,5 mm) dans la solution d'étude (H_2SO_4 0,1M), représenté Figure 4.1, est comparable à ceux obtenus dans la littérature, en ce qui concerne l'amplitude et la position des pics de courant (153).

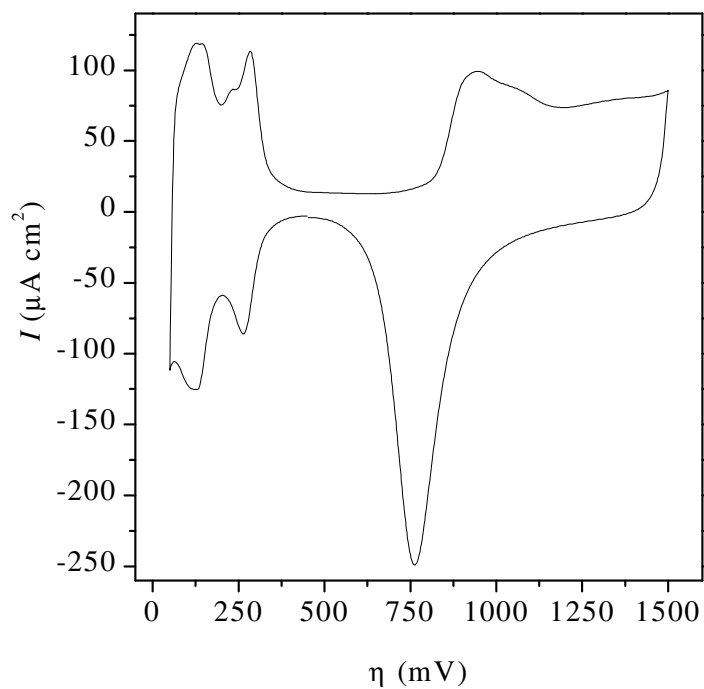


Figure 4.1. Voltammogramme cyclique de platine massif dans H_2SO_4 0,1M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Après quelques balayages dans la zone d'oxydo-réduction du platine (entre $\eta = 500$ et 1500 mV) pour activer l'électrode (c.à.d. pour oxyder les impuretés adsorbées à la surface), les charges d'oxydation et de réduction du platine sont identiques (à $\pm 2\%$), ce qui atteste de la propreté de la solution.

En effet, A. Kozłowska a montré que si des impuretés étaient présentes à la surface de l'électrode, le balayage dans cette zone de potentiel montrerait une charge d'oxydation du platine supérieure à celle de réduction (153).

4.2.3. *Électrode d'or*

4.2.3.1. *Or polycristallin*

Le voltammogramme de la Figure 4.2 présente deux pics principaux d'oxydation de l'or à $\eta = 1425$ et 1600 mV séparés par un pic de plus faible intensité à $\eta = 1500$ mV.

Le minimum de courant, visible à 1680 mV, marque le début de la réaction de dégagement d'oxygène. L'intégration du courant d'oxydation de l'or jusqu'à ce minimum peut être utilisée pour la détermination de l'aire réelle de la surface. En effet, pour l'or polycristallin, le nombre d'atomes par cm^2 à la surface est 1.25×10^{15} , ce qui correspond à une charge Q nécessaire à la formation d'une monocouche d'AuO de $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ (147).

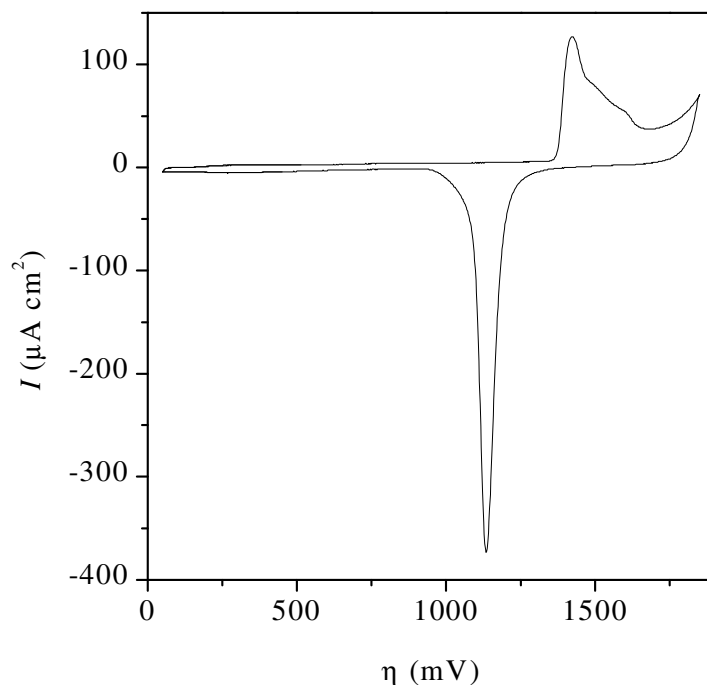


Figure 4.2. Voltammogramme cyclique d'or polycristallin dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.3.2. Or monocristallin

L'allure du voltammogramme dépend de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode ($A = 0,332 \text{ cm}^2$). La Figure 4.3 représente un voltammogramme d'une électrode d'or monocristalline d'orientation (111) dans HClO_4 0,1 M. Celui-ci présente dans cet électrolyte trois pics d'électro-oxydation de l'or à respectivement $\eta = 1340$, 1390 et 1580 mV.

Par balayage cathodique, il apparaît un pic principal de réduction de l'oxyde à 1170 mV suivi de deux pics de courant d'intensité plus faible à $\eta = 1000$ et 1070 mV. La bonne définition de ces deux derniers pics atteste de la qualité de l'orientation monocristalline de la surface.

Le nombre d'atomes de surface par cm^2 pour l'orientation (111) est de 1.39×10^{15} , ce qui correspond à une charge d'oxydation Q pour la formation d'une monocouche d'AuO de $222 \mu\text{C cm}^{-2}$. Ce calcul permet l'évaluation de l'aire réelle de surface du monocristal et donc de sa rugosité. Celle-ci a été trouvée proche de $(1,05 \pm 0,03)$ pour toutes les études (154).

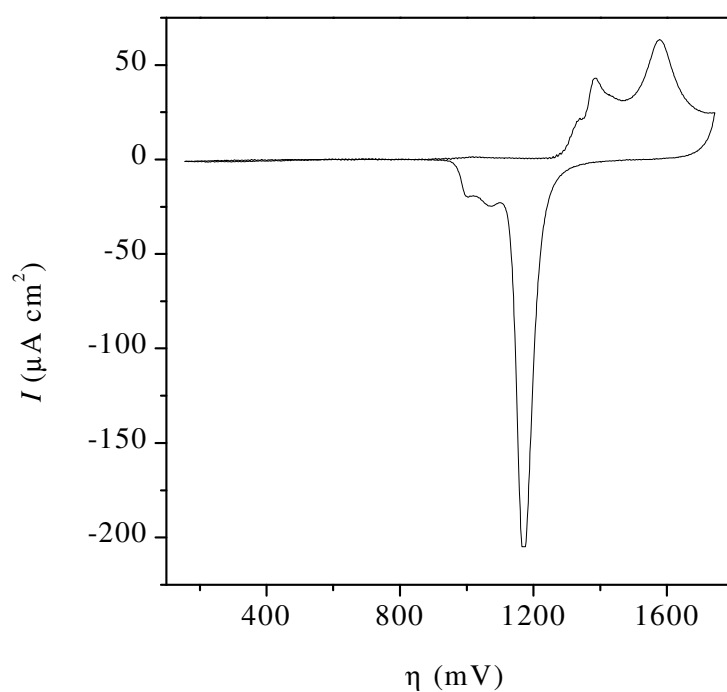


Figure 4.3. Voltammogramme cyclique d'un monocristal Au(111) dans HClO_4 0,1M, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4. Électrode de palladium

4.2.4.1. Palladium massif

Le voltammogramme d'un fil de palladium (0,5 mm) dans H₂SO₄ 0.1 M est représenté Figure 4.4 pour une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹. Il possède la même morphologie que ceux obtenus par Czerwinski *et al.* (50) et peut être décomposé en quatre zones principales :

- un pic de courant cathodique à 720 mV correspond à l'électroréduction de l'oxyde de palladium PdO.
- Aux surtensions se situant entre 330 et 100 mV, l'électroadsorption d'atomes d'hydrogène ainsi que leur absorption dans le métal ont lieu. Les deux processus (adsorption et absorption) se situent aux mêmes surtensions et ne sont pas distinguables.
- Le balayage vers les potentiels positifs montre un pic de courant s'étalant de 100 à 400mV correspondant à l'électrooxydation des atomes d'hydrogène.
- Enfin, pour des surtensions supérieures à 730 mV, le courant est associée à la formation d'oxyde de palladium.

Cette oxydation du palladium en milieu acide a lieu suivant la réaction (152):



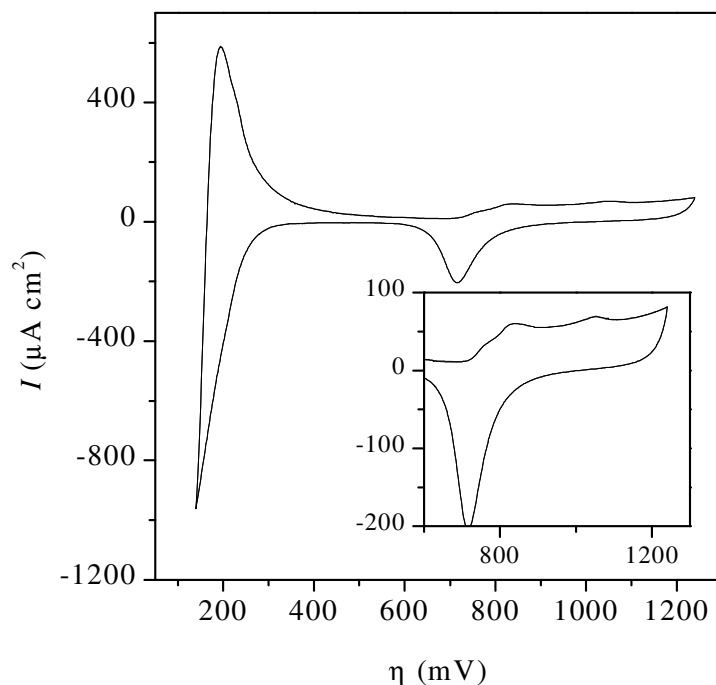


Figure 4.4. Voltampérogramme de palladium massif, dans H_2SO_4 0,1M, $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.2. Palladium électrodéposé

Les potentiels d'oxydation et de réduction du palladium déposé en couche mince sont identiques à ceux du palladium massif.

En revanche, la diminution de l'épaisseur du film (correspondant à une augmentation du ratio Aire/Volume de l'électrode) permet de repousser à des surtensions plus cathodiques la réaction d'absorption de l'hydrogène et laisse apparaître un pic aigu à $\eta = 275 \text{ mV}$ attribuable à l'adsorption de l'hydrogène à la surface du palladium.

La comparaison des voltammogrammes du palladium déposé en couche mince et du palladium massif est représentée Figure 4.5.

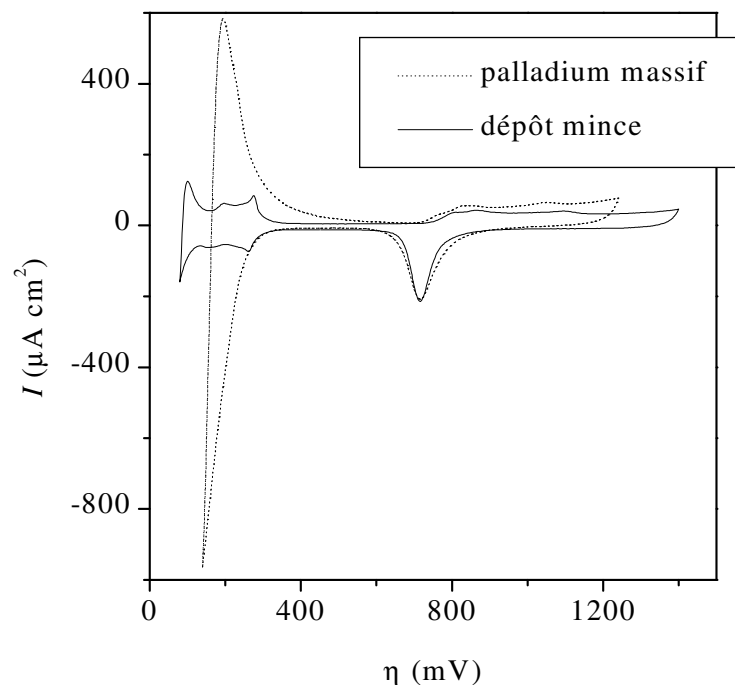


Figure 4.5. Comparaison des voltammogrammes cycliques de palladium massif (fil de 0,5 mm d'épaisseur) et en couche mince (épaisseur 200 nm) dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.3. Influence de la surtension

La Figure 4.6 représente l'évolution du voltammogramme cyclique d'un dépôt mince de palladium en fonction de la limite cathodique du balayage.

Pour des dépôts de plus de 50 monocouches, un balayage de l'électrode dans la zone de formation d'oxyde de palladium (entre 700 et 1500 mV) permet de désorber les éventuelles impuretés se trouvant adsorbées à sa surface et également d'éliminer les contraintes mécaniques résultant de l'électrodéposition.

Les voltammogrammes font apparaître deux pics de courant anodique et cathodique aigus à $\eta = 275$ mV et $\eta = 265$ mV attribuables à l'hydrogène adsorbé à la surface du métal. Deux pics de courant plus larges, visible à 155 et 200 mV correspondent respectivement au balayage cathodique et anodique, sont également observables sur les voltampérogrammes, révélant la présence d'un deuxième type de site d'adsorption.

La rugosité du dépôt pourrait être à l'origine de l'existence de deux types de site d'adsorption de l'hydrogène ayant des énergies de liaison différentes.

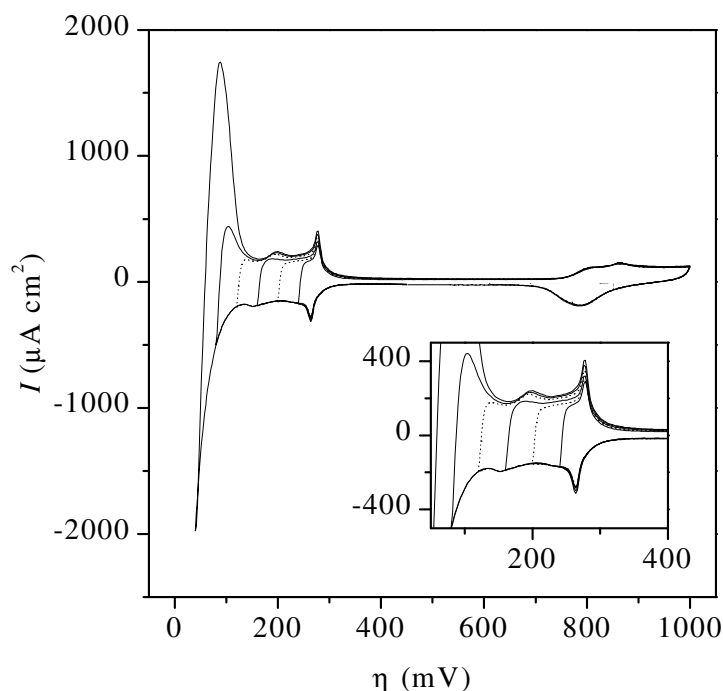


Figure 4.6. Voltammogrammes cycliques à différentes surtensions cathodiques d'un film mince de palladium (épaisseur 400 nm) électrodéposé sur Au polycristallin (bain Li_2PdCl_4 0,1 M) dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Cette hypothèse est appuyée par la disparition de ce pic lors du dépôt de quelques monocouches sur un monocristal d'or (111). En effet, dans ce cas, la rugosité du dépôt peut être considérée comme proche de 1, différentes études ayant montré que la croissance du dépôt est épitaxiale pour une épaisseur inférieure à 10 monocouches (48,49).

La concentration du bain d'électrodéposition influe sur la morphologie des pics de courant associés à l'adsorption d'hydrogène, comme le représente la Figure 4.7.

Deux bains de concentrations différentes ont été comparés. Avec une solution de Li_2PdCl_4 0,01 M, la rugosité du dépôt s'est avérée plus importante que celle obtenue avec une solution dix fois plus concentrée à épaisseur égale. Visuellement, le dépôt réalisé avec le bain le plus concentré est plus brillant.

Ce phénomène a été mis en évidence en calculant les charges d'oxydation du palladium. En effet, l'aire sous la courbe dans la zone d'oxydation du palladium augmente avec la rugosité de la surface.

L'utilisation d'un bain faiblement concentré ne sera utilisé par la suite que pour l'électrodéposition de quelques couches de palladium sur un monocristal, comme l'a décrit Kolb (49).

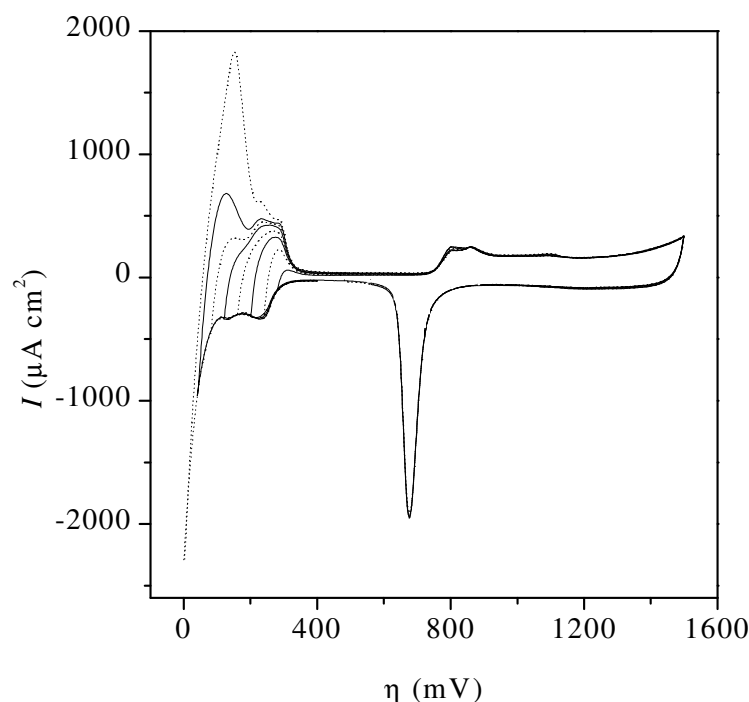


Figure 4.7. Voltammogrammes cycliques à différentes surtensions cathodiques d'un film mince de palladium (épaisseur 300 nm) électrodéposé sur Au polycristallin (bain Li_2PdCl_4 0,01 M) dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.3.1 Influence du balayage dans la zone de formation de l'oxyde de palladium

Un balayage à des surtensions de plus en plus anodiques déplace le pic d'électroréduction de l'oxyde de palladium vers les surtensions plus cathodiques, comme représenté Figure 4.8.

A des surtensions supérieures à 1500 mV, la brusque augmentation du courant est associée à la réaction de dégagement d'oxygène sur le métal. Une polarisation prolongée dans cette zone de potentiel augmente la rugosité du film et modifie l'allure des voltammogrammes dans la région UPD de l'hydrogène.

Un cyclage permettant la désorption d'éventuelles impuretés doit donc être effectué uniquement dans une région de surtension comprise entre 700 et 1400 mV.

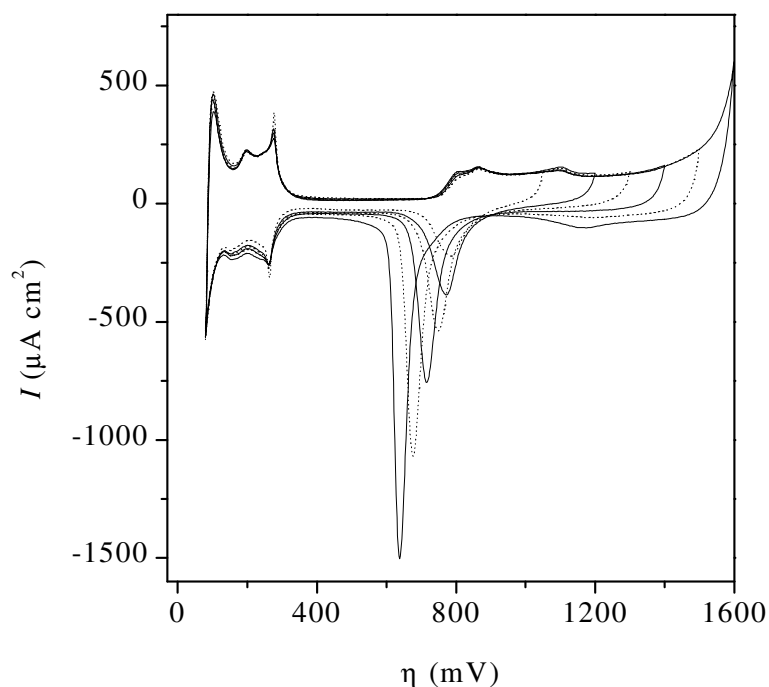


Figure 4.8. Voltammogrammes cycliques à différentes surtensions anodiques d'un film mince de palladium (épaisseur 400 nm) électrodéposé sur Au polycristallin dans H_2SO_4 0,1M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.3.2 Influence du balayage dans la région du dégagement d'hydrogène (RDH)

Une forte augmentation du courant dans la zone de surtension entre +50 et -100 mV est attribuable à l'absorption et au dégagement d'hydrogène sur le métal. Les équations liées au mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu acide sont données dans la partie théorique.

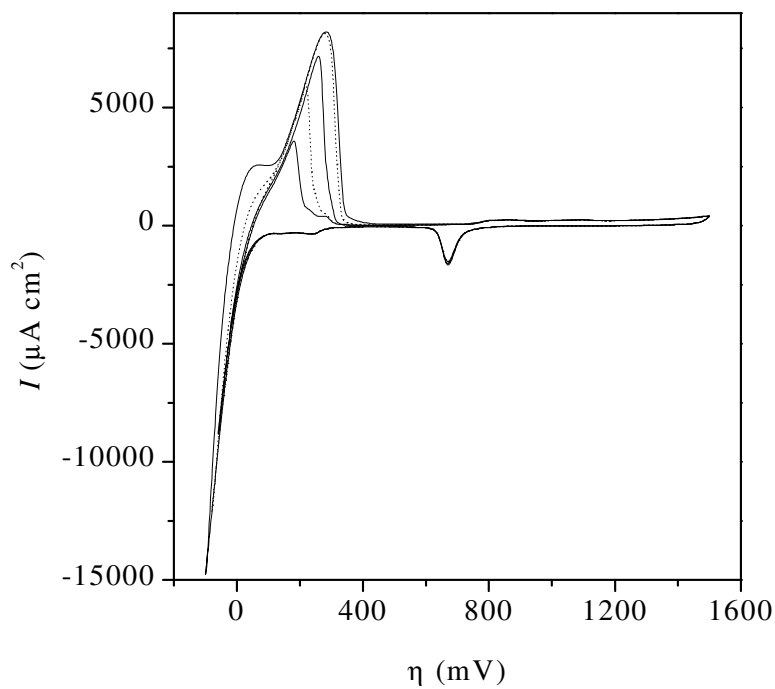


Figure 4.9. Voltammogrammes cycliques à différentes surtensions cathodiques dans la RDH d'un film mince (épaisseur 400 nm) de palladium électrodéposé sur Au polycristallin dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.4. Influence de l'épaisseur du film

La Figure 4.10 représente l'influence de l'épaisseur du film sur la morphologie des voltampérogrammes cycliques pour les courants d'oxydation de l'hydrogène adsorbé et absorbé dans le film. Le calcul du nombre de monocouches de Pd électrodéposé est détaillé dans la partie théorique.

A partir d'une certaine épaisseur, le pic d'adsorption est englobé dans le pic d'absorption. Cette épaisseur critique dépend de la limite de la surtension cathodique utilisée et de la vitesse de balayage.

Pour des épaisseurs supérieures à 4000 monocouches, à une vitesse de balayage $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, la réaction d'absorption masque totalement celle d'adsorption. A ces épaisseurs, les caractéristiques électrochimiques du palladium massif sont retrouvées.

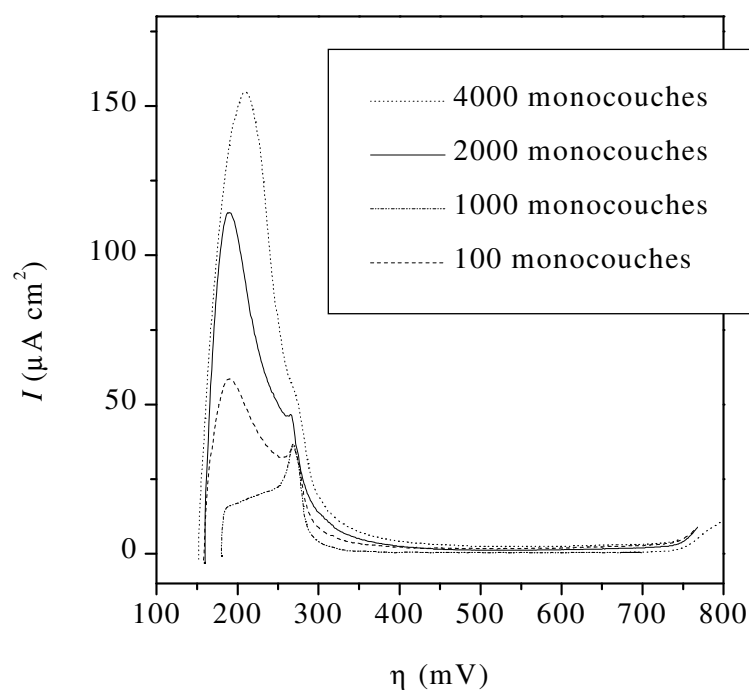


Figure 4.10. Voltammogrammes cycliques de films minces de palladium électrodéposés sur Au polycristallin dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

La Figure 4.11 représente un voltammogramme d'un dépôt de palladium de 10 monocouches sur Au(111) dans H_2SO_4 0.1M à $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. L'allure du voltammogramme est très proche de celui donné par Kolb *et al.* (49).

La réaction d'adsorption et de désorption de l'hydrogène montre un pic d'oxydation à 271 mV et un pic de réduction à 261 mV. Deux pics de courant cathodique et anodique de faible intensité à respectivement 293 et 283 mV sont également visibles sur le voltampérogramme. Comme dans le cas des dépôts plus épais, il existerait deux types de sites d'adsorption pour l'hydrogène. Le site le moins bien défini en courant pourrait être lié à la présence de défaut de cristallinité du substrat (par exemples présences de marches monoatomiques). Pour des dépôts minces, la réaction d'adsorption peut donc être étudiée sans être masquée par la réaction d'absorption.

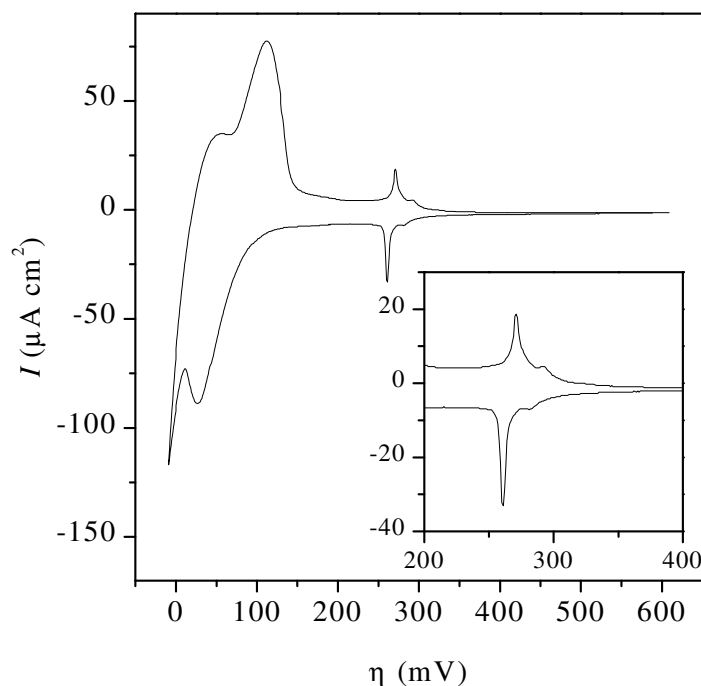


Figure 4.11. Voltammogramme cyclique d'un dépôt de palladium de 10 monocouches sur Au(111) dans H_2SO_4 0,1M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4.5. *Stabilité de la forme hydrure*

L'évolution de la valeur du potentiel de circuit ouvert a été étudié après polarisation de l'électrode dans la région de formation des phases α -PdH et β -PdH jusqu'à chargement complet en hydrogène, dans une solution de H_2SO_4 0,1 M.

Après ouverture du circuit (c'est-à-dire à courant global nul), la valeur du potentiel se stabilise à une valeur permettant la coexistence des phases α et β -PH. Cette valeur est maintenue de quelques secondes à quelques minutes, ce temps dépendant du potentiel appliqué et de l'épaisseur du film, puis augmente rapidement pour se stabiliser au pied de la vague d'oxydation du palladium (Figure 4.12).

D'après les travaux de Pyun et Han (155), la valeur du potentiel de circuit ouvert est déterminée par un potentiel mixte résultant des deux réactions simultanées :

- L'oxydation anodique de l'hydrogène et le dépôt UPD de l'hydrogène pour des surtensions inférieures à 150 mV.
- L'oxydation anodique de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène pour des surtensions supérieures à 150 mV.

En travaillant en solution saturée en hydrogène, le potentiel de circuit ouvert se stabilise immédiatement à 55 mV. Ce potentiel peut être maintenu indéfiniment et cette propriété permet au système hydrure H/Pd de servir d'électrode de référence (156).

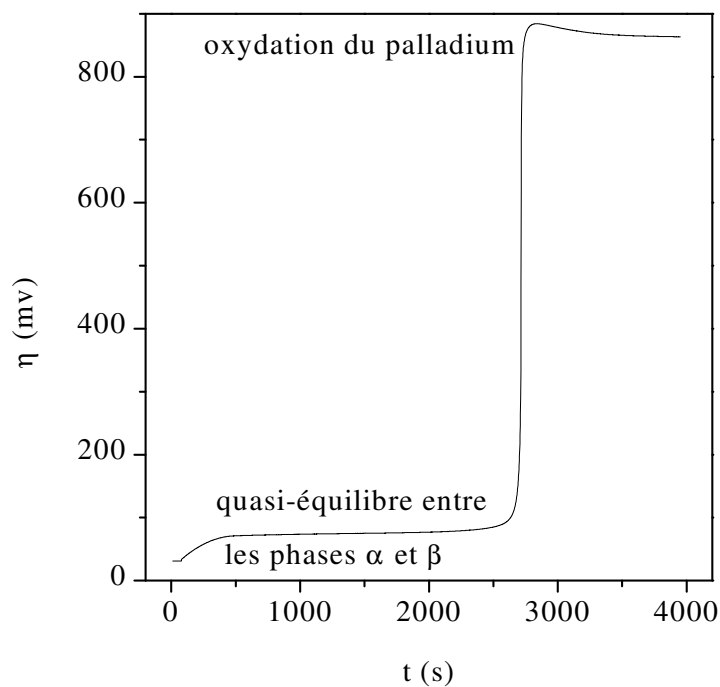


Figure 4.12. Potentiel de circuit ouvert après polarisation à $\eta = 30\text{mV}$ pour un film de 400 nm d'épaisseur, dans H_2SO_4 0,1 M dégazée.

4.2.4.6. Étude des charges d'hydrogène adsorbé et absorbé

L'un des buts de cette étude est la détermination du taux maximal d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène à différentes surtensions dans une électrode d'une épaisseur donnée.

Un des problèmes majeurs des études sur le système hydrogène/palladium est de pouvoir différencier les phénomènes d'adsorption et d'absorption quelle que soit l'épaisseur du film. Pour calculer la charge globale correspondant à la désorption de l'hydrogène du film de palladium, l'électrode est polarisée à une surtension donnée. Le temps de polarisation

nécessaire pour obtenir un chargement complet est compris entre quelques secondes et plusieurs minutes suivant l'épaisseur du dépôt (Figure 4.13).

Après la polarisation, un balayage lent ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) est effectué vers les potentiels anodiques pour réoxyder l'hydrogène adsorbé et absorbé. La charge d'oxydation de l'hydrogène est calculée en intégrant l'aire comprise sous les voltrammogrammes à différentes surtensions (Figure 4.14).

Il a été trouvé que pour les dépôts de moins de 8000 monocouches, un temps de polarisation inférieur à 15 minutes est suffisant pour obtenir un chargement complet de l'électrode en hydrogène quel que soit le potentiel de polarisation appliqué.

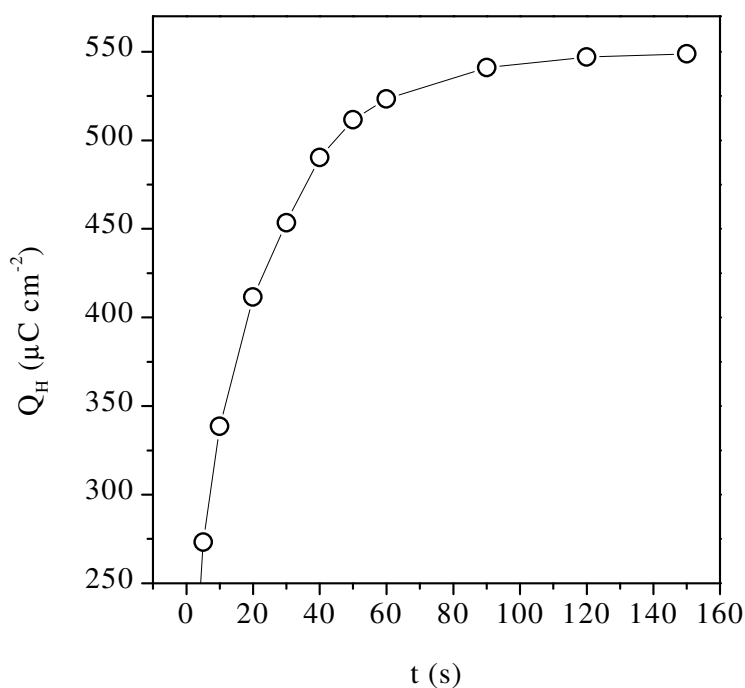


Figure 4.13. Évolution de la charge d'hydrogène totale en fonction du temps de polarisation à $\eta = 80 \text{ mV}$ pour un film de 100 monocouches électrodéposé sur Au polycristallin

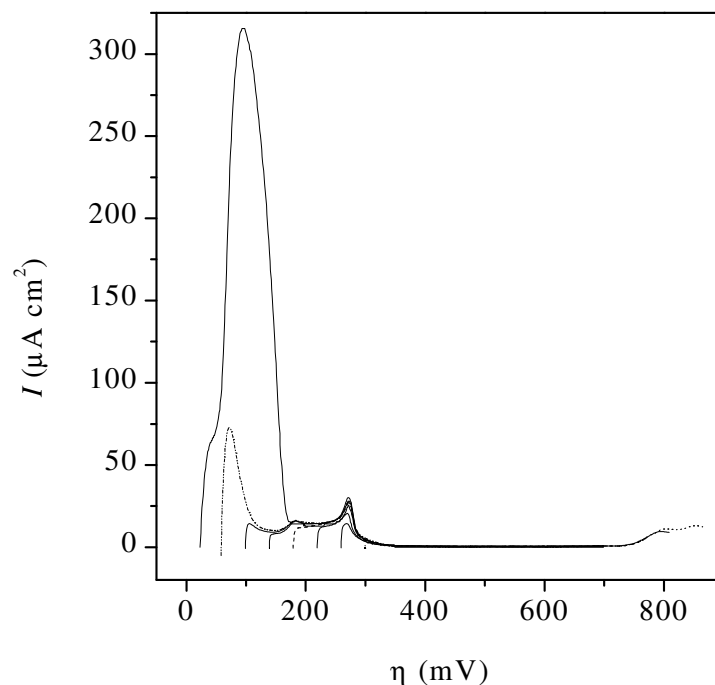


Figure 4.14. Voltammogrammes cycliques d'un film de palladium de 75 monocouches électrodéposé sur Au polycristallin, dans H_2SO_4 0,1M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Pour les dépôts ou les membranes d'une épaisseur de plusieurs micromètres, un chargement complet et rapide est obtenu (en quelques secondes) quand le potentiel appliqué est supérieur à celui de la transition de phase $\alpha\text{-PdH} \leftrightarrow \beta\text{-PdH}$.

En revanche, à des surtensions inférieures à 60 mV, le temps de chargement, correspondant à une solubilité importante du film de Pd en hydrogène, est beaucoup plus long : un chargement maximal (contrôlé chronoampérométriquement jusqu'au retour à un courant nul pour une surtension imposée) est obtenu après 30 min pour un dépôt de 300 nm à une surtension $\eta = 20 \text{ mV}$.

Le voltamogramme (Figure 4.14) d'un dépôt de 75 monocouches, tracé après polarisation jusqu'à saturation en hydrogène, montre une augmentation importante de la charge d'hydrogène oxydé pour une surtension inférieure à 55 mV. Pour des surtensions suffisamment cathodiques (dans la région proche de $\eta = 0$ mV), la quantité d'hydrogène reste constante : le taux de chargement maximal d'hydrogène dans le film est atteint.

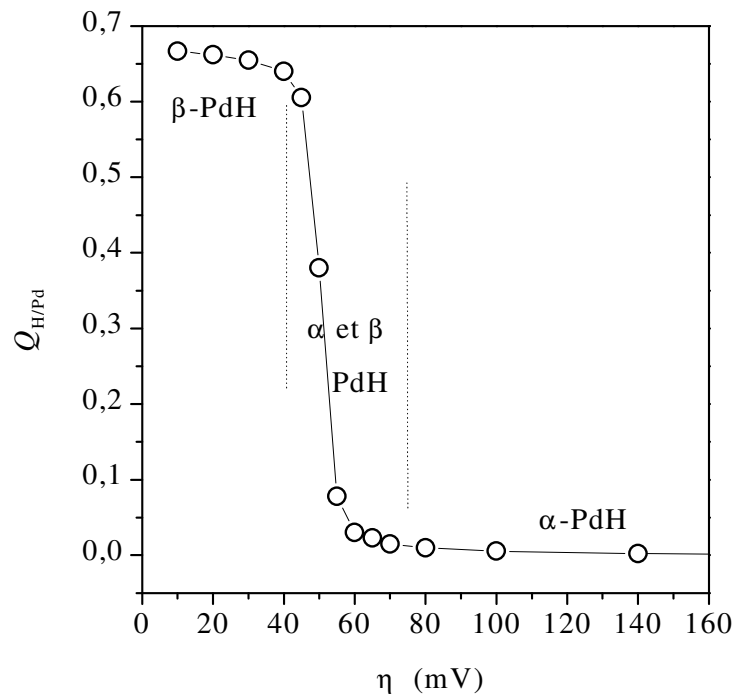


Figure 4.15. Ratio atomique H/Pd en fonction de la surtension pour un film de 200 nm d'épaisseur électrodéposé sur Au polycristallin; chargement jusqu'à saturation à chaque surtension.

Les voltammogrammes permettent donc de trouver le ratio H/Pd pour chaque surtension par division du nombre de moles d'hydrogène réoxydées (n_{H^+}) après chargement par le nombre de moles de palladium électrodéposées (n_{Pd}).

En posant :

$$Q_{H/Pd} = \frac{n_{H^+}}{n_{Pd}} \quad [4.2]$$

La Figure 4.15 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène stockée dans une électrode de 200 nm d'épaisseur en fonction de la surtension appliquée.

Pour des surtensions supérieures à 60 mV, la phase α -PdH se forme. Elle correspond à un ratio atomique maximal $(H/Pd)_\alpha = 0.03$.

Entre 60 et 40 mV, les deux phases α -PdH et β -PdH coexistent. Ceci se traduit par une brusque augmentation du ratio H/Pd.

Enfin, pour des surtensions inférieurs à 40 mV, le Pd est saturé en hydrogène et la phase β -PdH est formée. Le ratio maximal $(H/Pd)_\beta$ est compris entre 0.60 et 0.71, selon l'épaisseur du film de Pd.

L'évolution de ce ratio, qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film de Pd, a déjà été observée par Czerwinski *et al.* (51) et est représentée Figure 4.16.

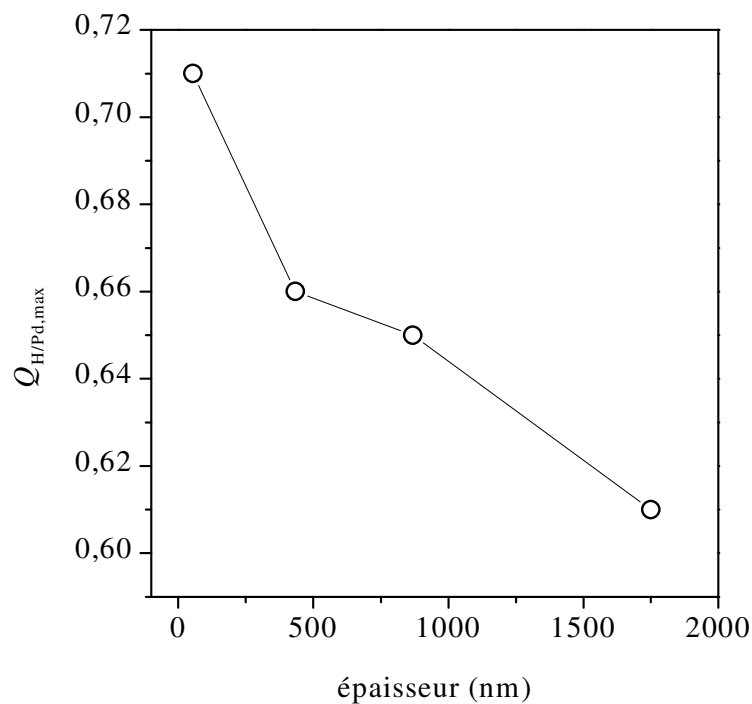


Figure 4.16. Évolution de la quantité d'hydrogène insérable dans le film de Pd en fonction de l'épaisseur.

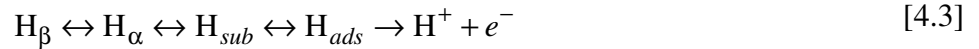
Dans le cas du palladium et d'autres métaux capable d'absorber l'hydrogène, plusieurs mécanismes d'entrée de l'hydrogène ont été suggérés.

L'un est associé à l'entrée directe de l'hydrogène et l'autre implique un état intermédiaire adsorbé à la surface de l'électrode. Ces deux mécanismes ont été décrit dans la partie théorique au paragraphe 2.4.2.

Des mécanismes plus compliqués, impliquant la formation d'hydrogène dissout dans les premières couches de palladium (hydrogène de sous-surface) sont également présents dans la littérature (64,157,158,159) et pourraient expliquer les résultats présentés Figure 4.16.

En effet, Czerwinski *et al.* (51) explique l'évolution de la quantité d'hydrogène insérable dans le film en fonction de l'épaisseur par l'intervention d'une sous-couche d'hydrogène dissout ayant des propriétés différentes de celles du reste de l'électrode.

Dans ce modèle, il faut tenir compte de la transition entre la phase α et β -PdH :



Pour les faibles épaisseurs de palladium, cette sous-couche contribuerait de façon significative à la quantité d'hydrogène présent dans le film. Cette effet décroîtrait avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

4.2.4.7. *Influence de la vitesse de balayage*

La Figure 4.17 représente l'évolution des volampérogrammes cycliques d'un film mince de palladium en fonction de la vitesse de balayage.

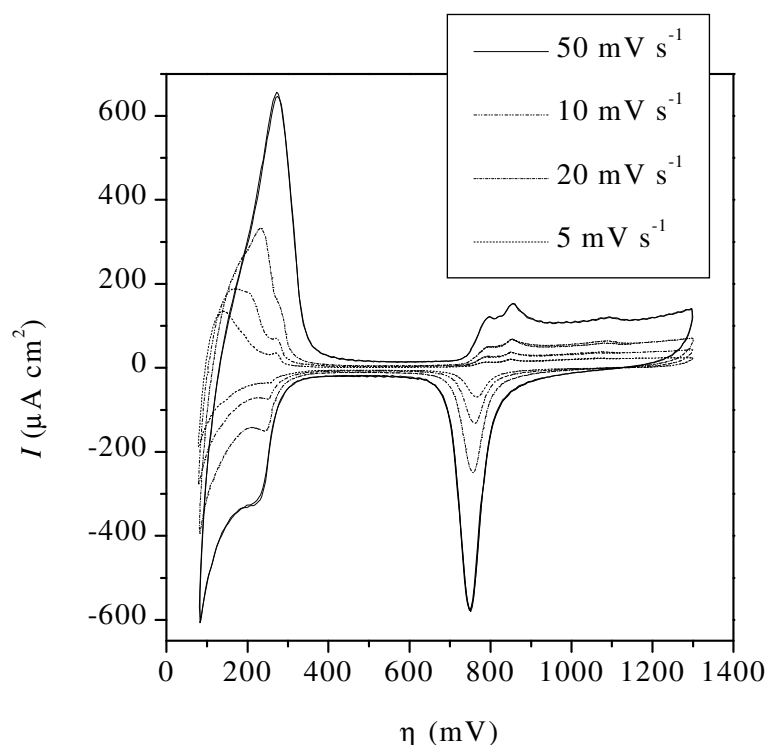


Figure 4.17. Voltampérogrammes cycliques d'un film de palladium de 220 nm d'épaisseur électrodéposé sur Au polycristallin, dans H_2SO_4 0,1 M, à différentes vitesses de balayage.

La vitesse de balayage influe sur la charge d'hydrogène absorbé dans le film.

Plus la vitesse de balayage est augmentée, plus la charge d'hydrogène réoxydée est faible.

Ceci se vérifie sur toute la gamme de surtension dans la zone UPD de l'hydrogène.

Ce phénomène pourrait être expliqué par la différence entre les vitesses des processus électrochimique et non-électrochimique (recombinaison) qui permettent la formation de proton ou d'hydrogène moléculaire. En effet, le processus de recombinaison non-électrochimique doit être moins important par rapport au processus d'électroxydation quand la vitesse de balayage est augmentée car la réaction de recombinaison a moins de temps pour se produire.

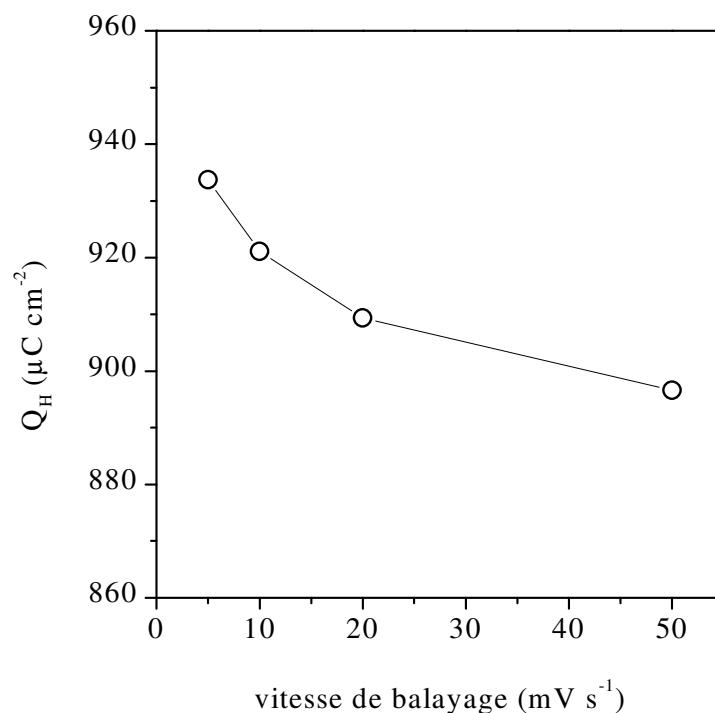


Figure 4.18. Évolution de la charge d'hydrogène en fonction de la vitesse de balayage pour un dépôt de 220 nm à $\eta = 80$ mV; charges mesurées en régime dynamique, sans équilibre de saturation.

4.2.4.8. Calcul de la charge d'hydrogène adsorbé

La charge d'hydrogène en fonction de l'épaisseur à différents potentiels, pour des dépôts allant de 100 à 7000 monocouches est tracée Figure 4.19. Dans cette gamme d'épaisseurs, le facteur de rugosité du dépôt (obtenue à partir de la valeur de la capacité de la double couche électrique) reste sensiblement constant ($\pm 30\%$). Une étude de l'évolution de la rugosité du dépôt en fonction de l'épaisseur du film est détaillée dans le chapitre 4.

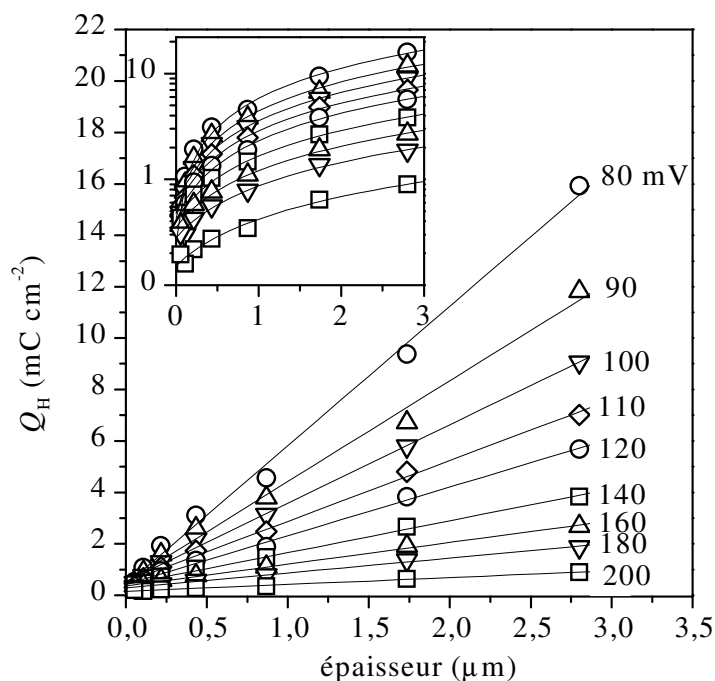


Figure 4.19. Charge d'hydrogène absorbé et adsorbé en fonction de l'épaisseur du film de Pd à différentes surtensions (absorption complétée à chaque η ; vitesse de réoxydation : 5 mV s^{-1}).

Une droite possédant un coefficient de corrélation supérieur à 0.992 pour chaque surtension comprise entre 80 et 220 mV est obtenue.

Ceci traduit le fait que l'augmentation de la charge d'absorption et d'adsorption de l'hydrogène avec l'épaisseur du dépôt est linéaire dans cette gamme de potentiels. Par contre, pour des surtensions inférieures à 80 mV, la linéarité de cette relation n'est plus obtenue.

En extrapolant chaque droite précédemment trouvée à épaisseur nulle, la charge adsorbée pour chaque potentiel est calculée (Figure 4.20).

Une relation relativement linéaire pour les surtensions allant de 250 à 140 mV est obtenue. Pour les surtensions inférieures à 140 mV, l'incertitude sur les valeurs due à l'accroissement de la pente de la droite de la Figure 4.19 devient importante.

Enfin, la relation entre la charge totale et l'épaisseur n'étant plus linéaire dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH, cette méthode ne peut s'appliquer pour des surtensions supérieures à environ 60 mV.

En considérant que la variation de la charge adsorbée en fonction du potentiel est linéaire et que le taux de recouvrement maximal $\theta_{H,max}$ est atteint pour $\eta = 0.00$ V, une charge d'adsorption d'environ $700 \mu\text{C cm}^2$ est obtenue à partir de la Figure 4.20.

Toutefois, cette valeur est donnée à titre indicatif car il est possible que la formation de la monocouche soit complétée pour des surtensions plus positives que $\eta = 0.00$ V. La charge correspondant à un taux de recouvrement maximal étant de $240 \mu\text{C cm}^2$ pour l'hydrogène adsorbé sur le palladium massif (49), une rugosité de substrat de $700/240 \approx 3$ est obtenue. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par mesure de C_{dl} par spectroscopie d'impédance dans la gamme d'épaisseur de dépôts étudiés.

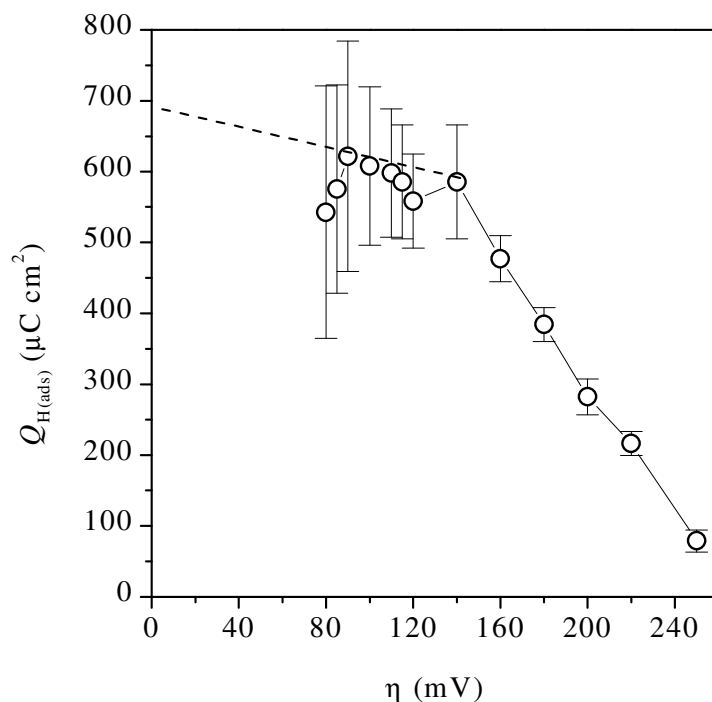


Figure 4.20. Charge d'hydrogène adsorbée en fonction de la surtension (absorption complétée à chaque η ; vitesse de réoxydation : 5 mV s^{-1}).

4.2.4.9. Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur les charges d'hydrogène adsorbé et absorbé, une série de mesures a été effectuée entre 25 et 70°C dans la gamme de surtensions de formation de la phase $\alpha\text{-PdH}$.

Les Figure 4.21a. et b. montrent que pour un dépôt de 280 monocouches, la charge globale est diminuée de 50% pour une augmentation de température de 40 °C, tandis que pour un dépôt de 7000 monocouches (donc beaucoup plus épais), la diminution de charge n'est plus que de 22% pour la même augmentation de température.

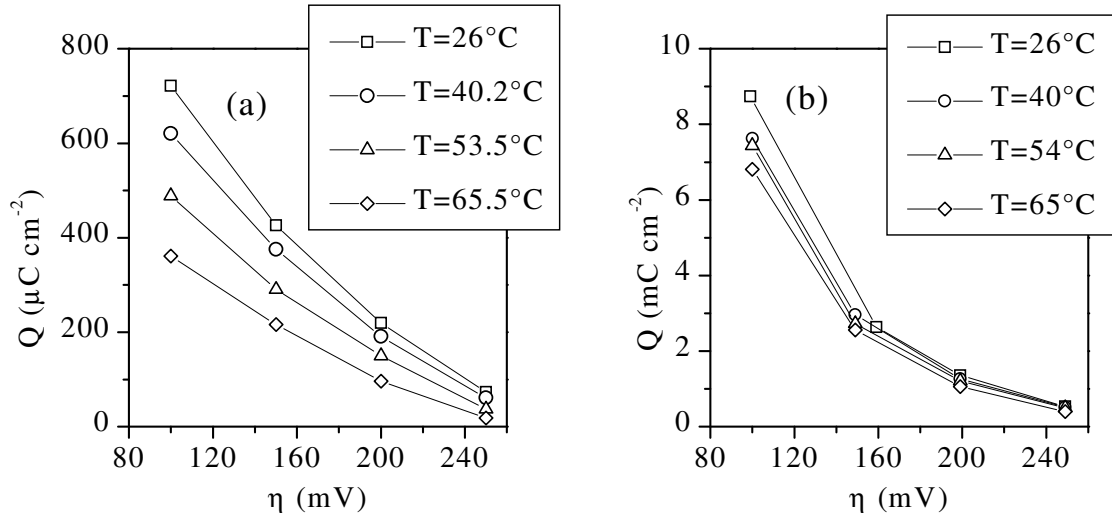


Figure 4.21. Charge totale en fonction de la surtension à différentes températures pour un dépôt de (a) 280 et (b) 7000 monocouches.

L'effet de la température semble donc affecter plus particulièrement l'hydrogène adsorbé, la variation de charge totale avec la température étant de plus en plus importante au fur et à mesure que décroît l'épaisseur du dépôt. Une autre possibilité est que les propriétés d'absorption et d'adsorption soient conjointement modifiées par l'effet de température.

Si l'isotherme correspondant à notre système est l'isotherme de Langmuir, alors le taux de recouvrement de surface θ_{UPD} est une fonction de la surtension appliquée, selon l'équation [4.4] :

$$\frac{\theta_{\text{UPD}}}{1-\theta_{\text{UPD}}} = K \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad [4.4]$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption.

La formule [4.4] montre qu'en augmentant la température, le rapport $\theta_{\text{UPD}}/(1-\theta_{\text{UPD}})$ augmente et donc que le taux de recouvrement de l'hydrogène UPD augmente. Ceci est en accord avec l'augmentation de charge observée lorsque la température augmente.

Dans le cas du palladium, il existe un équilibre entre la forme absorbée et adsorbée selon l'équation (2.37) qui est suivie par la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

En écrivant l'égalité des potentiels électrochimiques à l'aide de l'équation [4.5] :

$$\mu_{\text{H}_{\text{UPD}}} = \mu_{\text{H}_{\text{abs}}} \quad [4.5]$$

En développant :

$$\mu_{\text{H}_{\text{UPD}}}^0 + RT \ln \left(\frac{\theta_{\text{UPD}}}{1-\theta_{\text{UPD}}} \right) = \mu_{\text{H}_{\text{abs}}}^0 + RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad [4.6]$$

D'après l'équation (3.12), une relation entre θ et X peut être obtenue :

$$\frac{\theta_{\text{UPD}}}{1-\theta_{\text{UPD}}} = \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{abs}}^0}{RT} \right) \cdot \frac{X}{1-X} \quad [4.7]$$

où $\Delta G_{\text{abs}}^0 = \mu_{\text{H}_{\text{abs}}}^0 - \mu_{\text{H}_{\text{UPD}}}^0$

Donc la relation [4.7] montre que les charges adsorbées et absorbées sont liées entre elles et évoluent dans le même sens. Le taux de recouvrement augmentant avec la température, il en va de même pour la concentration dans le volume.

Cependant, la forme de l'isotherme pour le Pd n'est pas langmurienne. Si l'isotherme correspondant à notre système est de la forme :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K^0 \exp \left[\frac{f(\theta)}{RT} \right] \exp(-f\eta) \quad [4.8]$$

où $f(\theta)$ est une fonction du taux d'adsorption inconnue, alors le problème devient plus complexe et nécessite une connaissance plus approfondie du type de liaisons que forme l'hydrogène avec le palladium en surface et également au sein du métal.

Pour déterminer cette isotherme, il faut connaître la relation entre θ_{UPD} et η . De plus, cette relation peuvent être différente pour les H_{OPD} . La difficulté de résolution de ce problème réside dans le fait que les régions en potentiels d'adsorption, d'absorption et même de dégagement d'hydrogène se superposent.

4.2.5. Conclusion

La quantité d'hydrogène stockable dans un film de palladium électrodéposé dépend de plusieurs paramètres :

- la surtension, définissant les zones d'existence des phases α et β -PdH.
- l'épaisseur du film de palladium.
- la température de la solution.

La quantité d'hydrogène mesurée par voie coulométrique dépend également de la vitesse de balayage utilisée. Ceci suggère que deux voies de désorption de l'hydrogène sont possibles : une voie électrochimique par réoxydation de l'hydrogène atomique contenu dans le film et une voie non-électrochimique de recombinaison de l'hydrogène adsorbé sous forme d'hydrogène moléculaire.

A partir des observations faites sur ces films, un mécanisme basé sur la formation d'une sous-couche très mince plus riche en hydrogène adsorbé (directement sous la surface) que le reste de l'électrode peut être proposé. Pour les faibles épaisseurs de palladium, cette sous-couche contribuerait de façon significative à la quantité d'hydrogène présent dans le film. Cette effet décroîtrait avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

4.3. Étude de la diffusion de l'hydrogène à travers des membranes de palladium

4.3.1. Introduction

Ce paragraphe décrira les résultats de perméation électrochimique de l'hydrogène à travers une membrane de palladium dans une cellule de type Devanathan et Stachurski (102).

4.3.2. Potentiel anodique appliqué

Pour réaliser une expérience de perméation, il faut déterminer le potentiel à appliquer sur la face de sortie permettant d'extraire tout l'hydrogène qui diffuse à travers la membrane.

Dans le cas du palladium, pour respecter la condition $C_H(l,t) = 0$ sur la face de sortie (face anodique), il faut appliquer une surtension anodique supérieure à celle de l'adsorption de l'hydrogène UPD (qui débute à 350 mV) et inférieure à celle de l'oxydation du palladium (qui débute à 750 mV). Une valeur de $\eta = 500$ mV, comprise dans la région non-faradique (voir Figure 4.6) a été utilisée, surtension pour laquelle la diffusion dans la membrane est l'étape limitante quelle que soit la surtension appliquée sur la face cathodique de la membrane.

4.3.3. Courbes densité de courant-tension

La Figure 4.22 représente le courant appliqué sur la face d'entrée (respectivement mesuré) en fonction de la surtension mesurée sur la face d'entrée (respectivement appliquée). Pendant les mesures, la perméation est assurée en appliquant sur la face de sortie une surtension de 500 mV, permettant l'oxydation de tout l'hydrogène ayant diffusé à travers la membrane sans possibilité de formation de H_2 gazeux.

Quelle que soit la méthode utilisée (application d'un courant ou d'une tension sur la face d'entrée de la membrane) les courbes obtenues sont superposables sur quasiment toute la zone de surtensions étudiées.

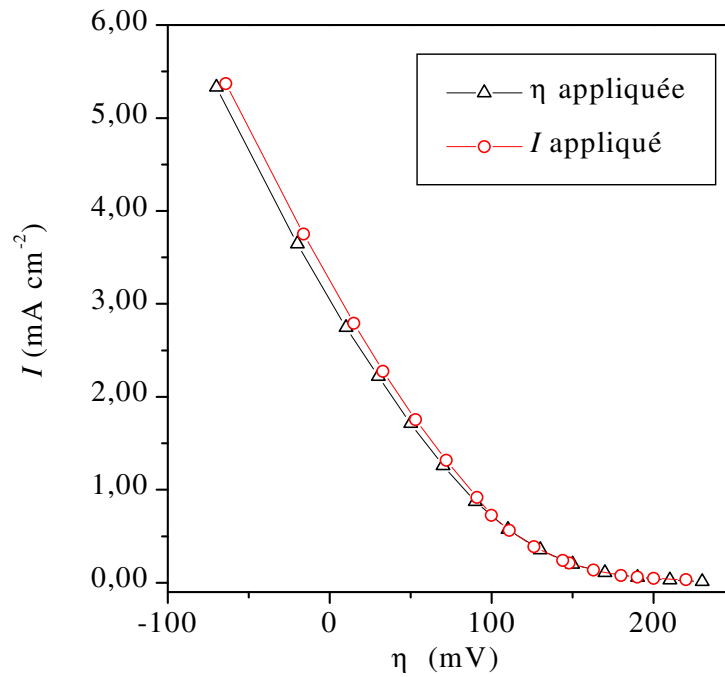


Figure 4.22. Courbes densité de courant-surtension d'entrée; membrane de Pd de 50 μm , $\eta_{\text{appliqué}}$ sur la face de sortie = 500 mV; dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 4.23 représente la densité de courant de perméation stationnaire (courant de sortie) en fonction de la densité de courant appliquée sur la face d'entrée.

La courbe montre qu'un rendement $\rho = \frac{I_{\text{perméation}}}{I_{\text{appliqué}}}$ proche de 100% est obtenu lorsque les courants de chargement sont inférieurs à 2 mA cm^{-2} . Au delà, à l'entrée, la réaction d'absorption de l'hydrogène dans le film est concurrencée par la réaction de dégagement d'hydrogène, ce qui fait chuter le rendement de perméation. En effet, pour des densités de courant supérieures à 2 mA cm^{-2} , le courant appliqué sur la face d'entrée sert à l'insertion de l'hydrogène dans la membrane mais également à sa recombinaison sous forme moléculaire.

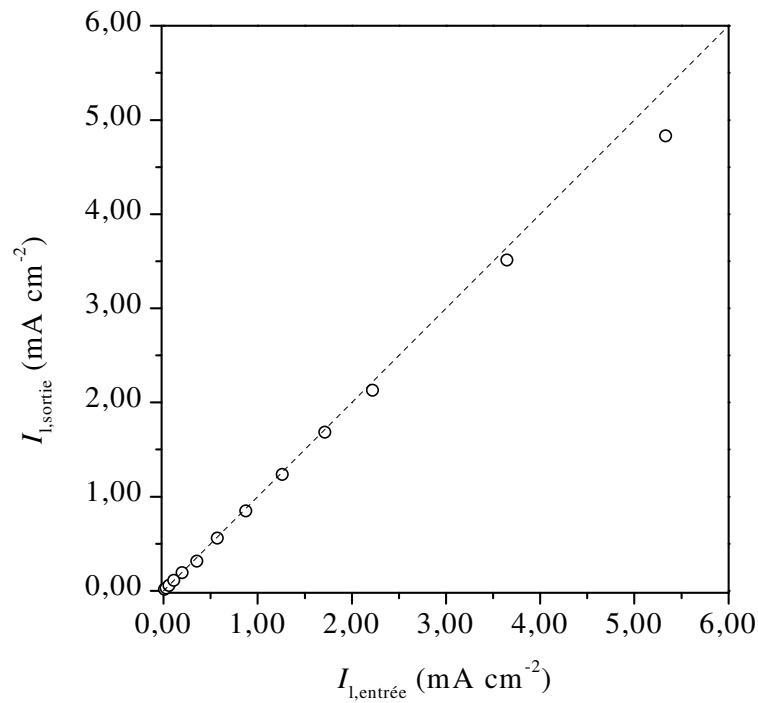


Figure 4.23. Densité de courant de perméation stationnaire en fonction de la densité de courant appliquée sur la face d'entrée, membrane de $50 \mu\text{m}$, $\eta_{\text{appliqué}}$ sur la face anodique = 500 mV ; dans H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$.

4.3.4. Courbes de perméation

Les essais de perméation ont été réalisés sur des membranes de 50 et 100 μm (leur pré-traitement est décrit dans la partie expérimentale).

La Figure 4.24 présente une courbe de perméation galvanostatique caractéristique ainsi que la courbe de décharge. Aucune différence entre les courbes de première et de deuxième perméation n'a été mise en évidence. Il n'y a donc pas de piégeage irréversible d'hydrogène dans les échantillons.

De plus, quelle que soit la densité de courant appliquée sur la face d'entrée, aucune courbe de perméation n'a présenté le pic (décrit Figure 2.5) caractéristique d'une fragilisation due à l'hydrogène.

Entre $t = 0$ et $t = 120$ s, une densité de courant de $510 \mu\text{A cm}^{-2}$ est appliquée sur la face d'entrée. Ensuite, après avoir atteint le courant limite de perméation $I_{\text{I, sortie}}$, à $t = 120$ s, le système est laissé en circuit ouvert sur la face d'entrée ($I_{\text{entrée}} = 0$). Ceci permet l'oxydation de tout l'hydrogène présent dans le film.

La courbe de perméation peut se décomposer en deux parties :

- La première correspond à la diffusion de l'hydrogène avant que celui-ci n'atteigne la face de sortie de la membrane : le courant de détection est donc nul du côté anodique.
- Sur la deuxième partie de la courbe, le courant de perméation croît progressivement pour atteindre sa valeur limite qui correspond à un courant stationnaire d'oxydation ($I_{\text{I, sortie}}$) de tout l'hydrogène ayant pénétré dans le métal. Le temps nécessaire pour obtenir ce courant stationnaire de perméation dépend de l'épaisseur de la membrane ainsi que de la densité de courant appliquée sur la face d'entrée.

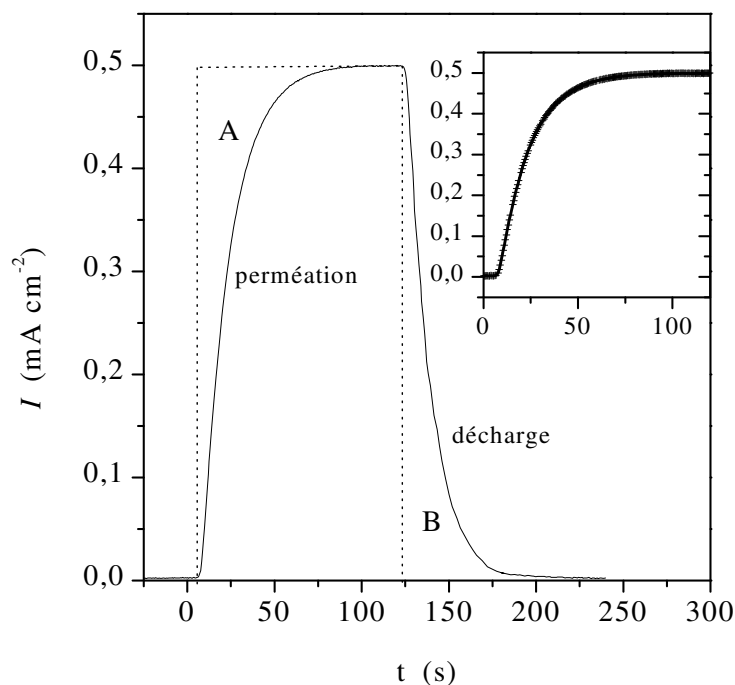


Figure 4.24. Courbe de perméation et de décharge galvanostatique. Densité de courant appliquée sur la face d'entrée entre $t = 0$ et $t = 120$ s : $I = 510 \mu\text{A cm}^{-2}$; membrane de Pd de $50 \mu\text{m}$; dans H_2SO_4 0,1 M. Encadré : croix : points expérimentaux, ligne : approximation.

Les Figure 4.25 et Figure 4.26 représentent les différentes transitoires en courant et en potentiels mesurés ou appliqués pendant un cycle de perméation et de décharge galvanostatique de la membrane.

Durant toute l'expérience, une surtension $\eta = 500$ mV est appliquée sur la face de sortie. Entre les instants $t = 9$ et $t = 160$ s, une surtension $\eta = 32$ mV est appliquée sur la face d'entrée de la membrane. A $t = 9$ s, un pic de courant est visible sur la figure, traduisant la réaction cathodique d'adsorption de l'hydrogène. Puis, à partir de $t = 160$ s, le potentiel est

laissé en circuit ouvert sur la face d'entrée ($I_{\text{entrée}} = 0$). A partir de cet instant, la membrane va progressivement se vider de l'hydrogène qu'elle contient par réoxydation sur la face de sortie.

Parallèlement à la diminution progressive de la concentration en hydrogène de la membrane, le potentiel de circuit ouvert de la face d'entrée augmente progressivement pour se stabiliser au pied de la vague d'oxydation du palladium ($\eta = 900$ mV) lorsque tout l'hydrogène a été expulsé de la membrane.

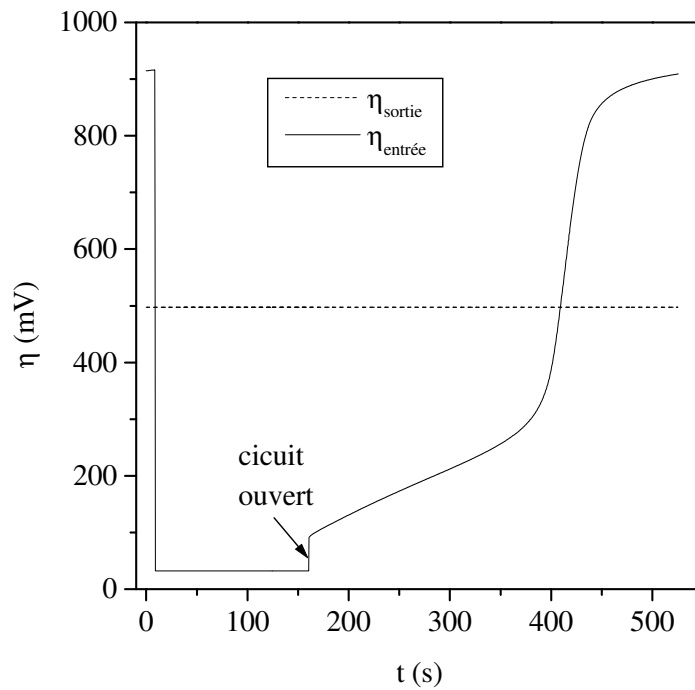


Figure 4.25. Surtensions appliquées et mesurées sur les faces d'entrée et de sortie en fonction du temps; membrane de Pd de 50 μm ; dans H_2SO_4 0,1 M.

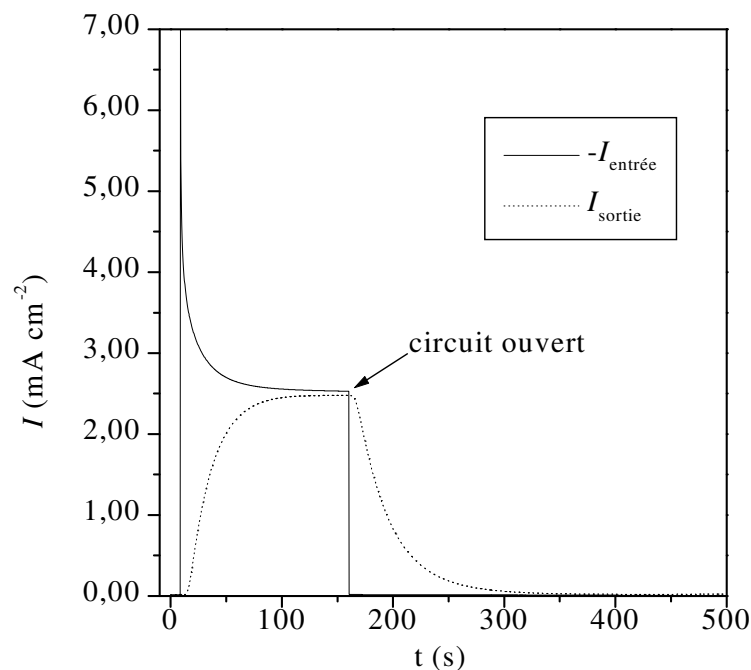


Figure 4.26. Densité de courant mesurée sur les deux faces en fonction du temps. Membrane de 50 μm ; dans H_2SO_4 0,1 M.

4.3.5. Courbes de décharge

Pour des densités de courant appliquées sur la face d'entrée permettant la formation de la phase α -PdH, la quantité d'hydrogène sortant de la membrane par la face de sortie lors de la décharge (aire comprise entre la courbe de décharge et l'axe des temps, notée B dans la Figure 4.24) est égale, (à $\pm 3\%$ près), à la quantité d'hydrogène présente dans la membrane durant le régime stationnaire (aire A). En revanche, dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH, l'aire sous la courbe de décharge est plus faible que celle sous la courbe de perméation. D'après Manolatos, la courbe de décharge doit être exploitée en considérant que le potentiel de circuit ouvert de la face d'entrée évolue lorsque le courant est coupé (33). Au

vu de la complexité du traitement mathématique ainsi que de l'interprétation des données concernant les courbes de décharge, le calcul du coefficient de diffusion sera calculé à partir des courbes de perméation.

4.3.6. Calcul du coefficient de diffusion

A partir des courbes de perméation dont un exemple est présenté Figure 4.24, le calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène est possible à l'aide des différentes méthodes exposées dans la partie théorique (Eq [2.15] à [2.18]). Notamment, ce calcul peut être effectué par approximation des transitoires de la courbe de perméation (Eq [2.15]) par la méthode des moindres carrées. Toutes les méthodes donnent des valeurs de coefficient de diffusion très similaires.

Une décroissance des valeurs du coefficient de diffusion est constatée quand la surtension diminue (Figure 4.27). Han *et al.* ont également observé cette évolution en fonction de la surtension pour des films de Pd de 75 μm par une technique de déflexion laser (45). Ils attribuent cette décroissance dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH à l'augmentation du nombre de sites de piégeage de l'hydrogène induits par la formation de la phase β -PdH. Ceci est cohérent avec l'idée de formation d'une sous-couche plus riche en hydrogène sous la surface du palladium. Les valeurs pour la feuille de 100 μm sont légèrement inférieures à celles de la feuille de 50 μm mais suivent la même tendance. La valeur moyenne du coefficient de diffusion pour la feuille de 50 μm est de $(4,7 \pm 1,1) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et de $(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la feuille de 100 μm . Ces valeurs sont comparables à celles données dans la littérature (43,78,160). Il faut toutefois noter que la plupart des auteurs donnent une valeur moyenne du coefficient de diffusion, allant de $5 \cdot 10^{-8}$ à $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, pour la phase α ou pour la phase β . Certains auteurs notent une dispersion des valeurs en fonction de la densité de courant ou du potentiel d'entrée appliqué. De plus, une forte disparité des valeurs est observée en fonction de l'épaisseur de la membrane. Ces divergences peuvent s'expliquer par la complexité des phénomènes de surface et de volume pouvant intervenir lors de la perméation (activation de l'électrode, piégeage, fragilisation...).

De plus ces phénomènes peuvent être directement liés à la méthode de préparation de la membrane.

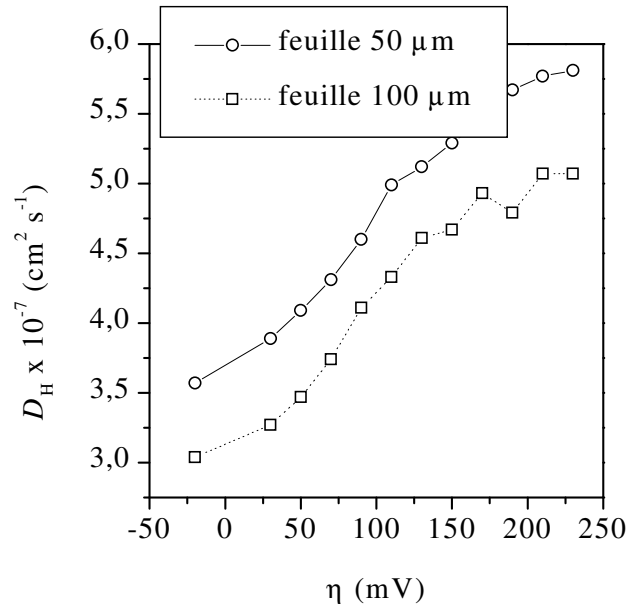


Figure 4.27. Valeurs du coefficient de diffusion à différentes surtensions pour deux épaisseurs de membranes de palladium.

4.3.7. Conclusion

Les membranes utilisées dans cette étude ne présentent pas de phénomène de piégeage irréversible ni de fragilisation dus à l'insertion de l'hydrogène. Le rendement de perméation est proche de 1 pour des densités de courant appliquées sur la face d'entrée inférieures à 2 mA cm^{-2} (cette densité de courant correspond à une surtension d'entrée de 30 mV). La valeur moyenne du coefficient de diffusion pour la feuille de 50 μm est de $(4,7 \pm 1,1) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et de $(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la feuille de 100 μm . Ces valeurs sont cohérentes avec celles données dans la littérature. Il faut toutefois noter que la méthode de préparation de l'échantillon semble primordiale et a une grande influence sur les effets de perméation. Le

pré-traitement de la membrane (recuit, décapage chimique, oxydation...) doit donc être choisis avec soin.

4.4. Étude du système hydrogène/palladium par technique piézo-électrique

4.4.1. Introduction

La microbalance à quartz permet de mesurer avec une haute sensibilité les changements de masse résultants de processus électrochimiques. Dans ce chapitre, cette technique sera utilisée pour déterminer la masse d'hydrogène inséré (expulsé) dans le (du) film. Une comparaison avec la masse calculée par voie coulométrique sera effectuée.

4.4.2. Évolution de la fréquence microbalance pendant l'électrodéposition du Pd

L'électrodéposition du palladium sur l'électrode métallique d'une des faces du quartz est effectuée, comme pour les dépôts sur les substrats d'or massif, à courant de réduction constant, $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, dans une solution $0,3 \text{ M LiCl} + 0,1 \text{ M PdCl}_2$. Pendant l'électrodéposition, la variation de la fréquence microbalance est enregistrée en fonction du temps, comme représenté Figure 4.28. A courant de réduction constant, la valeur de la fréquence microbalance diminue linéairement dans le bain d'électrodéposition jusqu'à des épaisseurs de film de $2 \mu\text{m}$.

Le rendement d'électrodéposition est supposé être de 100%, ce qui autorise l'utilisation de la loi de Faraday pour le calcul de la masse déposée, en considérant que la réduction du palladium à la surface du quartz est décrite par l'Eq [3.1].

La mesure de la variation de la fréquence microbalance et la connaissance du courant appliqué pendant l'électrodéposition permet le calcul du coefficient de sensibilité à l'aide de l'équation de Sauerbrey [2.21].

Expérimentalement, le coefficient K_{exp} de sensibilité suivant est obtenu pour des films d'épaisseurs inférieures à $2 \mu\text{m}$: $K_{\text{exp}} = 7,7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$.

Cette valeur est cohérente avec celle obtenue expérimentalement pour l'électrodéposition du cuivre (161). A partir de 2 μm de dépôt, une diminution sensible de la valeur du coefficient de sensibilité est observée.

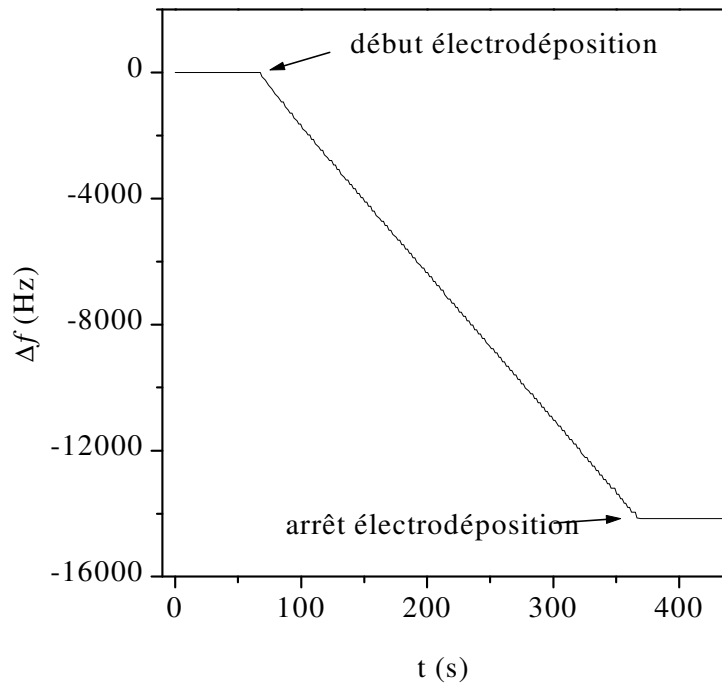


Figure 4.28. Variation de la fréquence microbalance au cours de l'électrodéposition du film de palladium à $I = 1,5 \text{ mA cm}^2$ pour un film de 170 nm dans 0,3 M LiCl + 0,1 M PdCl₂.

Les épaisseurs de films de palladium électrodéposé ont été obtenues :

- par calcul du nombre de moles de palladium déposées à courant constant sur le quartz en utilisant la loi de Faraday.
- par dosage RBS.

Les valeurs d'épaisseurs de film obtenues par dosage RBS et à partir de la loi de Faraday sont similaires (Tableau 4.1).

Tableau 4.1. Comparaison des épaisseurs obtenues par dosage RBS et par coulométrie.

Epaisseur obtenue par dosage RBS (nm) $\pm 3\%$	Epaisseur obtenue par la loi de Faraday (nm) $\pm 1\%$
82	80
165	170
335	339

De plus, les mesures de dosage RBS à différents endroits du quartz ont montré que les dépôts avaient une épaisseur uniforme sur l'ensemble du quartz.

4.4.3. Évolution de la fréquence microbalance du système palladium/hydrogène

Une étude du changement de la fréquence de résonance du quartz a été effectuée en polarisant l'électrode de travail à différents potentiels dans la zone d'électroactivité du palladium.

4.4.3.1. Application d'une rampe de potentiel

La Figure 4.29 représente les changements de la fréquence lorsque des rampes linéaires de potentiel sont appliquées sur l'électrode de travail entre les régions d'absorption de l'hydrogène et d'oxydation du palladium. Conformément à la relation de Sauerbrey, une diminution de la masse de l'électrode correspond à une augmentation de la fréquence de résonance du quartz. La fréquence augmente donc lorsque l'hydrogène est expulsé du film ou lorsque que l'oxyde de palladium est réduit. De même, la fréquence microbalance diminuera lorsque l'hydrogène est absorbé dans le film ou lorsque l'oxyde de palladium se forme à la surface du film.

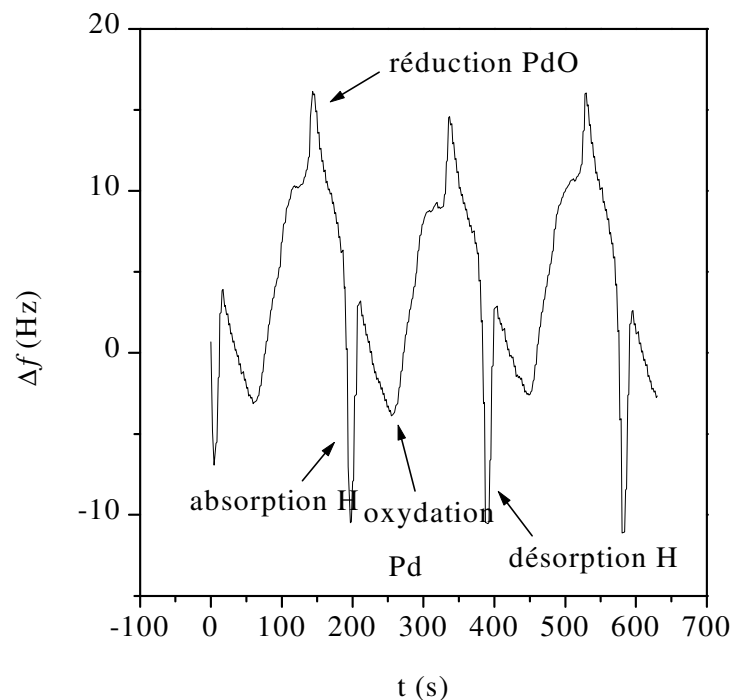


Figure 4.29. Variation de la fréquence microbalance pour un balayage de potentiel à $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ entre $\eta = 20 \text{ mV}$ et $\eta = 1300 \text{ mV}$ pour un film de palladium de 300 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

4.4.3.2. Application de sauts de potentiels

La Figure 4.30 représente les changements de la fréquence microbalance en réponse à des sauts de potentiel.

La Figure 4.31 montre que lorsque les sauts s'effectuent dans une région de potentiels supérieure à 55 mV, la cinétique d'insertion de l'hydrogène est très rapide : le chargement, suivie par le changement de fréquence du quartz jusqu'à sa stabilisation, est complet en quelques secondes dans toute la gamme d'épaisseur de dépôts étudiés (de 70 à 400 nm).

En revanche, lorsque le saut de potentiel inclut le potentiel de transition entre les phases α et β -PdH, la cinétique est considérablement ralentie : la stabilisation de la fréquence prend plusieurs dizaines de minutes pour un dépôt de 340 nm d'épaisseur (Figure 4.30). La Figure 4.32. montre que lorsque les sauts s'effectuent dans une région de potentiels inférieure à 55 mV (après avoir franchi la transition de phase), la cinétique de chargement redevient rapide : par exemple, il suffit de quelques minutes pour obtenir une fréquence stable quand le potentiel est changé de 50 à 40 mV.

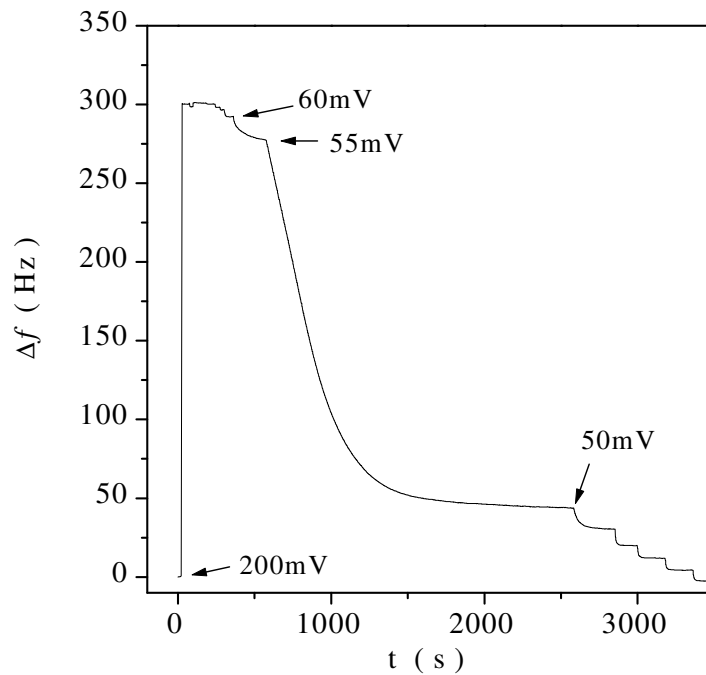


Figure 4.30. Evolution de la fréquence microbalance en réponse à des sauts de potentiels compris entre $\eta = 200$ mV et $\eta = 10$ mV pour un dépôt de 340 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

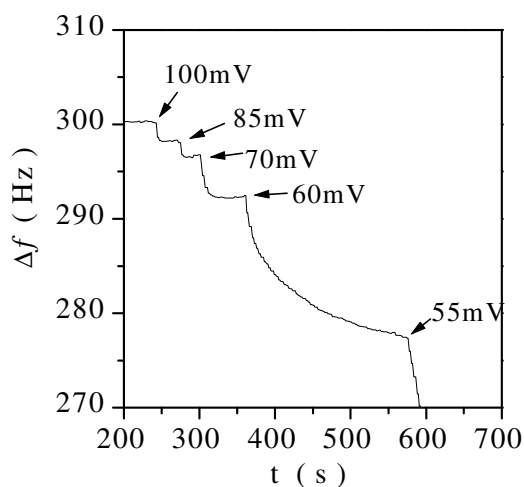


Figure 4.31. Évolution de la fréquence microbalance en fonction du potentiel appliqué dans la région de formation de la phase α -PdH pour un dépôt de 340 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

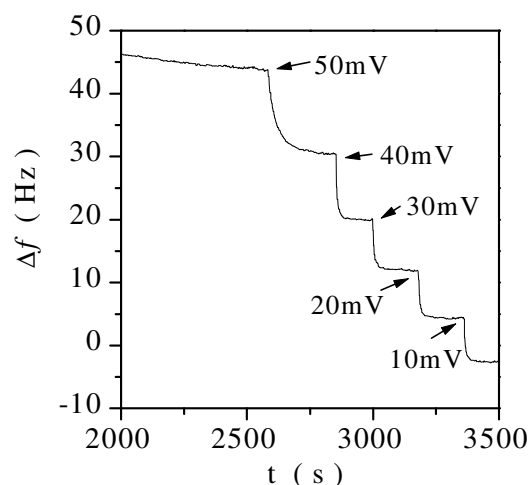


Figure 4.32. Évolution de la fréquence microbalance en fonction du potentiel appliqué dans la région de formation de la phase β -PdH pour un dépôt de 340 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 4.33 montre l'évolution de la fréquence pour un saut de potentiel compris entre 500 mV (région où aucune réaction faradique ne se produit) et 50 mV, pour un dépôt de Pd de 260 nm. La stabilisation de la fréquence est obtenue après environ 20 min pour cette épaisseur de film. Le processus inverse, c'est-à-dire l'oxydation à potentiel constant de l'hydrogène présent dans le film, est par contre extrêmement rapide : la stabilisation de la fréquence est quasi immédiate lorsque le potentiel est changé de 50 à 200 mV. Ce phénomène a déjà été observé par Czerwinski *et al.* (52). Han *et al.* ont étudié l'évolution des valeurs du coefficient de diffusion par technique de déflexion laser sur des films de Pd de 75 μm sur lesquels sont évaporés une couche d'or pour obtenir une interface imperméable (45). Ils ont trouvé que la valeur de D_{H} calculée pendant la sortie de l'hydrogène était environ quatre fois supérieure à celle obtenue pendant le processus d'insertion. Ils postulent que des

sites de piégeage de l'hydrogène sont remplis pendant le processus d'insertion. Le processus inverse, c'est-à-dire la désorption, est facilitée par oxydation des atomes d'hydrogène piégés dans les sites proches de la surface.

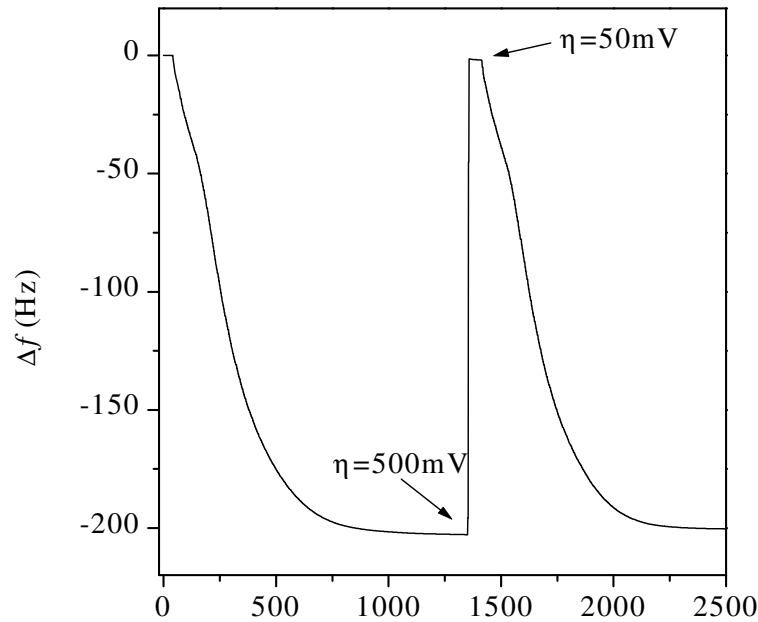


Figure 4.33. Evolution de la fréquence microbalance pour un saut de potentiel pour un dépôt de 260nm d'épaisseur dans H_2SO_4 0,1 M.

Il faut également noter que pour un saut de potentiel donné, les fréquences initiales et finales sont les mêmes pour plusieurs cycles d'insertion/désinsertion consécutifs. Il n'y a donc pas de piégeage irréversible de l'hydrogène dans les films électrodéposés.

La Figure 4.34 représente la variation de fréquence pour un saut de potentiel de $\eta = 70 \text{ mV}$ à $\eta = 20 \text{ mV}$ pour différentes épaisseurs de films de Pd dans H_2SO_4 0,1 M. Une relation quasi

linéaire est obtenue entre la variation de fréquence due à l'insertion de l'hydrogène et l'épaisseur du film de palladium (pour des épaisseurs comprises entre 0,080 et 3 μm).

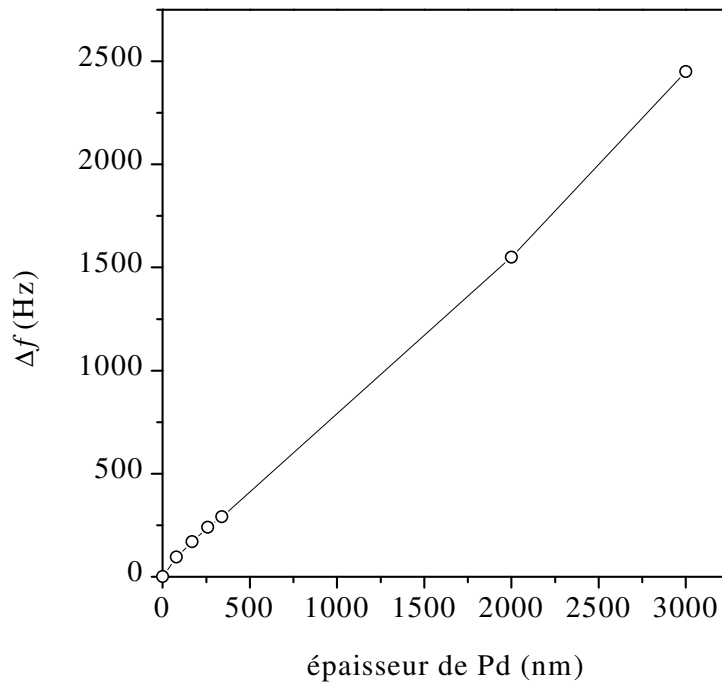


Figure 4.34. Variation de fréquence pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ mV à $\eta = 20$ mV pour différentes épaisseurs de films de Pd dans H_2SO_4 0,1 M.

Le temps nécessaire à l'insertion de l'hydrogène dans un film de palladium pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ mV à $\eta = 20$ mV dépend de l'épaisseur du film. La relation entre le temps d'insertion et l'épaisseur de palladium, représentée Figure 4.35 pour des épaisseurs comprises entre 0,080 et 3 μm , est relativement linéaire.

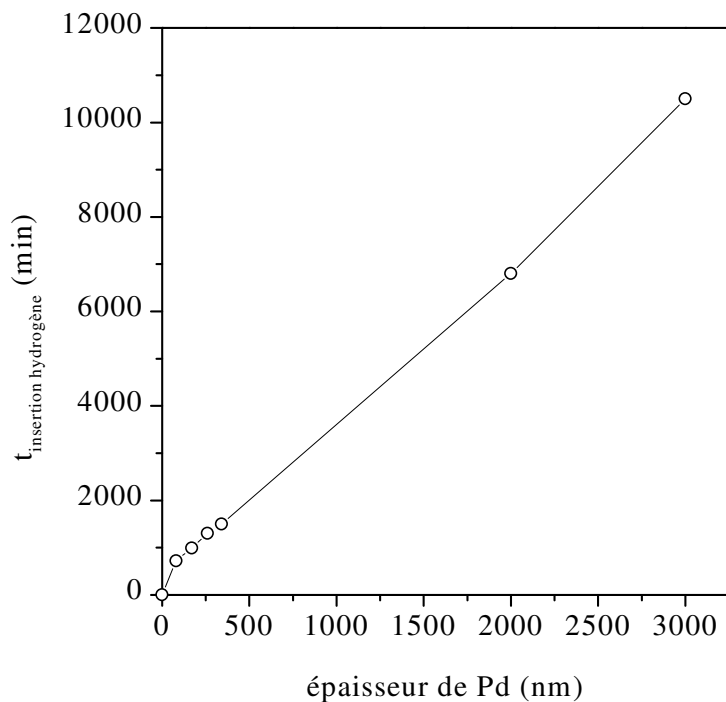


Figure 4.35. Évolution du temps d'insertion de l'hydrogène dans le film pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ mV à $\eta = 20$ mV pour différentes épaisseurs de films de Pd dans H_2SO_4 0,1 M.

4.4.4. Comparaison des techniques coulométrique et microbalance

Un des buts de cette étude est la détermination de la concentration maximum d'hydrogène adsorbé et absorbé à différentes surtensions dans un film de palladium d'une épaisseur donnée. Grâce à la microbalance, la masse d'hydrogène inséré dans le film peut être calculée de deux façons :

- par intégration du courant donnant la charge correspondant à l'oxydation de l'hydrogène. par la loi de Faraday.

- par variation de la fréquence microbalance. L'équation de Sauerbrey donne alors la masse d'hydrogène insérée dans le film.

La quantité d'hydrogène contenue dans le film de palladium à une surtension donnée, après polarisation jusqu'à saturation en hydrogène a été étudiée paragraphe 4.2.4.6).

Une vitesse de balayage lente, ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$) est imposée vers les valeurs anodiques pour réoxyder l'hydrogène adsorbé et absorbé.

La charge d'oxydation de l'hydrogène est calculée en intégrant l'aire comprise sous les voltampérogrammes.

Cette charge est reliée au nombre de mole d'hydrogène expulsé du film grâce à la loi de Faraday.

Parallèlement et simultanément, l'enregistrement de la variation de fréquence engendrée par la sortie de l'hydrogène du film est effectuée. L'équation de Sauerbrey permet alors de relier cette variation de fréquence à la variation de masse provoquée par la sortie de l'hydrogène du film de palladium.

Comme représenté dans les Figure 4.36 et Figure 4.37, le balayage de potentiel est effectué de 45 mV à 350 mV. A 350 mV, le balayage est arrêté. En effet, cette région est non faradique et le courant dans cette zone n'est attribuable qu'au chargement de la double-couche électrique.

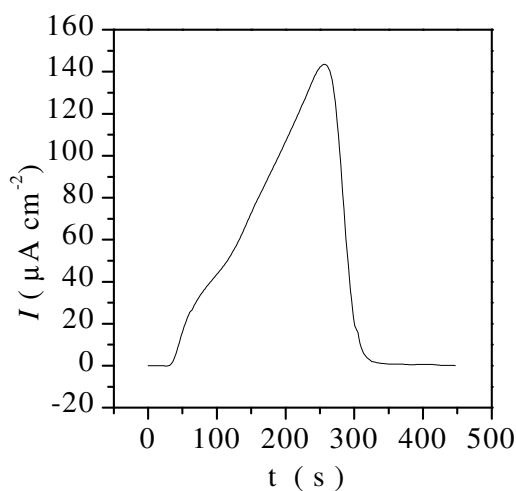


Figure 4.36. Variation du courant pendant un balayage de potentiel de $\eta = 45\text{mV}$ à $\eta = 350\text{mV}$ à $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ pour une épaisseur de film de 170nm. dans H_2SO_4 0,1 M.

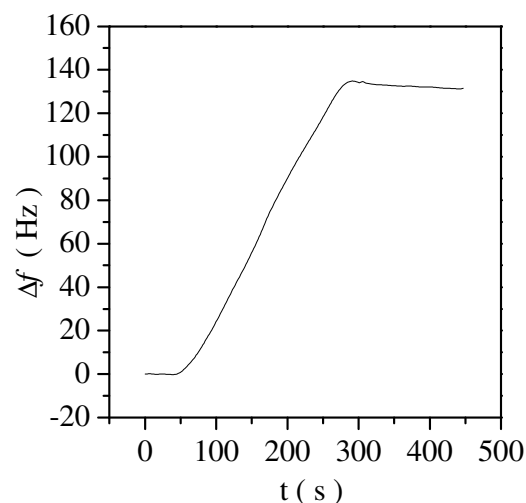


Figure 4.37. Variation de la fréquence pendant un balayage de potentiel de $\eta = 45\text{mV}$ à $\eta = 350\text{mV}$ à $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ pour une épaisseur de film de 170nm dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 4.38 montre la variation de la quantité d'hydrogène en terme de ratio atomique stocké dans une électrode de 170 nm en fonction du potentiel appliqué. Le calcul du nombre de moles est effectué par voie coulométrique par intégration de la charge comprise sous les volampérogrammes. La concentration maximale d'hydrogène pouvant être stocké dans la phase $\alpha\text{-PdH}$ est défini par le ratio atomique $\text{H/Pd} = 0.03$. Pour des potentiels plus cathodiques, ce ratio augmente rapidement (sur une plage de potentiel comprise entre 40 et 60 mV) traduisant la plus grande solubilité de l'hydrogène dans le film pour des potentiels correspondant à la coexistence des phases α and $\beta\text{-PdH}$. Enfin, quand le palladium est saturé en hydrogène, ce ratio se stabilise et est approximativement égal à 0,70, en agrément avec les données de la littérature et le film atteint sa solubilité maximale en hydrogène.

La Figure 4.39 présente les variations de fréquences associées aux sauts de potentiels permettant d'expulser l'hydrogène contenu dans le film. La forme de la courbe est semblable à celle présentant le ratio atomique n_H/n_{Pd} .

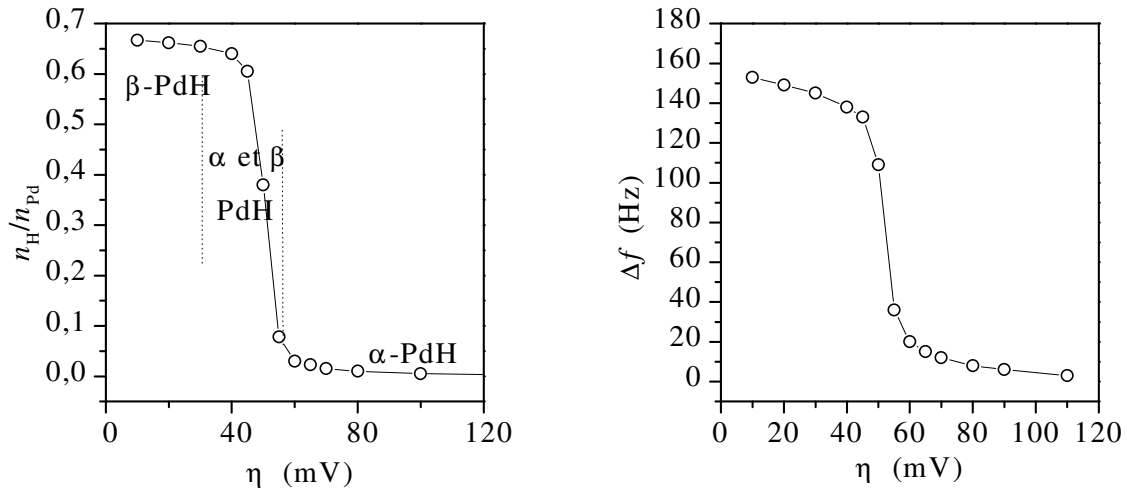


Figure 4.38. Ratio atomique H/Pd à Figure 4.39. Variation de fréquence différentes surtensions d'absorption, obtenu microbalance, obtenue par réoxydation de l'hydrogène pour un film de 170nm dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 4.40. représente le ratio entre l'hydrogène absorbé déterminé par microbalance : $n_H(\Delta f)$ et par coulométrie $n_H(coulométrie)$. Ce ratio est égal à 1 dans la phase α -PdH et augmente significativement pour se stabiliser à une valeur de 1,7 quand la phase β -PdH est formée. Un maximum au niveau de la transition de phase à 55 mV est visible sur la Figure 4.40. L'allure de la courbe montre que la microbalance mesure bien la masse de l'hydrogène atomique dans la phase α -PdH mais ne fonctionne pas correctement dans la phase β -PdH.

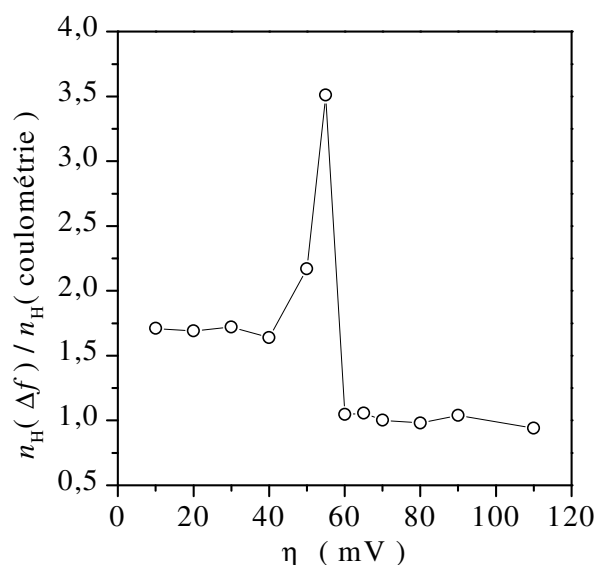


Figure 4.40. Ratio en hydrogène obtenu par les techniques coulométrique et microbalance pour un film de 170 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

La valeur maximale de la masse molaire apparente ($n_H(\Delta f)/n_H(\text{coulométrie})$) observée dans cette étude (ca. 3,5) est comparable à celle obtenue par Czerwinski *et al.* (ca. 2,75) mais est très inférieure à celle obtenue par Gräsjo et Seo (ca. 40) et Bucur et Flanagan (ca. 10) (52,54,55). Au contraire, les valeurs pour la phase β -PdH trouvées dans ce travail (ca. 1,7) sont en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature.

Ces auteurs attribuent la surestimation de la masse d'hydrogène inséré par un effet de contrainte exercée sur le réseau du palladium pendant le processus d'absorption de l'hydrogène. Cette contrainte changerait la réponse de la microbalance. Cet effet pourrait également expliquer la divergence des résultats de la littérature par différentes valeurs de contrainte du réseau cristallin due aux méthodes de préparation des films électrodéposés.

L'hypothèse d'une recombinaison de l'hydrogène sortant de l'électrode sous forme moléculaire par voie non-électrochimique est également envisagée dans la littérature. Toutefois, la désorption par cette voie lorsque qu'un potentiel d'oxydation est appliqué reste minoritaire (par comparaison des charges des pics voltampérométriques d'oxydation et de réduction dans la région d'absorption de l'hydrogène, à $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, moins de 5% de l'hydrogène atomique se recombine par voie non-électrochimique) et ne peut expliquer les surestimations beaucoup plus importantes (plus de 50%) de masse mesurées par la microbalance dans la phase β -PdH.

4.4.5. Conclusion

En comparant les mesures électrogravimétriques et coulométriques, la microbalance ne semble pas fonctionner correctement dans la phase β -PdH. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce dysfonctionnement : la microbalance ne mesure pas simplement une variation de masse dans la phase β -PdH mais également une variation de fréquence liée à la contrainte exercée par l'insertion des atomes d'hydrogène sur le réseau du palladium. Dans ce cas, l'équation de Sauerbrey n'est plus vérifiée. La deuxième explication possible est l'établissement d'un gradient de concentration au sein du matériau provoqué par le piégeage de l'hydrogène dans des sites proches de la surface. L'équation de Sauerbrey n'est valide que pour un matériau homogène et donc ne s'appliquerait pas à ce système.

4.5. Impédance électroacoustique

4.5.1. Introduction

Les phénomènes d'insertion et de désorption de l'hydrogène peuvent être étudiés à l'aide de l'impédance électroacoustique. Les principes généraux de cette technique sont décrits dans le paragraphe 2.3. En particulier, les variations de la fréquence série et de la résistance dynamique du quartz recouvert d'un film de palladium seront étudiées dans différentes conditions (dans l'air, dans H_2SO_4 0,1 M et sous polarisation).

4.5.2. Étude du dépôt de palladium

4.5.2.1. Représentation de Nyquist

La Figure 4.41 représente l'allure typique de l'admittance dans la représentation de Nyquist d'un quartz recouvert d'un film de palladium de 2 μm d'épaisseur, à $\eta = 150$ mV, dans H_2SO_4 0,1 M. L'approximation de la courbe expérimentale est effectuée à l'aide du circuit équivalent (Figure 2.6). La qualité de l'approximation est très bonne et la forme du diagramme expérimental est très proche de celle du diagramme théorique.

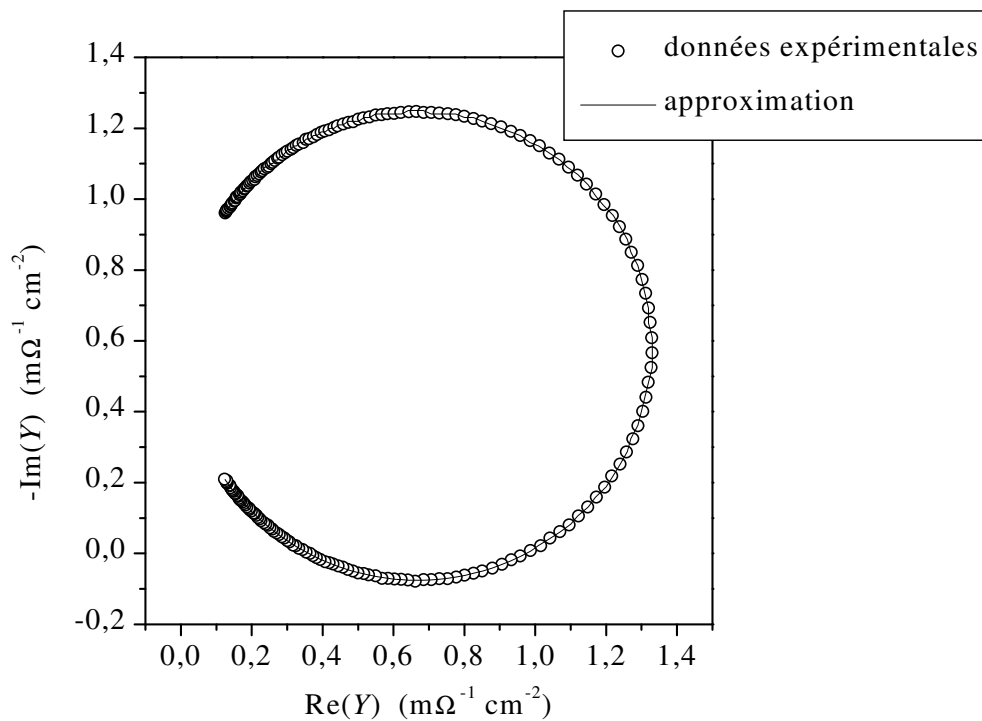


Figure 4.41. Représentation de Nyquist pour l'admittance d'un quartz recouvert d'un film de Pd de 2 μm , à $\eta = 150$ mV, dans H_2SO_4 0,1 M.

4.5.2.2. Évolution de la fréquence série

Avant chaque mesure de l'admittance du quartz dans l'air, celui-ci est séché sous jet d'azote pour éviter toute perte de masse, et donc de variation de la fréquence série, par évaporation du solvant. La fréquence série de résonance du quartz monté, f_s , mesurée dans l'air, diminue linéairement avec l'épaisseur du film pour des dépôts d'épaisseur inférieure à 2 μm (Figure 4.42), en accord avec l'équation de Sauerbrey et avec la microbalance.

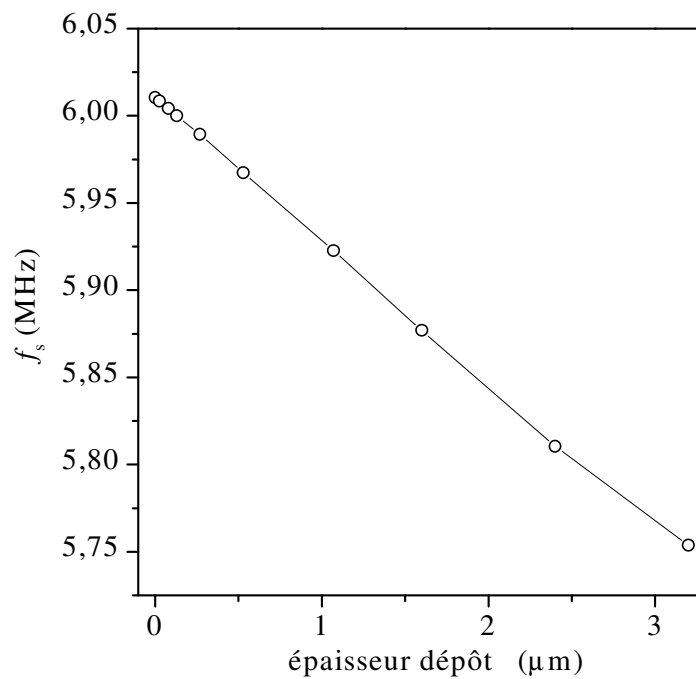


Figure 4.42. Variation de la fréquence série mesurée dans l'air pour différentes épaisseurs de film de Pd (quartz 6 MHz, $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$).

4.5.2.3. Évolution de la résistance dynamique

Les contraintes développées dans le film de Pd ont pour effet d'amortir l'onde acoustique en dissipant une partie de l'énergie du mode de cisaillement d'épaisseur.

La résistance dynamique, R_m , composante du circuit équivalent (Figure 2.6), représente les pertes énergétiques et permet donc de les observer.

Comme représenté Figure 4.43, la valeur de la résistance dynamique mesurée dans l'air diminue en fonction de l'épaisseur pour des films d'épaisseurs croissante de 0 à 500 nm.

Ceci peut être expliqué en notant que la croissance du film peut compenser une partie des contraintes déjà présentes au sein de l'électrode d'or.

A partir de 500 nm d'épaisseur de film, la valeur de R_m augmente et atteint 150 Ω pour une épaisseur de 3 μm . Cette augmentation de la résistance dynamique peut avoir plusieurs origines :

- la présence de contraintes internes liées à l'accroissement de l'épaisseur du film
- la présence de défauts cristallins dans la structure du dépôt, responsables d'une dissipation de l'énergie du mode de cisaillement d'épaisseur.

Une évolution similaire de la valeur de la résistance dynamique en fonction de l'épaisseur a déjà été observée pour d'autres métaux électrodéposés comme le cuivre et le nickel (161).

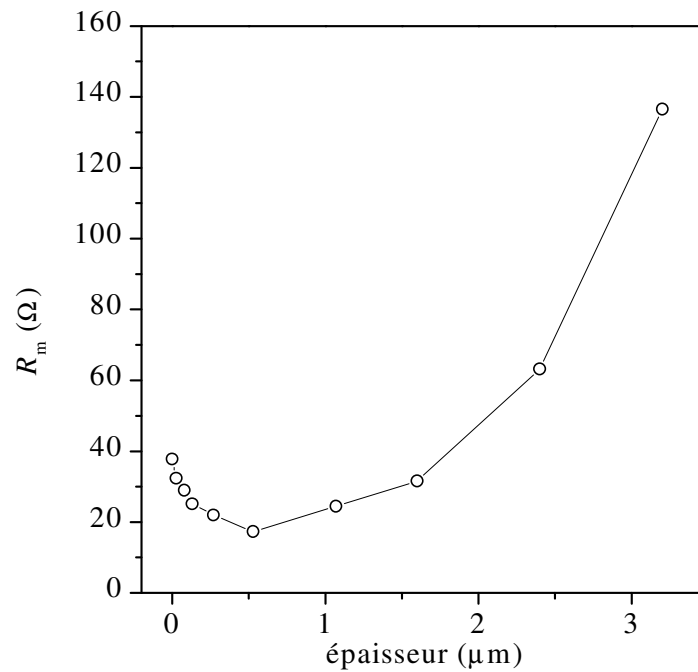


Figure 4.43. Variation de la résistance dynamique mesurée dans l'air pour différentes épaisseurs de film de palladium (quartz 6 MHz, $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$).

De même, la valeur de R_m mesurée dans l'eau est attribuable aux contraintes et défauts de structures propres au film ainsi qu'à la pénétration de l'onde acoustique dans le liquide et aux forces de frottement à l'interface film/liquide. La valeur de R_m augmente avec l'épaisseur du film et la rugosité (Figure 4.44).

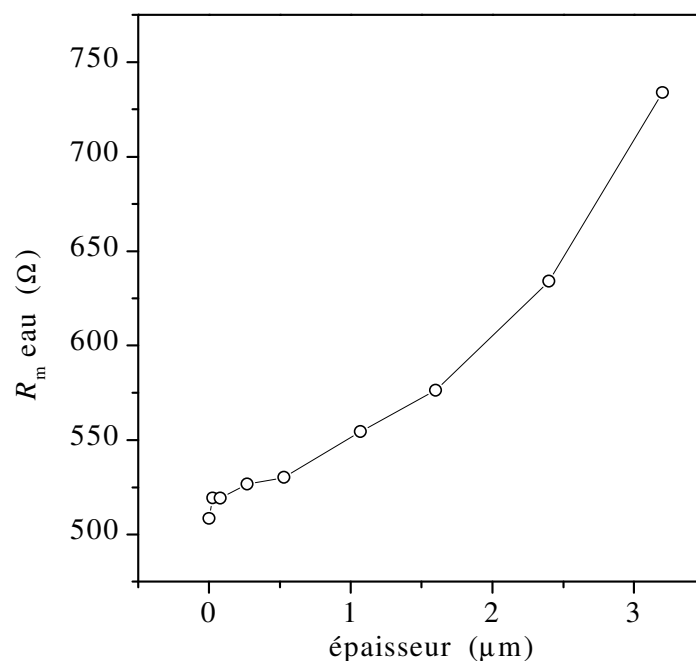


Figure 4.44. Variation de la résistance dynamique mesurée dans l'eau pure pour différentes épaisseurs de film de palladium (quartz 6 MHz, $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$).

La Figure 4.45 représente l'écart de variation ΔR_m entre la valeur de R_m mesurée dans l'eau et dans l'air pour différentes épaisseurs de film de palladium. Les valeurs des ΔR_m sont attribuables à la pénétration de l'onde acoustique dans le liquide et aux frottements à l'interface liquide/solide. L'augmentation de ΔR_m en fonction de l'épaisseur du film peut être liée par exemple à l'augmentation de la rugosité du dépôt avec l'épaisseur (visible sur les photos prises au MEB, Figure 5.18 à Figure 5.21) et à l'augmentation de la hauteur du film. La valeur de ΔR_m mesurée sur le quartz nu (uniquement recouvert des électrodes d'or d'épaisseur 100 nm) est égale à 470 Ω . Cette valeur est en très bon accord avec la valeur théorique prévue par le modèle de Kanazawa (162).

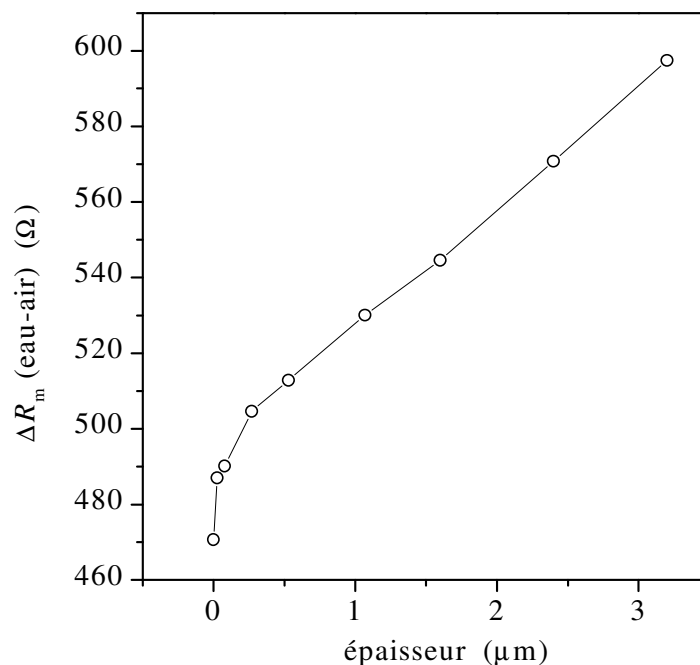


Figure 4.45. Écart de variation entre la résistance dans l'eau et dans l'air pour différentes épaisseurs de film de palladium (quartz 6 MHz, $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$).

4.5.3. Étude de l'insertion de l'hydrogène dans le palladium

Une fois le dépôt formé, le quartz monté est placé dans une cellule électrochimique à deux compartiments et est polarisé à différentes surtensions.

4.5.3.1. Évolution de la fréquence série sous polarisation

La Figure 4.46 montre l'évolution de f_s en fonction du temps pour un saut de potentiel compris entre 70 et 20 mV.

Ce saut correspond à la transition entre les phases α et β -PdH et traduit une insertion importante d'hydrogène dans le film.

Cette augmentation de la masse du film entraîne une diminution de la fréquence série du quartz. La stabilisation en fréquence correspondant à la fin de l'insertion de l'hydrogène à ce potentiel est atteinte au bout de 12 min.

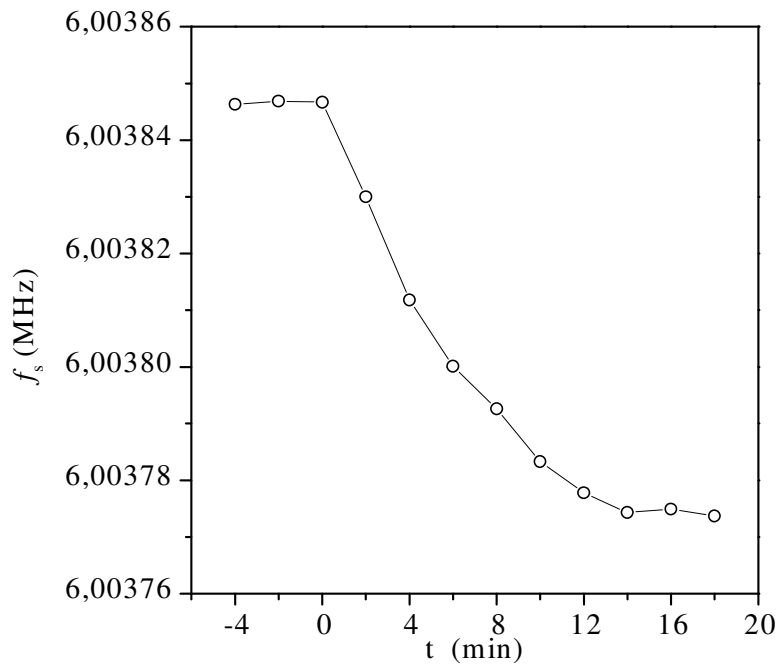


Figure 4.46. Évolution de la fréquence série en fonction du temps pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ à $\eta = 20$ mV pour un film de 80 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

Pour un film de palladium de 3 μm , pour un saut de potentiel de 70 à 20 mV, la valeur de la fréquence série se stabilise pour un temps de polarisation supérieur à 3 heures (Figure 4.47).

Pour effectuer des mesures d'impédance électrochimique ou électrogravimétrique dans des conditions stationnaires, il sera donc nécessaire d'attendre cette stabilisation en fréquence. Les constantes de temps de coulométrie et de fréquence série étant les mêmes, ceci montre que la microbalance mesure bien la quantité d'hydrogène absorbé.

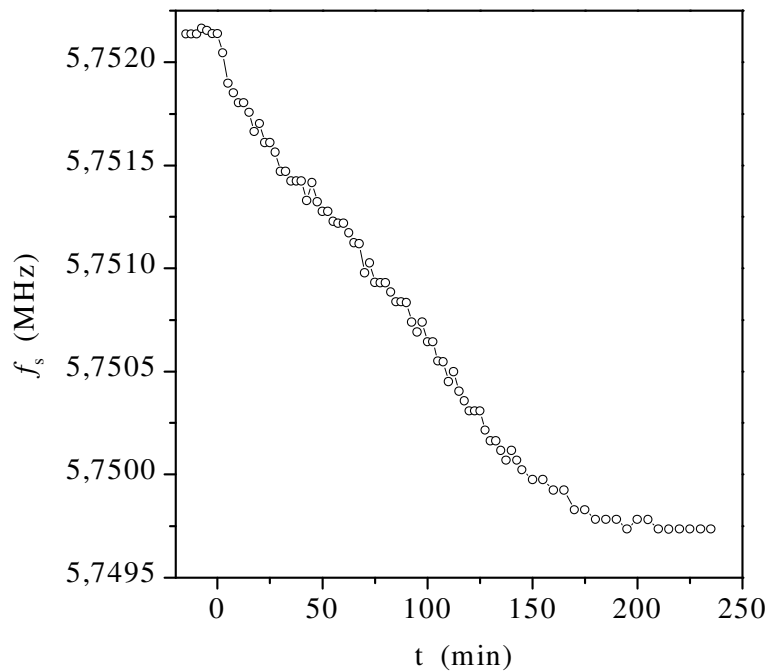


Figure 4.47. Évolution de la fréquence série en fonction du temps pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ à $\eta = 20$ mV pour un film de Pd de $3\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 0,1 M.

L'évolution et les grandeurs des valeurs de la fréquence série sont comparables à celles de la fréquence microbalance.

Pour un film de 3 μm d'épaisseur, le calcul du ratio atomique $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}}$ à l'aide de la variation de fréquence provoquée par l'insertion de l'hydrogène dans le film, donne une valeur de $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}} = 0,96$ à $\eta = 20$ mV. Or, pour un dépôt d'épaisseur 3 μm , ce ratio, obtenu à la même surtension par une technique coulométrique, est égal à 0,6. Il y a donc une surestimation de l'ordre de 35% de la masse mesurée par la variation de la fréquence série par rapport à celle mesurée par coulométrie.

Ce problème de surestimation de la masse d'hydrogène inséré dans le film de palladium a déjà été observé par mesure de la fréquence microbalance quand le potentiel de transition entre les phases α et β est dépassé.

4.5.3.2. *Évolution de R_m sous polarisation*

Sous polarisation, dans H_2SO_4 0,1 M, la valeur de la résistance dynamique est stable (valeur constante $\pm 5\%$) dans toute la gamme de surtensions comprenant la zone non-faradique et la zone de formation de la phase α -PdH.

Aucune contrainte liée à l'insertion de l'hydrogène atomique dans le film n'est donc visible par cette technique dans cette zone de surtensions.

En revanche, pour un saut de potentiel incluant la transition entre les phases α et β -PdH, la valeur de R_m est affectée. Après avoir subi une augmentation proportionnelle à l'épaisseur du film, la valeur de R_m décroît jusqu'à retrouver une valeur proche de celle obtenue dans la phase α -PdH (Figure 4.48 et Figure 4.49).

Pour tous les films étudiés, la valeur de R_m redevient stable bien que l'insertion dans le film, visualisée par la baisse de la fréquence série du quartz, ne soit pas complètement terminée. Par exemple pour un dépôt de 3 μm , la valeur de R_m se stabilise après 125 min alors que la fréquence série continue de diminuer jusqu'à 175 min. Ce comportement de R_m n'est pas clairement compris mais il est possible que l'insertion de l'hydrogène provoque un front

d'avancée de la contrainte se traduisant par l'augmentation de R_m jusqu'à ce que le système hydrure redevienne majoritairement homogène.

Cette évolution de la contrainte sous polarisation a déjà observé par Pyun *et al.* à l'aide d'une technique de déflexion laser (45). L'insertion de l'hydrogène dans le film génère donc une contrainte au sein du palladium pouvant se relaxer lorsque le système redevient homogène. Par conséquent, les effets de contrainte ne doivent donc pas intervenir sur les mesures d'impédance électrochimique si celle-ci sont effectuées à l'état stationnaire après avoir attendu un temps suffisamment long.

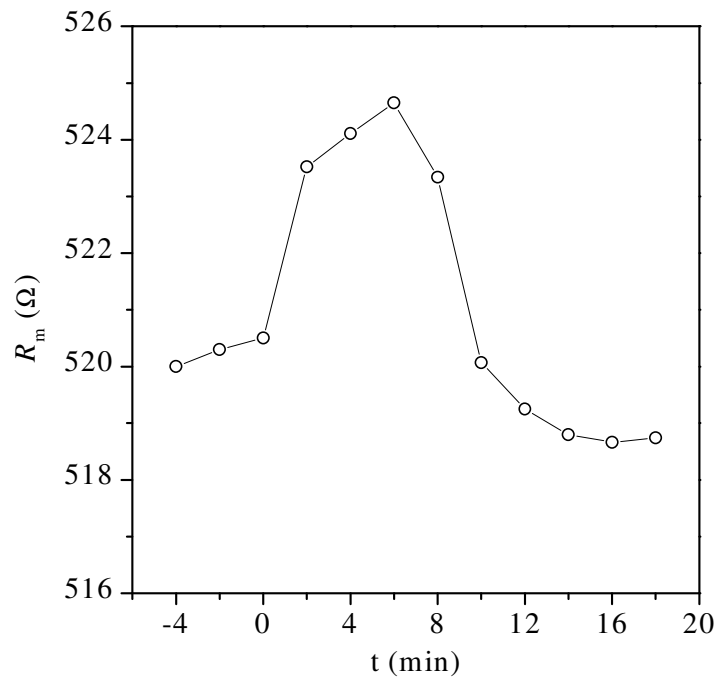


Figure 4.48. Évolution de R_m en fonction du temps pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ à $\eta = 20$ mV pour un film de Pd de 80 nm dans H_2SO_4 0,1 M.

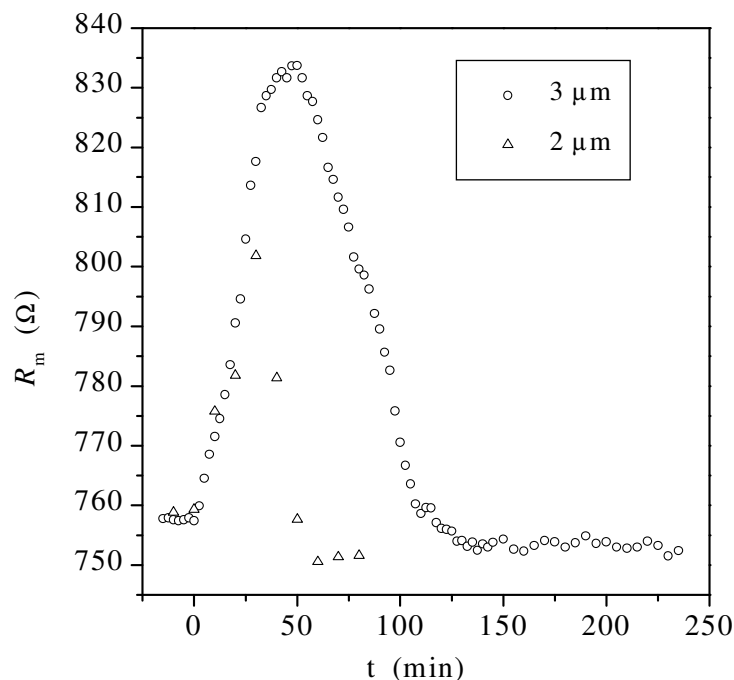


Figure 4.49. Évolution de R_m en fonction du temps pour un saut de potentiel de $\eta = 70$ à $\eta = 20$ mV pour différentes épaisseurs de film de Pd dans H_2SO_4 0,1 M.

4.5.4. Étude sur l'or polycristallin

Lorsque la phase β -PdH est formée, c'est-à-dire après la transition entre les phases α et β -PdH, le dégagement gazeux d'hydrogène commence sur l'électrode de palladium. La réaction de dégagement d'hydrogène débute donc pour des surtensions inférieures à 50 mV. Mais elle ne peut pas continuer à ce potentiel. Quand la concentration en H_2 dans la solution tend vers la saturation, le potentiel d'équilibre devient $\eta = 0$. Pour contrôler l'influence du dégagement d'hydrogène sur la fréquence série et sur la résistance dynamique du quartz, une étude a été réalisée sur un quartz nu (recouvert uniquement par les électrodes d'or). En appliquant un courant de réduction sur la face du quartz en contact avec la solution (H_2SO_4 0,1 M), la réaction de dégagement d'hydrogène se produit à la surface de l'électrode. Une augmentation de la fréquence série est visible lorsque le courant appliqué est augmenté

(Figure 4.50). Cet effet peut être lié au dégagement gazeux perturbant les mesures électroacoustiques lorsque les bulles se détachent de la surface de l'électrode. La formation de bulles de gaz peut influencer la surface disponible électrochimiquement. Ceci peut expliquer la dispersion des valeurs de la fréquence série visible à forte densité de courant appliquée.

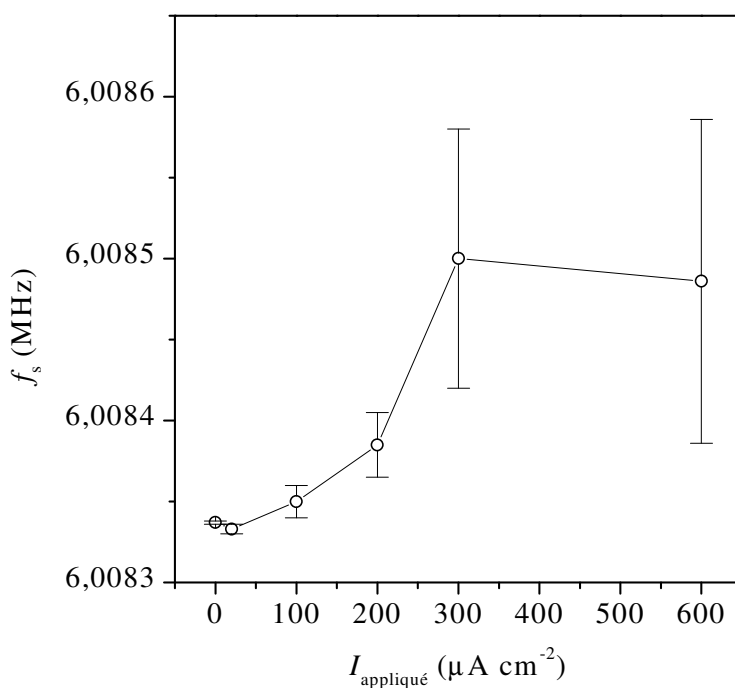


Figure 4.50. Évolution de la fréquence série en fonction de la densité de courant appliquée sur un quartz recouvert d'or dans H_2SO_4 0,1 M.

De même, une augmentation du courant de polarisation provoque une diminution de la valeur de la résistance dynamique (Figure 4.51). Pour des courants supérieurs à $100 \mu\text{A cm}^2$, la valeur de la résistance dynamique est fortement dépendante du dégagement gazeux et l'écart type sur les mesures devient non-négligeable.

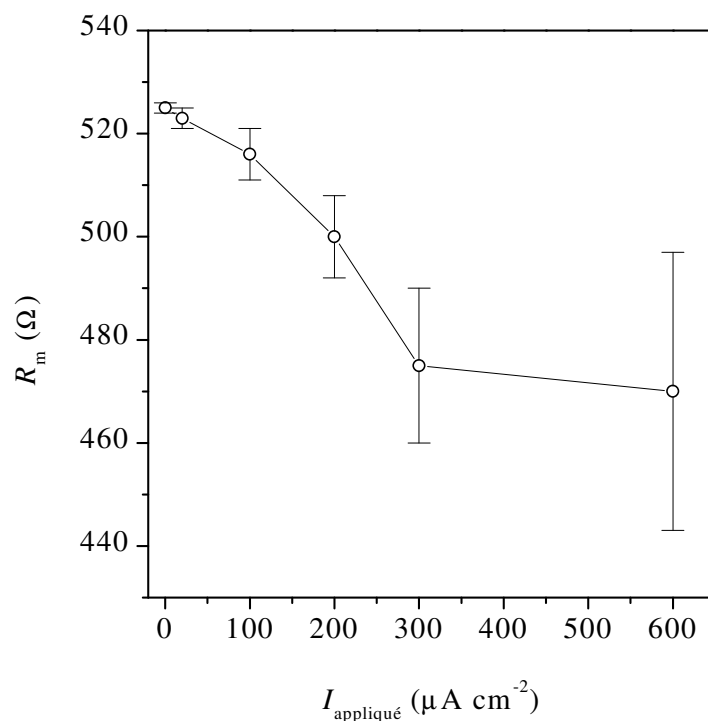


Figure 4.51. Évolution de R_m en fonction de la densité de courant appliquée sur un quartz recouvert d'or dans H_2SO_4 0,1 M.

Les variations de f_s et de R_m pour un faible dégagement gazeux ($I_{\text{appliqué}} \leq 100 \mu\text{A cm}^{-2}$) par rapport à leurs valeurs pour un système sans dégagement sont négligeables. Elles ne peuvent donc pas expliquer la surestimation de masse obtenue par les mesures de la fréquence microbalance dans la zone de formation de la phase $\beta\text{-PdH}$. Cette surestimation n'est donc pas liée au dégagement gazeux qui commence après la transition de phase, c'est-à-dire pour des surtensions inférieures à $\eta = 50$ mV.

4.5.5. *Conclusions*

Les mesures d'impédance électroacoustique, à travers l'évolution de la fréquence série, montrent une surestimation de la masse d'hydrogène inséré dans le film dans la phase β . Cet effet a déjà été observé par mesure de la fréquence microbalance.

La résistance dynamique, une fois franchie la transition entre les phases α et β -PdH, subit une augmentation proportionnelle à l'épaisseur du film. Lorsque la quantité d'hydrogène s'insérant dans le film diminue, la valeur de R_m décroît jusqu'à retrouver une valeur proche de celle obtenue dans la phase α -PdH. Ce comportement, déjà observé par Pyun par une technique de déflexion laser (45), pourrait traduire une relaxation des contraintes générées par l'insertion de l'hydrogène dans le film. Quand l'état stationnaire est atteint, les mesures d'impédance ne doivent pas donc pas être perturbées par les effets de contrainte.

CHAPITRE 5. ETUDE DU SYSTEME HYDROGENE/PALLADIUM

SOUS PERTURBATION DE FAIBLE AMPLITUDE

5.1. Introduction

Selon la surtension appliquée, plusieurs réactions impliquant l'hydrogène (absorption, adsorption et dégagement) ou l'oxygène (adsorption et dégagement) peuvent se produire à la surface et/ou à l'intérieur du film de palladium (Figure 5.1).

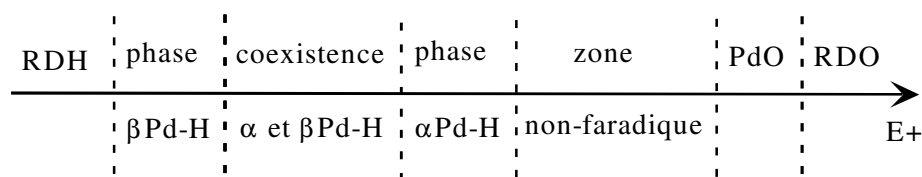


Figure 5.1. Réactions impliquant l'hydrogène et l'oxygène sur le palladium en fonction du potentiel

Les techniques précédemment décrite dans le chapitre 4. seront utilisées en leur surimposant une perturbation (généralement de potentiel) sinusoïdale de faible amplitude. Les fonctions de transfert électrochimiques et électrogravimétrique résultantes permettront l'étude cinétique des différents processus (Figure 5.1). L'évolution des paramètres cinétiques en fonction de la surtension appliqué et de l'épaisseur du film de palladium sera étudiée.

Deux cas distincts seront étudiés et comparés :

- l'impédance de films minces de palladium, d'épaisseur variant de quelques monocouches à 30 μm , déposés sur un substrat d'or.
- l'impédance de feuilles de palladium d'épaisseur 50 et 100 μm . Dans ce cas, l'impédance sera étudiée dans des conditions réfléchives (l'hydrogène pénètre dans le film et ne peut

en ressortir) et dans des conditions transmissive (sous l'action d'un gradient de concentration, l'hydrogène qui entre par une face de la membrane ressort sur l'autre face).

Basé sur les équations du mécanisme réactionnel de Volmer-Heyrovski-Tafel en milieu acide, un modèle tenant compte de l'absorption et de la diffusion de l'hydrogène dans le film pour les faibles épaisseurs sera présenté. Une discussion sur l'influence de la contrainte provoquée par l'insertion de l'hydrogène sur les fonctions de transfert électrochimique ainsi que l'influence du piégeage de l'hydrogène dans des sites réversibles ou irréversible sera abordée dans ce chapitre.

5.2. Fonctions de transfert pour un système à interface imperméable

5.2.1. Impédance électrochimique $\Delta E / \Delta I$

Dans ce paragraphe seront présentés les résultats concernant les systèmes d'électrode bloquante. Dans le cas des films électrodéposés, l'hydrogène pénètre dans le palladium jusqu'à ce qu'il soit arrêté par le substrat d'or. Dans le cas des feuilles minces, les deux faces des feuilles sont exposées à la solution et l'hydrogène pénétrant par ces deux faces est stoppé au centre de la membrane.

5.2.2. Palladium électrodéposé sur de l'or

La couche de palladium d'épaisseur l est déposée sur un disque d'or mono ou polycristallin qui est un substrat non absorbant pour l'hydrogène. Par application d'une surtension suffisamment cathodique, l'hydrogène adsorbé à la surface du palladium diffuse à travers le film jusqu'à ce qu'il soit arrêté par le film d'or qui joue le rôle d'électrode bloquante. Les réactions impliquant l'hydrogène sur et dans le film de palladium sont représentées Figure 5.2.

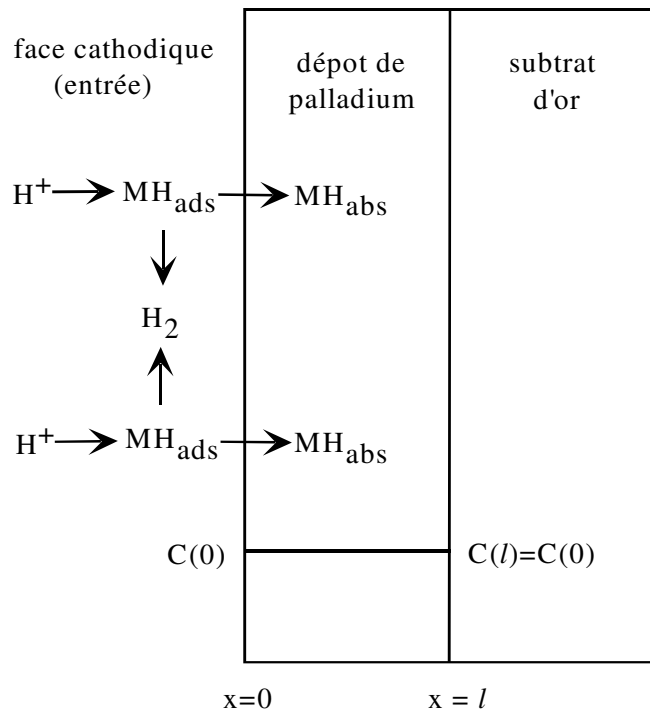


Figure 5.2. Diagramme présentant l'adsorption, l'absorption et le dégagement d'hydrogène sur et à l'intérieur d'un film de palladium déposé sur de l'or.

5.2.2.1. Dans la zone de formation de la phase α -PdH

La Figure 5.3 représente des diagrammes d'impédance dans la zone α -PdH pour un dépôt de 250 nm d'épaisseur. Il montre une boucle capacitive à haute fréquence suivie d'une partie purement capacitive aux plus basses fréquences. Cette dernière partie correspond au blocage de l'hydrogène contre le substrat d'or après sa diffusion dans le film de palladium.

L'impédance de Warburg à 45° typique des processus diffusionnels n'apparaît pas sur le diagramme de Nyquist. Pour l'analyse de ces dépôts n'ayant pas une épaisseur suffisante pour l'obtention de l'impédance diffusionnelle, un modèle simplifié de type adsorption simple (Z_w et R_{ab} sont négligés) est utilisé dans cette zone de surtensions.

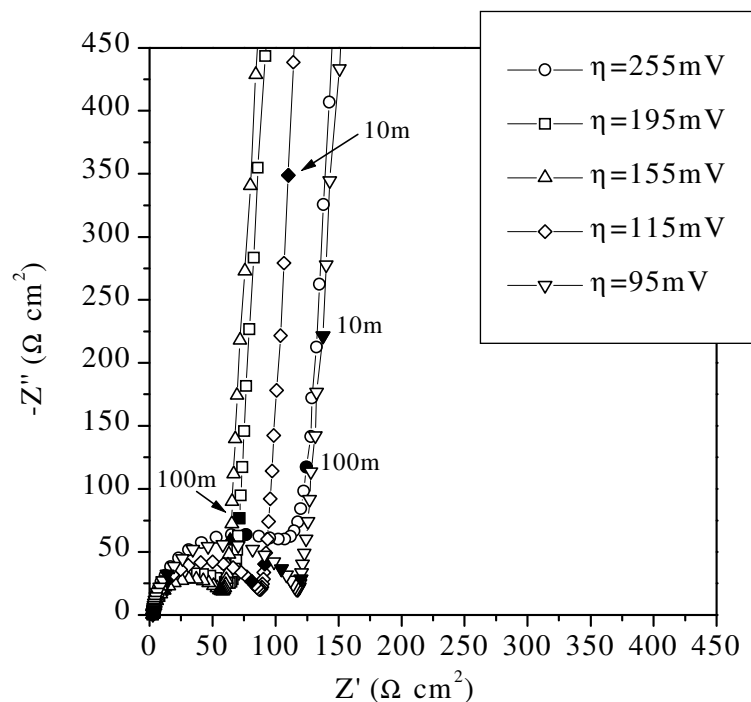


Figure 5.3 Impédance électrochimique pour un dépôt de Pd 250 nm à différentes surtensions dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.2.2. Dans la zone de coexistence des phases α et $\beta\text{-PdH}$

Dans la zone de transition entre les phases α et $\beta\text{-PdH}$, l'impédance aux basses fréquences est déphasée par rapport à l'axe imaginaire. Il peut être lié au début de la boucle basses fréquences attribuée au dégagement d'hydrogène.

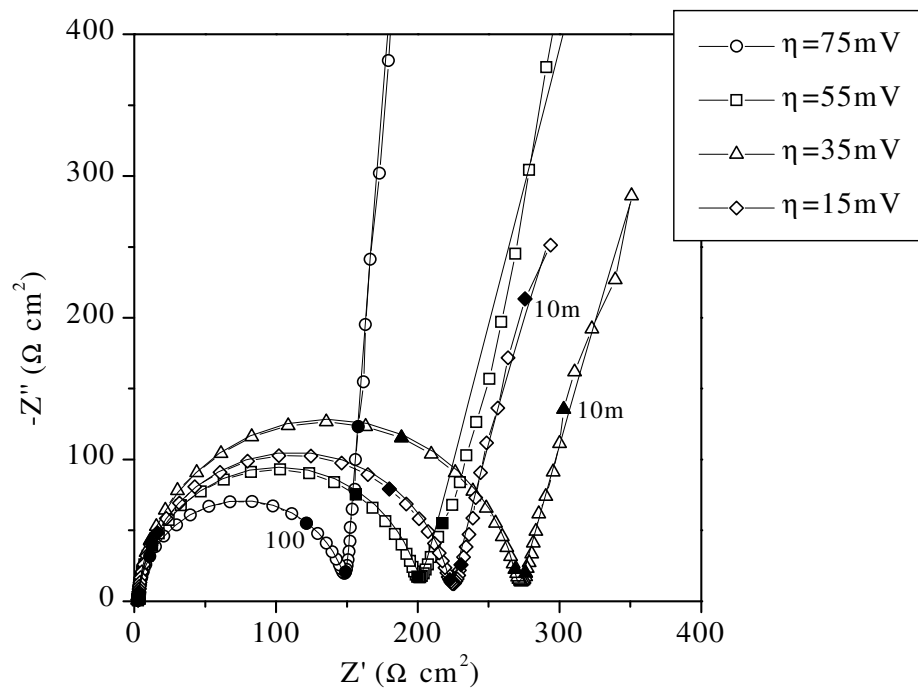


Figure 5.4. Impédance électrochimique pour un dépôt de Pd 250 nm à différentes surtensions dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.2.3. Dans la zone de la RDH

Dans la zone de la RDH, il existe également une différence majeure entre les dépôts minces et épais. Dans le plan complexe, pour des films d'épaisseur inférieures à 200 nm, deux boucles de transfert de charge sont observées. La deuxième boucle (aux basses fréquences) permet la définition du paramètre R_{ev} .

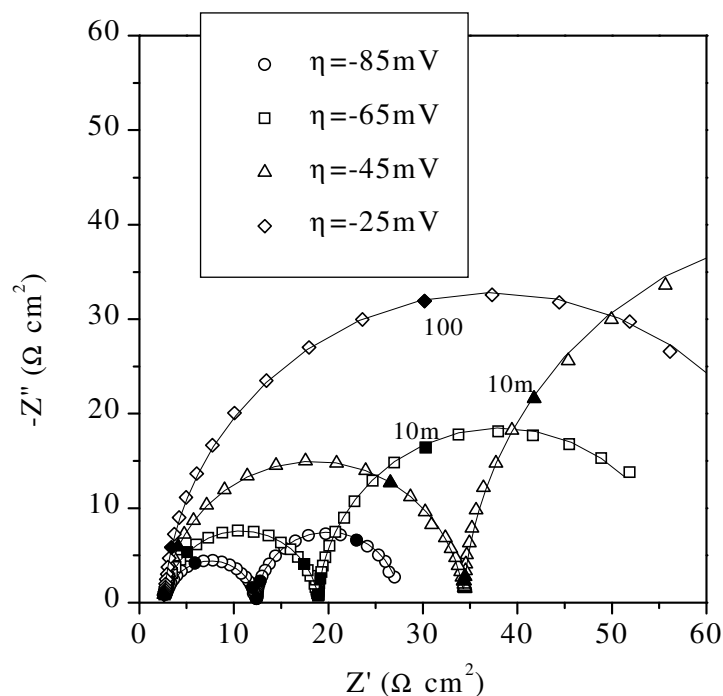


Figure 5.5. Impédance électrochimique pour un dépôt de 40 nm à différentes surtensions, dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.3. Feuilles de palladium

Pour les dépôts de palladium électrodéposés, par application d'une surtension suffisamment cathodique, l'hydrogène adsorbé à la surface du palladium diffuse à travers le film jusqu'à ce qu'il soit arrêté par le film d'or.

Le même raisonnement peut être appliqué à la réduction d'hydrogène sur une membrane métallique. Dans ce cas, pour une feuille métallique d'épaisseur l dont les deux faces sont exposées à la solution, la longueur de diffusion de l'hydrogène est $l/2$, la diffusion pouvant avoir lieu de deux cotés de la feuille. Les processus impliquant l'hydrogène sur et dans la membrane sont représentées Figure 5.6.

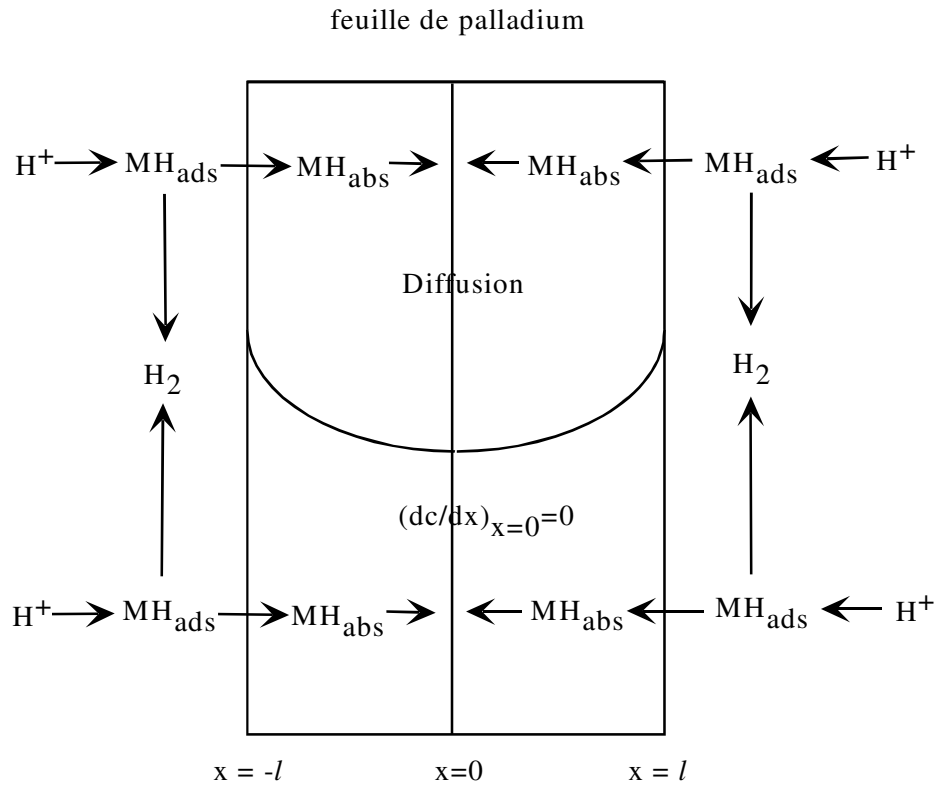


Figure 5.6. Diagramme présentant l'adsorption, l'absorption et le dégagement d'hydrogène sur et à l'intérieure d'une membrane de palladium.

5.2.3.1. Dans la zone de formation de $\alpha\text{-PdH}$

Trois régions distinctes sont visibles sur le diagramme d'impédance dans le plan complexe, comme représenté Figure 5.7.

Aux plus hautes fréquences, une boucle capacitive de transfert de charge est observée. Elle est suivie d'une impédance diffusionnelle de Warburg inclinée à 45° correspondant à la diffusion de l'hydrogène dans le film. Enfin, pour les plus basses fréquences, une partie capacitive est observée.

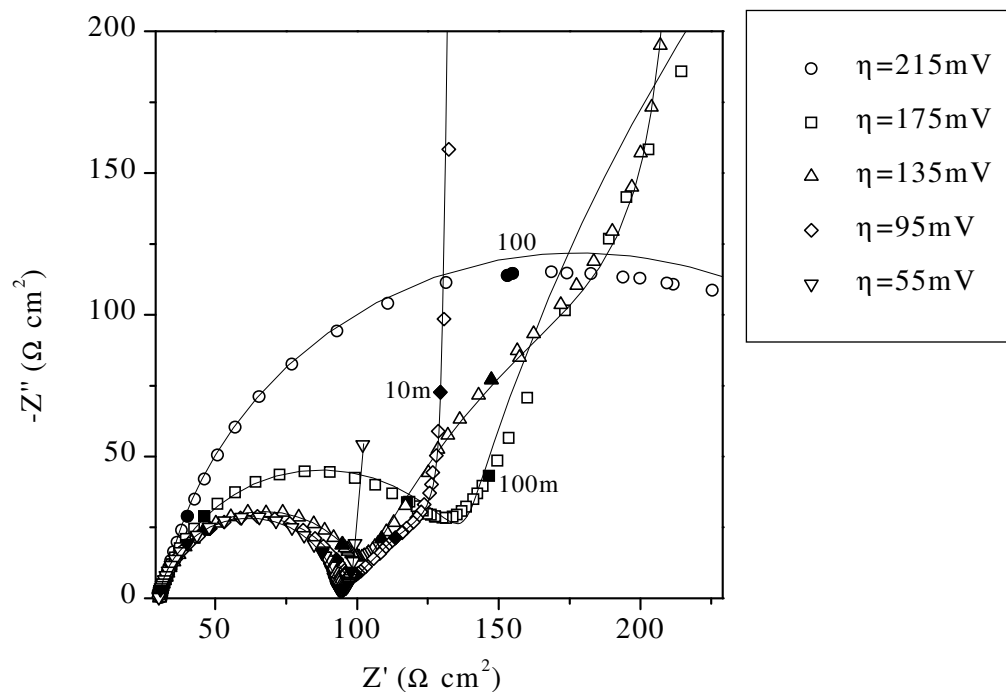


Figure 5.7. Impédance électrochimique pour une membrane de Pd d'épaisseur 50 μm à différentes surtensions, dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

L'impédance diffusionnelle de Warburg n'est visible sur les diagrammes d'impédance qu'à partir d'une certaine épaisseur minimale, d'environ 10 μm . En dessous de cette épaisseur, la détermination de la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le film ne sera pas possible par cette technique.

5.2.3.2. Dans la zone de coexistence des phases α et β -PdH et de la RDH

Dans ces deux régions de potentiels, c'est-à-dire pour des surtensions inférieures à 55 mV, une seule boucle capacitive est obtenue (Figure 5.8). Le seul paramètre cinétique pouvant être obtenu est R_{ct} .

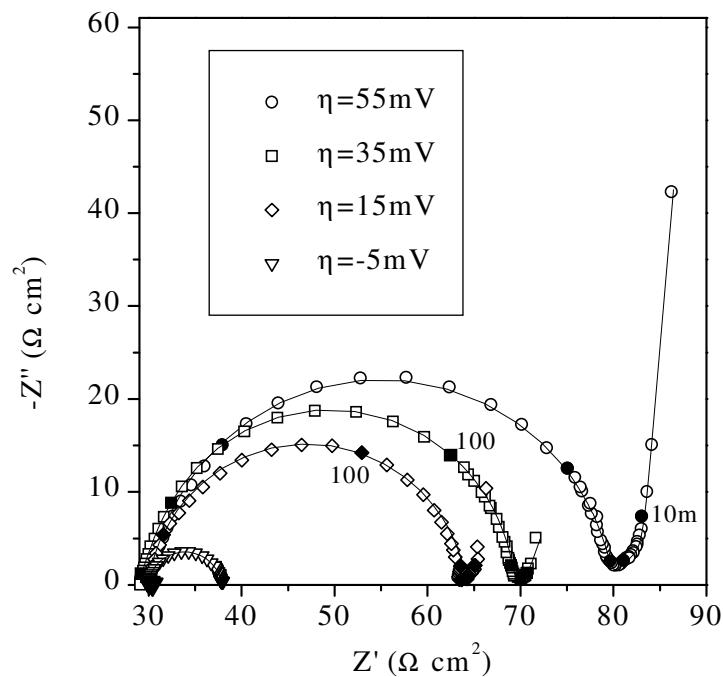


Figure 5.8. Impédance électrochimique pour un film de Pd 50 μm d'épaisseur à différentes surtensions, dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.3.3. Dans la région de la double couche (électrode idéalement polarisée)

Dans cette région de surtensions comprises entre $\eta = 350$ mV et $\eta = 650$ mV, aucune réaction faradique n'a lieu à la surface ou dans le film de palladium. Le courant qui traverse l'interface métal-solution est uniquement dû au chargement de la capacité de la double-couche. Dans

cette région, l'impédance électrochimique, représentée dans le plan complexe est une ligne verticale légèrement déphasée par rapport à l'axe imaginaire. L'allure générale de la courbe d'impédance est la même quelle que soit l'épaisseur du film de palladium.

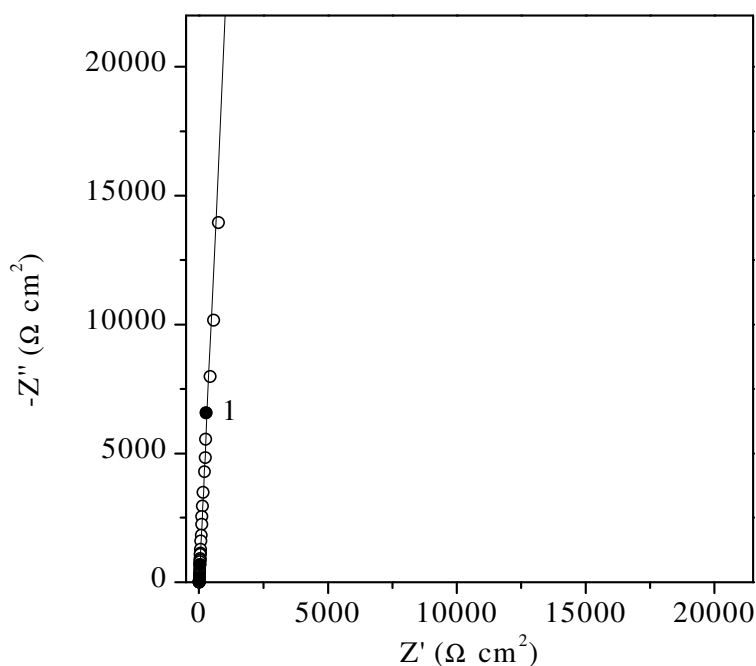


Figure 5.9. Impédance électrochimique pour un film de Pd 50 μm d'épaisseur à $\eta = 500$ mV, dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.3.4. Dans la zone de formation de l'oxyde de palladium

Dans cette région de potentiels commençant à $\eta = 650$ mV, une boucle de transfert de charge est visible sur les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist (Figure 5.10.). Le diamètre de cette boucle, reliée à l'oxydation du palladium selon l'équation [4.1], diminue quand la surtension anodique augmente.

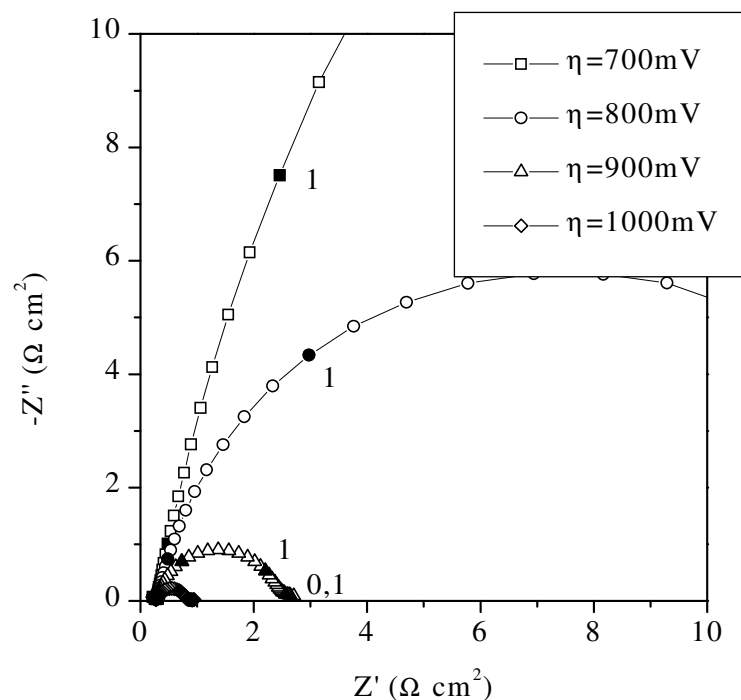


Figure 5.10. Impédance électrochimique pour un film de Pd de 50 μm d'épaisseur à différentes surtensions, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.4. Temps de polarisation

La durée de la polarisation avant de commencer les mesures d'impédance a une influence sur la forme des diagrammes (Figure 5.11) et donc sur la valeur des paramètres cinétiques. D'après les résultats d'impédance électroacoustique sur l'évolution de l'état de contrainte en fonction du taux d'insertion, il semblerait que lorsque le système est dans un état stationnaire, la contrainte se relaxerait complètement. Pour obtenir des résultats reproductibles, les mesures d'impédances doivent donc être effectuées à l'état stationnaire, c'est-à-dire après un temps suffisant pour obtenir une concentration uniforme de l'hydrogène dans le film.

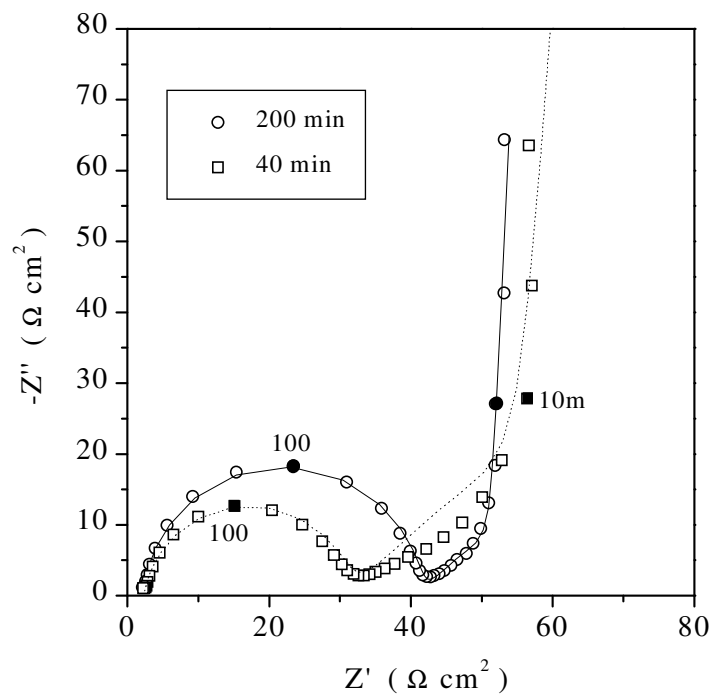


Figure 5.11. Impédance électrochimique pour différents temps de polarisation à $\eta = 150\text{mV}$ avant les mesures d'impédance, pour un film de Pd de $26\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur dans H_2SO_4 0,1 M, points – données expérimentales, ligne – approximation.

5.2.5. Analyse des paramètres cinétiques

La détermination de certains paramètres cinétiques caractérisant les processus impliquant l'hydrogène film peut être entreprise à partir du modèle classique proposé dans la littérature et rappelé au paragraphe 2.4.2. Toutes les valeurs numériques ont été obtenues par approximation non-linéaire par une méthode des moindres carrées de la partie réelle et imaginaire de l'impédance et sont définies à $\pm 5\%$ près.

Le modèle d'impédance utilisant Z_w défini par l'équation [2.53] ne peut expliquer le déphasage des courbes expérimentales à basses fréquences par rapport à l'axe imaginaire dans la représentation de Nyquist.

Pour expliquer ce déphasage, un modèle d'élément de phase constante (EPC) est introduit et l'équation [2.53] devient :

$$Z_{w,EPC} = \frac{\sigma'}{D_H \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} \right)^{\phi^w}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)^{\phi^w} \quad [5.1]$$

où ϕ^w est l'élément de phase constante de diffusion

Pour $\phi^w = 1$, l'équation classique de diffusion de Warburg donnée par l'équation est retrouvée.

Pour l'analyse des données pour les faibles épaisseurs de films (lorsque la partie diffusionnelle de l'impédance n'est pas visible sur les diagrammes d'impédance), nous proposons la simplification suivante :

Dans l'équation [2.53], quand le paramètre $\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l$ décroît, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de l ou ω , $\coth(x)/x = 1/x^2 + 1/3$ et $\hat{Z}_w$ se simplifie en :

$$\hat{Z}_w = \frac{\sigma' l}{D_H} \left(\frac{1}{\frac{j\omega l^2}{D_H}} + \frac{1}{3} \right) = \frac{\sigma' l}{3D_H} + \frac{\sigma'}{j\omega l} = R_w + \frac{1}{j\omega C_w} \quad [5.2]$$

Avec $R_w = \frac{\sigma' l}{3D_H}$ et $C_w = \frac{l}{\sigma'}$

En posant $R_T = R_{ab} + R_W$, pour les couches minces de Pd, l'impédance faradique peut être représentée par : R_{ct} en série avec une connexion en parallèle de C_p et R_T-C_W . Le circuit équivalent devient alors (Figure 5.CHAPITRE) :

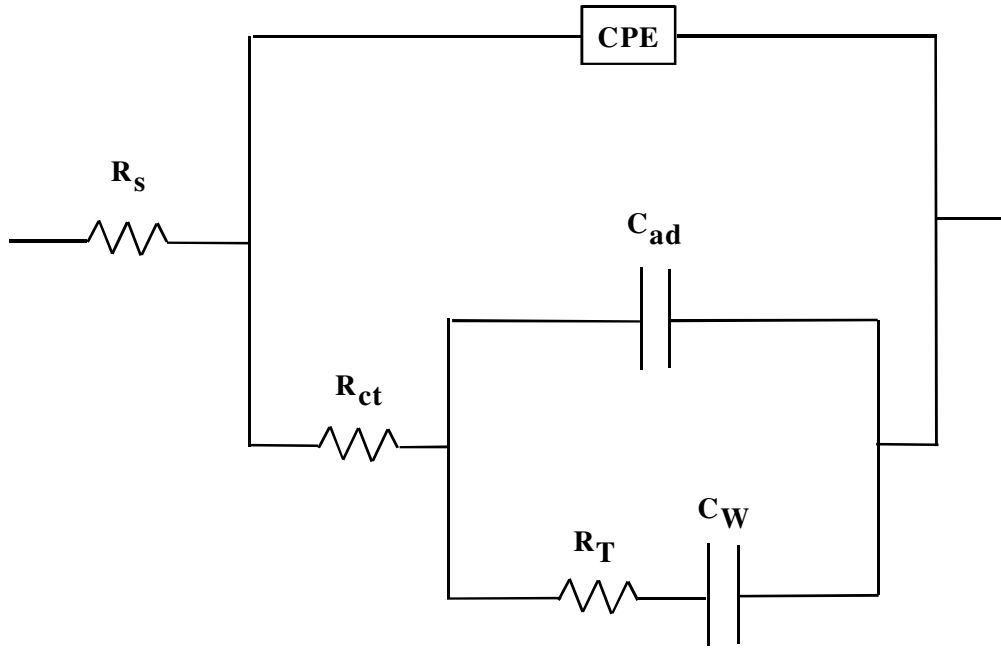


Figure 5.12. Circuit équivalent pour l'absorption et l'adsorption d'hydrogène sur des films minces de palladium.

Pour tenir compte du déphasage de la partie basse fréquence des courbes d'impédance, C_W , peut être remplacé par un élément de phase constante T_W . L'impédance diffusionnelle devient alors :

$$\hat{Z}_{W,EPC} = \frac{\sigma' l}{3D_H} + \frac{\sigma'}{D_H^{1-\varphi} l^{2\varphi-1} (j\omega)^\varphi} = R_W + \frac{1}{(j\omega)^\varphi T_W} \quad [5.3]$$

$$\text{avec } T_W = \frac{\sigma'}{D_H^{1-\varphi} l^{2\varphi-1}}.$$

5.2.5.1. Paramètres T et ϕ

Sur les électrodes solides, dans les régions faradique, une déformation de la boucle de transfert de charge est souvent observée dans la représentation dans le plan complexe (128). Ceci peut être dû à l'hétérogénéité de la surface, provoquant une distribution des différents sites d'adsorption.

Pour les analyses de dépôts et des feuilles minces, il est donc nécessaire de remplacer dans les modèles C_{dl} par un élément de phase constante T pour tenir compte de ce déphasage.

a) Pour les feuilles de 50 et 100 μm , une valeur d'environ $60 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ est obtenue dans la région de la double couche. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues par Pyun sur des feuilles de palladium dans 0,1 M NaOH (89).

Le fait de travailler dans un milieu contenant des poisons pouvant s'adsorber à la surface de l'électrode fait baisser considérablement la valeur de la capacité de la double couche.

La valeur de T , représentée Figure 5.13, passe par un maximum à environ 250 mV. Ce phénomène a déjà été observé par Conway *et al.* (163) dans la région d'adsorption d'hydrogène sur un monocristal de platine. Cette augmentation est peut-être liée aux changements à l'interface métal/solution provoqués par l'adsorption de l'hydrogène UPD.

b) Pour un dépôt de 30 μm d'épaisseur, une valeur relativement stable de T sur toute la gamme de potentiel d'environ $80 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ est obtenue, avec une augmentation jusqu'à $110 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ des valeurs pour les surtensions proches de zéro (Figure 5.15).

Les dépôts d'épaisseur plus faible présentent une valeur stable de T sur toute la gamme de surtensions étudiées, avec une diminution sensible pour les potentiels proches de zéro.

Parallèlement, la valeur de ϕ reste également très stable et proche de 1 pour tous les dépôts.

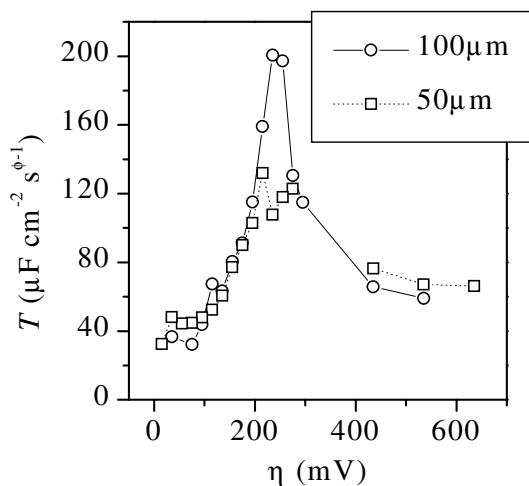


Figure 5.13. Evolution du paramètre T en fonction de la surtension pour deux épaisseurs de feuille de palladium dans H_2SO_4 0,1 M.

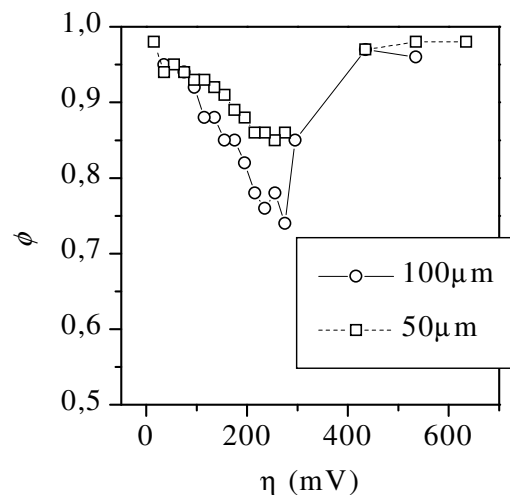


Figure 5.14. Évolution du paramètre ϕ , en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd dans H_2SO_4 0,1 M.

La valeur du paramètre ϕ d'élément de la phase constante, Eq.[2.62], représentée Figure 5.14, passe par un minimum environ aux mêmes potentiels que le maximum de T .

De la même façon, pour un dépôt de 5 monocouches de Pd, réalisé sur un monocristal Au(111), T garde une valeur stable d'environ $30 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ dans la région de la double-couche puis une valeur proche de $20 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ dans la région d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène (Figure 5.15). De même, ϕ reste proche de 1 sur toute la gamme de potentiels étudiés (Figure 5.16).

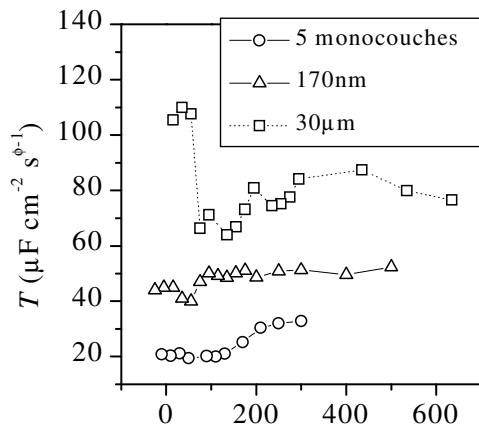


Figure 5.15. Evolution du paramètre T en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd électrodéposé; dans H_2SO_4 0,1 M.

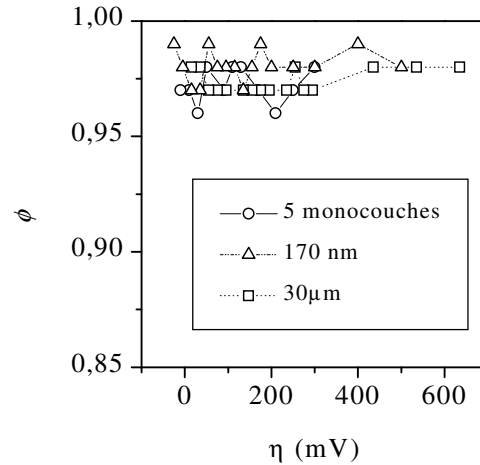


Figure 5.16. Évolution du paramètre ϕ en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd électrodéposé; dans H_2SO_4 0,1 M.

Les valeurs de T obtenues permettent de calculer la valeur moyenne de la capacitance moyenne de la double couche $\bar{C}_{dl}$ à l'aide de la formule (Eq [2.63]).

Dans la zone capacitive, où aucune réaction faradique n'a lieu (uniquement le chargement de la double couche), une valeur reproductible de C_{dl} est obtenue quelle que soit l'épaisseur du dépôt. De plus, la valeur de C_{dl} , obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique, croît quand l'épaisseur du film augmente. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.1.

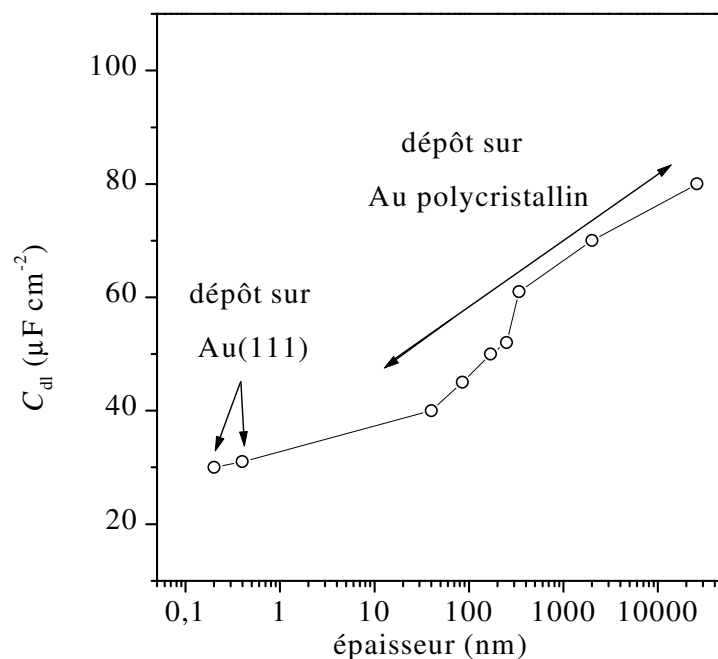


Figure 5.17. Évolution de C_{dl} en fonction de l'épaisseur de film de Pd électrodéposé à $\eta = 300$ mV, dans H_2SO_4 0,1 M.

Tableau 5.1. Valeur de C_{dl} pour différentes épaisseurs de dépôts de Pd électrodéposé sur Au mono et polycristallin mesurée à $\eta = 400$ mV dans H_2SO_4 0,1 M.

Nombre de monocouches de Pd électrodéposé	Bain d'électro-déposition	Substrat	Épaisseur	Valeur C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)
2 à 10	K_2PdCl_4	Au (111)	4 à 40 Å	30
70 à 5 000	$LiCl + PdCl_2$	Au polycristallin	15 nm à 1 μm	40-60
10 000	$LiCl + PdCl_2$	Au polycristallin	2 μm	70
150 000	$LiCl + PdCl_2$	Au polycristallin	30 μm	80

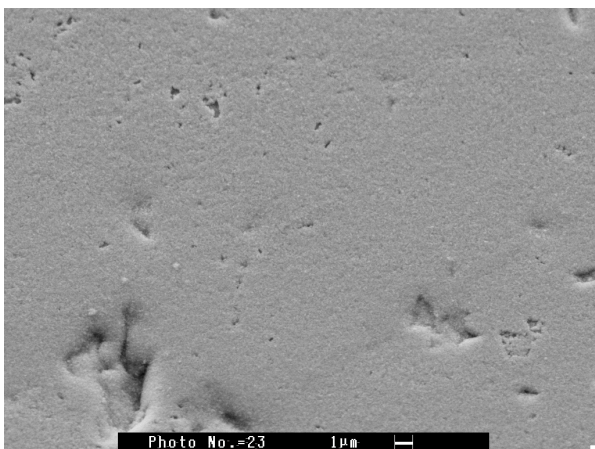


Figure 5.18. Film de palladium de 200 nm d'épaisseur électrodéposé à $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sur Au polycristallin.

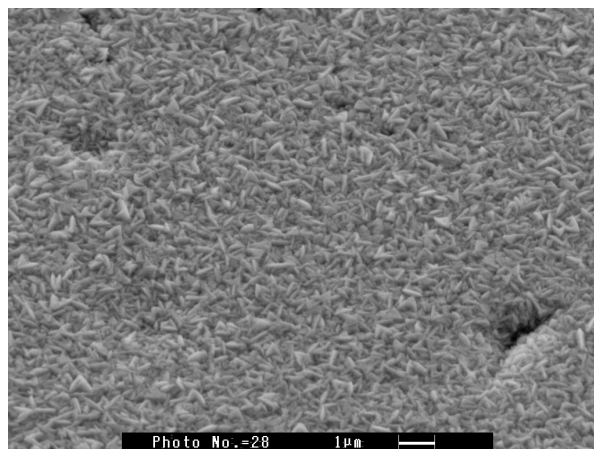


Figure 5.19. Dépôt de palladium de 800 nm d'épaisseur électrodéposé à $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sur Au polycristallin.

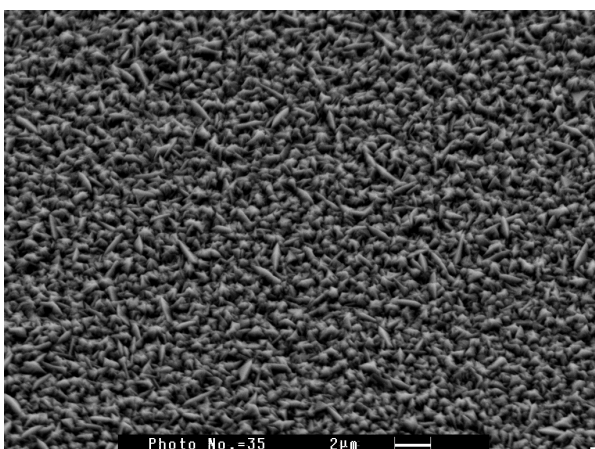


Figure 5.20. Dépôt de palladium de $3,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur électrodéposé à $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sur Au polycristallin.

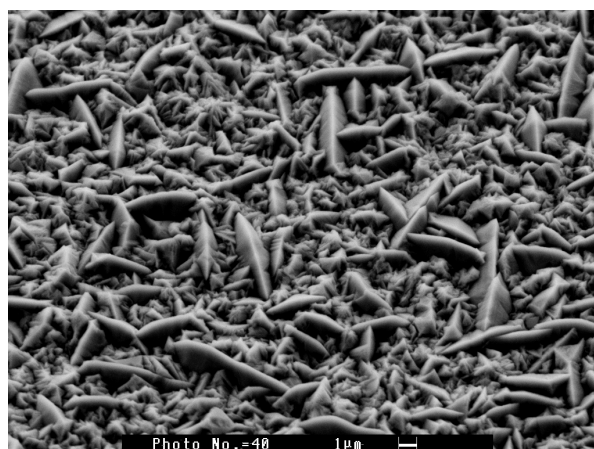


Figure 5.21. Dépôt de palladium de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur électrodéposé à $I = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sur Au polycristallin.

Une étude de la morphologie du dépôt en fonction de la quantité de palladium électrodéposé a été effectuée grâce au MEB (Figure 5.18 à Figure 5.21). Les photos montrent que les dépôts de palladium formés à courant constant ($1,5 \text{ mA cm}^{-2}$) sont homogènes sur toute la surface de

l'électrode. Le dépôt est constitué de petites cristallites dont la taille croît au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente.

Ceci est donc en accord avec l'augmentation de la valeur de C_{dl} , donc indirectement de la rugosité, avec l'épaisseur.

Une valeur de C_{dl} de $30 \mu F cm^{-2}$ pourra être prise comme valeur de référence d'un substrat de palladium de rugosité 1. Pour les valeurs de C_{dl} données dans le tableau 1, le facteur de rugosité du film de palladium augmente donc de 1 pour les films de quelques monocouches à 2.7 pour les films de $30 \mu m$. Pour les films d'épaisseur comprise entre 100 nm et $2 \mu m$, la rugosité obtenue par mesure de la charge d'hydrogène adsorbé est de 2,9. Cette valeur est donc cohérente avec celle obtenue par spectroscopie d'impédance.

5.2.5.2. Pseudocapacitance d'adsorption C_{ad}

Pour voir si l'utilisation de ce paramètre est justifiée statistiquement, le test F est utilisé. Les modalités d'utilisation de ce test ont été décrites au paragraphe 2.6. Le test F indique si l'ajout d'un paramètre supplémentaire dans un modèle donné est pertinent ou non d'un point de vue statistique.

Il a été trouvé que C_{ad} ne pouvait être déterminé pour des surtensions inférieures à 100 mV dans le cas des feuilles de palladium. Pour l'ensemble des analyses où ce paramètre pouvait être déterminé, la valeur de C_{ad} augmente lorsque la surtension diminue. Ce type de dépendance de la capacitance d'adsorption de l'hydrogène UPD par rapport au potentiel a déjà été montré par Lasia en supposant le comportement langmuirien de l'isotherme d'adsorption de l'hydrogène sur le Pd (124).

Les valeurs sont très proches dans le cas des deux feuilles, comme représenté Figure 5.22.

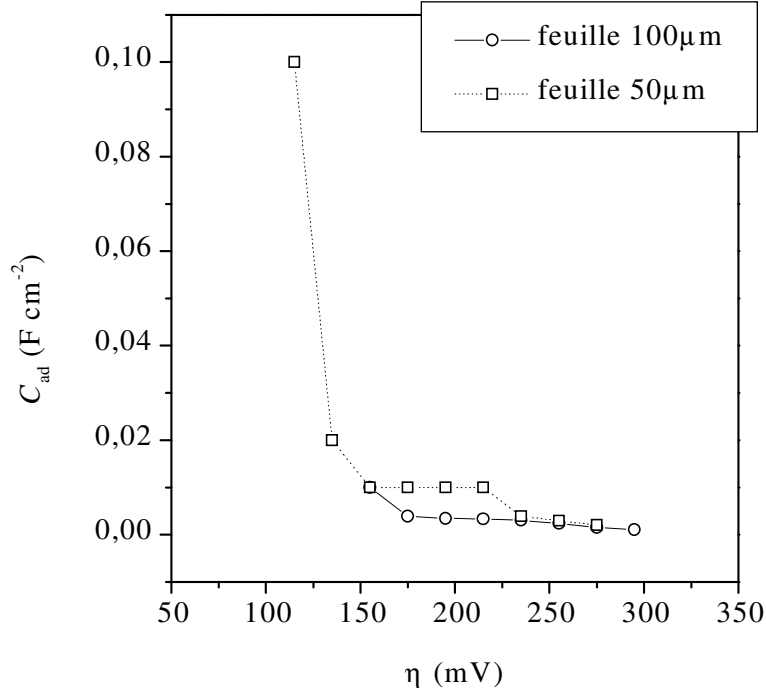


Figure 5.22. Evolution de C_{ad} en fonction de la surtension pour deux épaisseurs de membrane de palladium dans H_2SO_4 0,1 M.

Pour les épaisseurs faibles, les ordres de grandeurs des paramètres C_{ad} , D_H et σ' ne permettent pas la détermination simultanée de ces paramètres par la méthode d'approximation CNLS.

En effet, si $\sigma' = 1,3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $l = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et $D_H = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, alors : $R_W = 1,08 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-2}$.

Le modèle présenté Figure 5.12 se simplifie alors en $Z_f = R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_p + (j\omega)^\phi T_w}$,

qui est difficilement distinguable d'une capacité, donc D_H et σ' ne sont pas déterminables.

Afin de comparer les valeurs capacitives pour l'ensemble des épaisseurs, celle-ci sera calculé directement à partir des courbes expérimentales sur la partie verticale de l'impédance à basse fréquence à l'aide de la formule :

$$C_{BF} = -\frac{1}{\text{im}(Z) \times \omega} \quad [5.4]$$

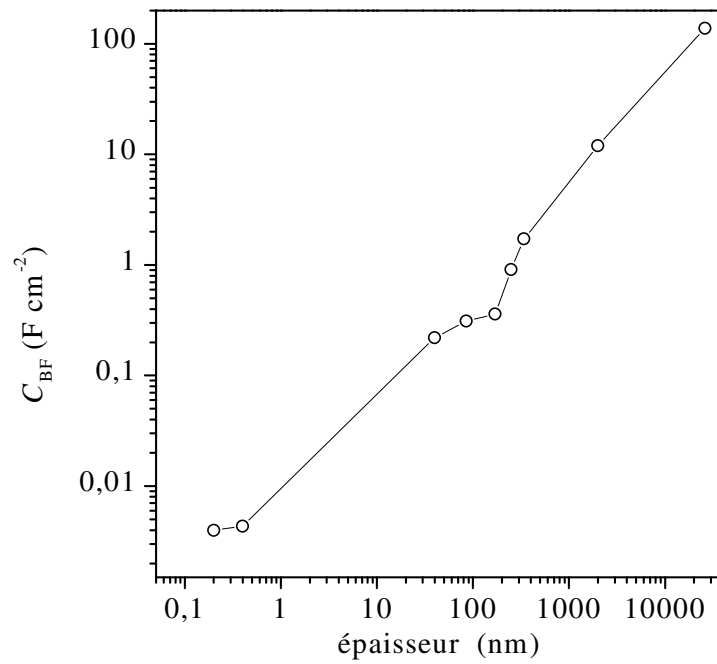


Figure 5.23. Évolution de C_{BF} en fonction de l'épaisseur du film de palladium.

En posant :

$$Z_f = R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{ad} + \frac{1}{R_T + \frac{1}{j\omega C_W}}} = R_{ct} + \frac{1 + j\omega R_T C_W}{j\omega(C_{ad} + C_W) - R_T C_{ad} C_W \omega^2} \quad [5.5]$$

Quand $\omega \rightarrow 0$, alors $C_{BF} = C_{ad} + C_W = C_{ad} + \frac{l}{\sigma}$.

C_{BF} augmente proportionnellement avec l'épaisseur (Figure 5.23).

5.2.5.3. Résistance de transfert de charge R_{ct}

Une évolution similaire (Figure 5.24) est observée pour toutes les analyses des épaisseurs supérieures à 1 μm . Une forte décroissance de la valeur de R_{ct} est constatée entre 300 et 200 mV, suivie d'une stabilisation pour les potentiels les plus cathodiques. Les valeurs obtenues pour les feuilles et les dépôts sont concordantes. En revanche, dans le cas des dépôts plus minces (en dessous d'un micromètre), après la décroissance entre 300 et 200 mV, une augmentation de la valeur de R_{ct} est observée entre 120 et 40 mV puis une diminution pour les potentiels inférieurs à 40 mV jusqu'au dégagement de l'hydrogène.

Cette tendance à l'augmentation de R_{ct} est d'autant plus marquée que l'épaisseur est faible. Entre les surtensions 100 et 40 mV, le volume de l'électrode augmente considérablement. Ceci est dû à l'augmentation de la solubilité du film en hydrogène aux potentiels de transition entre les phases α et β -PdH. Le maximum de R_{ct} correspond à une surtension où les deux phases coexistent et peut être lié au dégagement d'hydrogène.

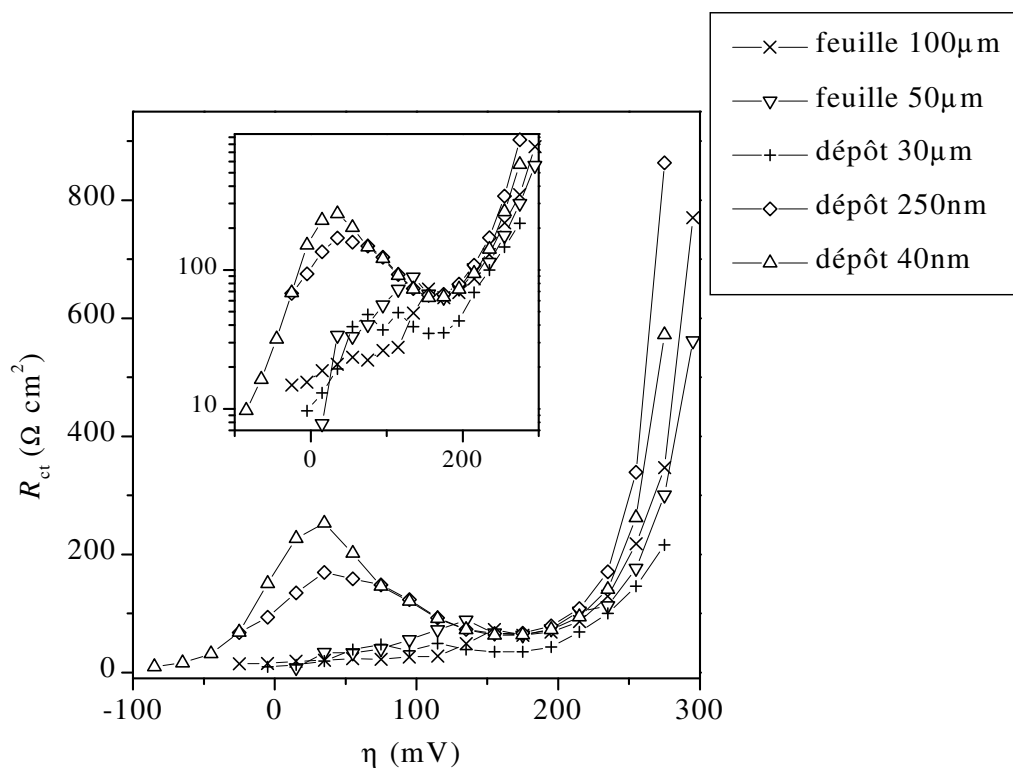


Figure 5.24. Évolution de R_{ct} en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd, dans H_2SO_4 0,1 M.

Dans le cas du dépôt de Pd sur le monocristal Au(111), la valeur de R_{ct} est d'une valeur supérieure à celle obtenue pour des épaisseurs plus importantes.

Baldauf et Kolb ont montré que pour des épaisseurs inférieures à 3 monocouches, le palladium ne peut pas absorber l'hydrogène (49). La résistance de transfert de charge montrée sur la Figure 5.25 est donc obtenue pour un système où l'adsorption est privilégiée par rapport à l'absorption.

La valeur de R_{ct} peut également augmenter par l'adsorption d'impuretés à la surface du palladium. Dans ce cas, deux critères de diagnostics peuvent être employés : l'évolution des

diagrammes d'impédance dans le plan complexe à l'état stationnaire et l'allure des voltampérogrammes cycliques à faible vitesse de balayage. Les pics caractéristiques de l'adsorption d'hydrogène doivent apparaître sur les voltampérogrammes avant et après l'étude spectroscopique.

Les conditions de propreté utilisées au cours de ce travail et testées grâce à ces deux méthodes permettent d'obtenir des mesures reproductibles et stables.

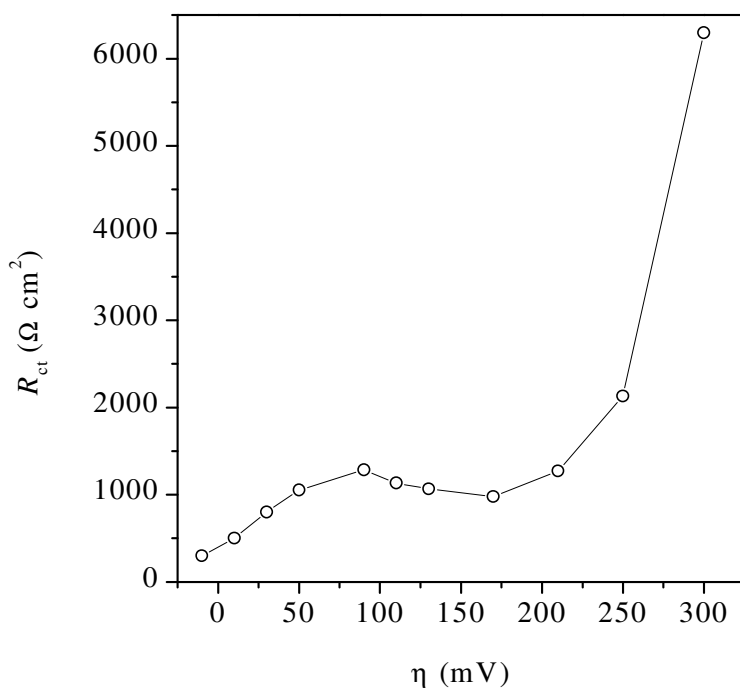


Figure 5.25. Évolution de R_{ct} en fonction de la surtension pour un dépôt de 5 monocouches de palladium sur Au(111) dans H_2SO_4 0,1 M.

L'évolution de la valeur de R_{ct} en fonction de l'épaisseur est représentée Figure 5.26. R_{ct} décroît quand l'épaisseur du film augmente. Cela est partiellement dû à l'augmentation de la rugosité puisque C_{dl} augmente d'un facteur 3, R_{ct} doit diminuer dans le même rapport. Cependant, la diminution de R_{ct} est bien plus grand quand l'épaisseur augmente.

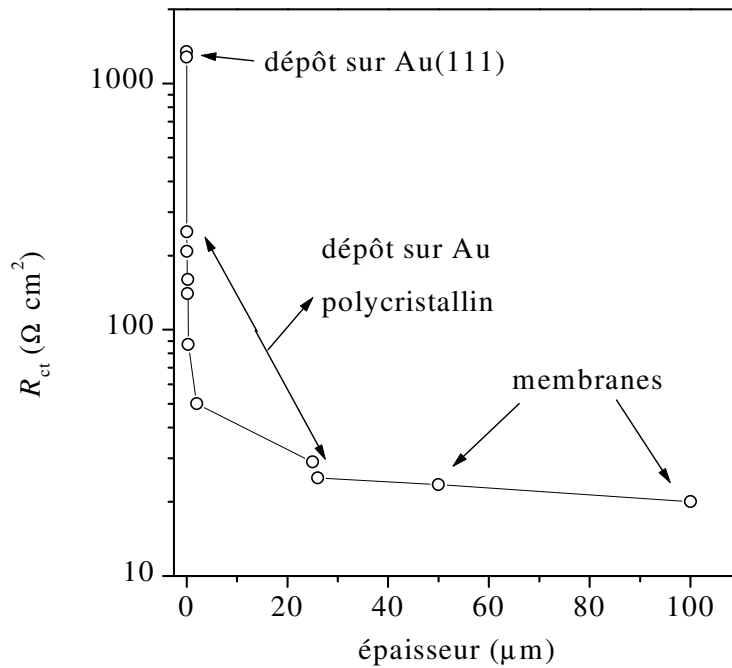


Figure 5.26. Évolution de R_{ct} en fonction de l'épaisseur du film de Pd à $\eta = 45$ mV, dans H_2SO_4 0,1 M.

5.2.5.4. *Résistance d'absorption R_{ab}*

Ce paramètre n'a pu être déterminé car il est systématiquement rejeté par le test F. Cela veut dire que sa valeur est beaucoup plus faible que celle de R_{ct} . Ceci est en accord avec les travaux de la plupart des auteurs qui considèrent que le passage de l'état adsorbé à l'état absorbé de l'hydrogène possède une cinétique très rapide et n'est donc pas l'étape limitante du mécanisme. Dans l'ensemble de ce travail, nous poserons : $R_{ab} = 0$.

5.2.5.5. *Résistance de recombinaison R_{ev}*

Par définition, ce paramètre ne peut être déterminé que dans la région OPD, où commence la réaction de dégagement d'hydrogène. Comme représenté dans la simulation de la Figure 2.9, ce paramètre provoque la formation d'un deuxième demi-cercle dans le plan complexe. Dans la région OPD, un changement de morphologie du diagramme d'impédance est observé (Figure 5.5). La valeur de Z_{im} tend vers 0 pour les basses fréquences, ce qui traduit un passage du courant continu attribué à la RDH. Il faut noter que dans cette région de potentiels, C_{ad} n'est pas important statistiquement et que D_H n'est pas déterminable.

La valeur de R_{ev} diminue au fur et à mesure que le potentiel devient plus négatif, ce qui signifie que la réaction de dégagement d'hydrogène est favorisée lorsque la surtension devient plus cathodique (Figure 5.27).

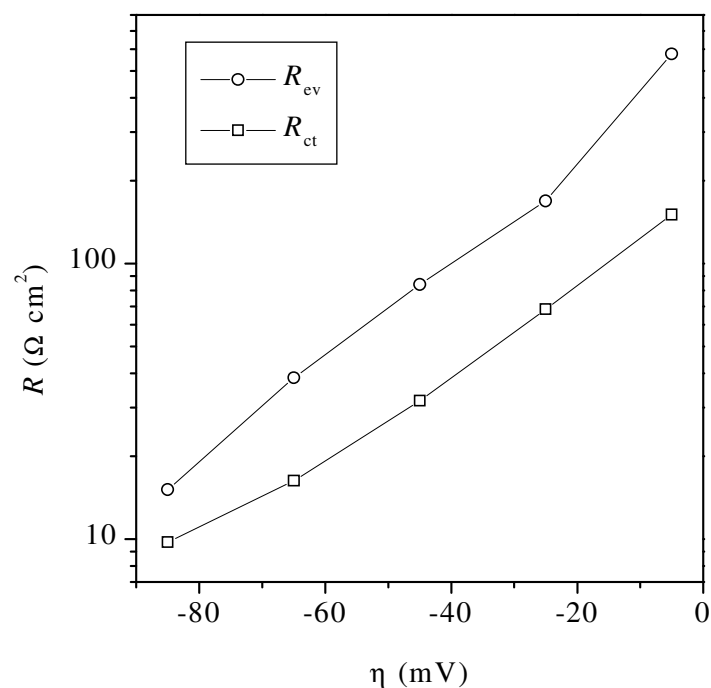


Figure 5.27. Evolution de R_{ev} et R_{ct} en fonction de la surtension pour un dépôt de Pd de 40 nm, dans H_2SO_4 0,1 M.

La forme des courbes en deux arcs de cercle est accessible uniquement pour des épaisseurs de palladium très faible (inférieur à 200 nm), comme montré précédemment Figure 5.5. Au-dessus de ces épaisseurs, $R_{ev} \ll R_{ct}$.

Le début de la RDH, se manifestant par deux boucles capacitives successives dans le plan de Nyquist, débute pour des potentiels plus positifs que ceux de l'ERH (Électrode Réversible à Hydrogène). Ceci peut s'expliquer en remarquant que dans la solution, près de l'électrode, il n'y a pas de H_2 dissous.

La loi de Nernst est donnée par

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad [5.6]$$

Quand la région de dégagement d'hydrogène n'est pas atteinte, la concentration d'hydrogène dissout dans la solution à la surface du métal tend vers zéro (et donc $p_{(H_2)} \rightarrow 0$) aux surtensions supérieures à 50 mV à une valeur de saturation, aux surtensions plus négatives. Par conséquent, ce potentiel n'est pas bien définie thermodynamiquement. Le dégagement d'hydrogène commence avant le potentiel d'équilibre ($p_{H_2} = 1$) et la valeur de p_{H_2} change avec le potentiel. Cette valeur est proportionnelle à la valeur de C_{H_2} dissout dans la solution et affecte donc les mesures. Il est donc possible d'étudier les paramètres cinétiques dans la région UPD et de l'HER séparément mais il est impossible de les comparer directement. Bien que la détermination des paramètres R_{ev} et R_{ct} soit possible, il est difficile de les interpréter cinétiquement. Dans la région de l'HER, $\theta_{tot} = \theta_{UPD} + \theta_{OPD}$ dans l'équation de l'absorption, mais la cinétique pour chaque θ est différente.

5.2.5.6. Coefficient de Warburg σ'

Le coefficient de Warburg dépend de constante d'équilibre $K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}}$ de la réaction d'absorption et de la cinétique d'adsorption de l'hydrogène.

Si la résistance à l'absorption d'hydrogène est faible, $R_{ab} = 0$ et la réaction [2.37] est à l'équilibre, l'expression de σ' est alors :

$$\sigma' = \frac{\sigma_1}{\sigma_x} \frac{1}{C_{ad} K_4} [\theta(K_4 - 1) + 1]^2 \quad [5.7]$$

Si de plus le taux de recouvrement θ est faible, alors:

$$\sigma' = \frac{\sigma_l}{\sigma_x} \frac{1}{C_{ad} K_4} \quad [5.8]$$

Pour l'ensemble des analyses, la valeur de σ' décroît lorsque les surtensions deviennent plus cathodiques.

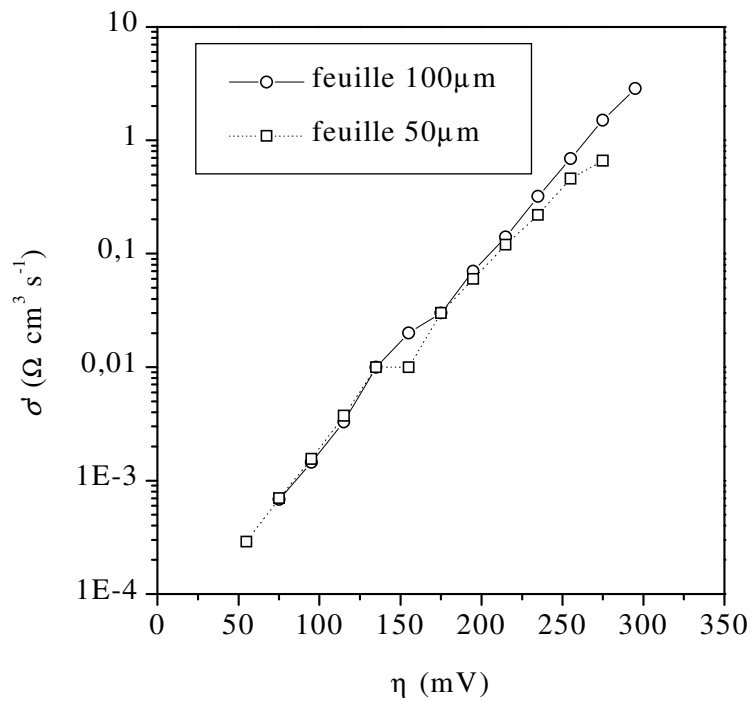


Figure 5.28. Evolution du paramètre σ' en fonction de la surtension pour deux épaisseurs de films de Pd dans H_2SO_4 0,1 M

5.2.5.7. Coefficient de diffusion D_H et ϕ^w

Pour des dépôts d'épaisseur inférieures à environ 10 μm , la courbe d'impédance dans le plan complexe ne présente plus de droite à 45° caractéristique de la diffusion semi-infinie linéaire. Il faut donc une épaisseur minimale de la feuille ou du dépôt pour obtenir une partie diffusionnelle de l'hydrogène dans le palladium visible sur les diagrammes d'impédance et pouvant donc être analysée par la technique de spectroscopie d'impédance.

Une lente diminution de la valeur de D_H entre les potentiels 300 et 50 mV est observée dans le cas des feuilles de palladium, comme montré Figure 5.24. De plus, entre 255 et 110 mV, une très bonne corrélation des valeurs du coefficient de diffusion pour les deux feuilles est observée. Le même type de décroissance des valeurs de D_H en fonction du potentiel a été observé par Pyun pour des feuilles de palladium dans NaOH. 0.1 M (43). Cette décroissance de la valeur du coefficient de diffusion, lorsque la concentration en hydrogène du film devient importante, est attribuée par Pyun et collaborateurs à la formation d'une fine couche de β -PdH sous les premières monocouches de palladium (45). Cette couche, ayant des propriétés différentes de celles du reste de l'électrode, freine la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

En faisant une moyenne sur l'ensemble des potentiels, une valeur de $(3,40 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la feuille de 100 μm , $(2,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour celle de 50 μm et $(2,95 \pm 1,1) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour un dépôt de 30 μm sont trouvées.

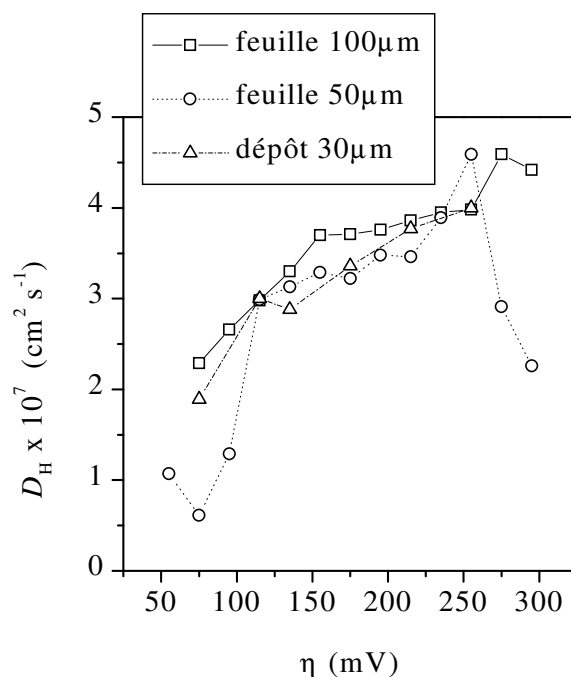


Figure 5.29. Évolution de D_H en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd, H_2SO_4 0,1 M.

Ces valeurs sont comparables avec celles données par Lim et Pyun : $3.49 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (78), Yang et Pyun : $5.57 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (43) ou Bucur : $3.07 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (160).

ϕ^w varie de 0.80 à 0.98 sur toute la gamme de surtensions. Lorsque ce paramètre est rejeté par le test F, il est fixé à 1 dans le programme d'approximation.

Ce paramètre reste pertinent pour la majorité des surtensions et il est donc préférable d'utiliser l'équation [5.1] plutôt que l'équation [2.53] pour définir l'impédance diffusionnelle. Il faut toutefois noter que la signification physique de ϕ^w reste à ce jour indéterminée.

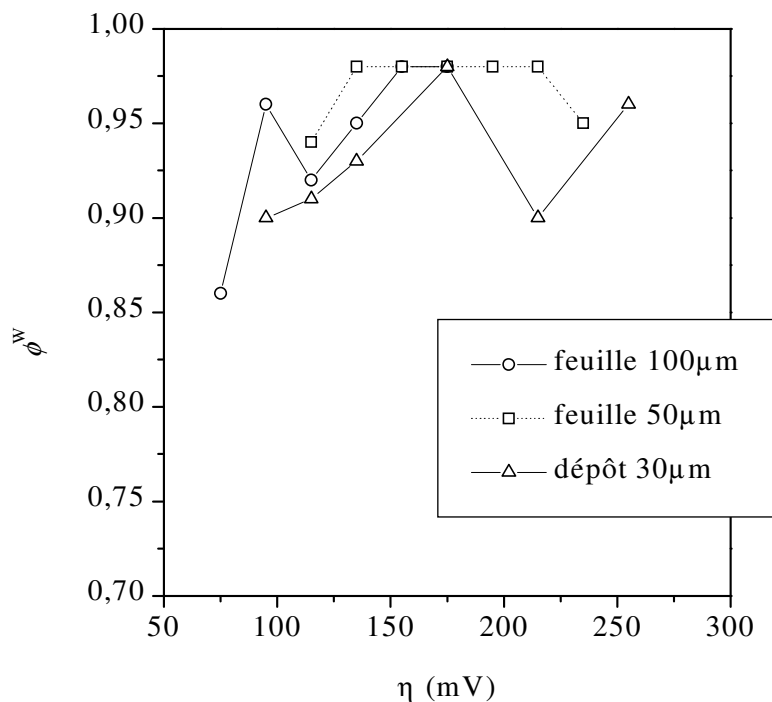


Figure 5.30. Evolution du paramètre ϕ^W en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de membrane de Pd dans H_2SO_4 0,1 M.

Dans le cas d'un dépôt de 30 μm , une première série d'impédance en fonction de la surtension a montré une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion avec la diminution de la surtension.

Pour ces courbes, le temps de polarisation n'était pas suffisant pour saturer le film en hydrogène pour chaque surtension. Les mesures effectuées n'étaient pas à l'état stationnaire et il a été possible de montrer qu'à une surtension donnée, une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion est obtenue pour des temps croissants de polarisation de l'électrode, comme représenté sur la Figure 5.31.

La détermination rigoureuse des paramètres cinétiques doit donc être effectuée à l'état stationnaire. Il faut donc s'assurer avant chaque mesure que le courant attribuable à

l'insertion de l'hydrogène dans le film est nul. Le temps nécessaire à l'insertion complète de l'hydrogène dans le palladium augmente avec l'épaisseur du film et peut atteindre plusieurs heures pour des dépôts de l'ordre de la dizaine de micromètres d'épaisseur.

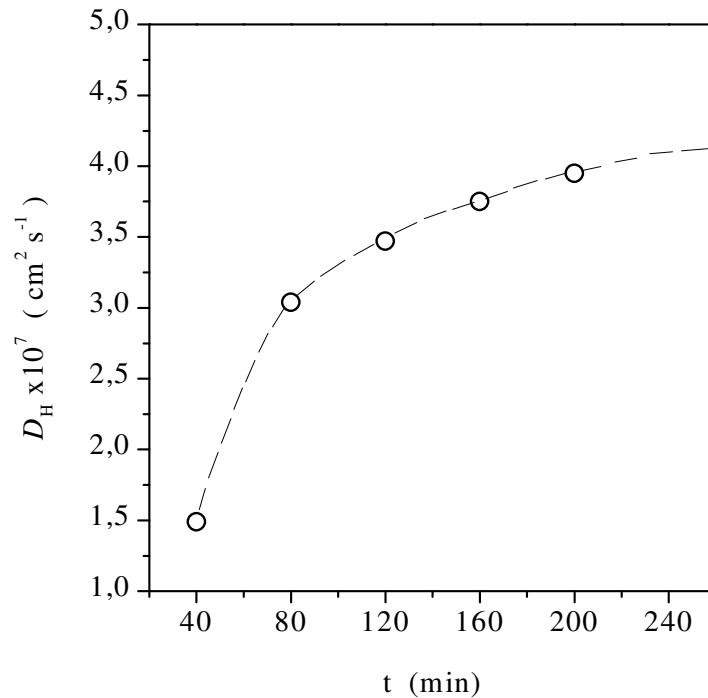


Figure 5.31. Evolution de la valeur de D_H en fonction du temps de polarisation à $\eta = 200 \text{ mV}$, dans H_2SO_4 0,1 M, pour un dépôt de $26 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

5.2.6. *Modèle proposé*

Le modèle classique d'impédance présenté au paragraphe 2.4.2 basé sur les équations de Volmer-Heyvorsky-Tafel et absorption peut expliquer les phénomènes d'impédance pour les films d'épaisseur supérieurs à $10 \text{ }\mu\text{m}$. Les films de plus de $10 \text{ }\mu\text{m}$ obtenus par électrodéposition et les membranes utilisées après recuit présentent un comportement similaire en spectroscopie d'impédance. En revanche, pour les épaisseurs inférieures à $10 \text{ }\mu\text{m}$

μm , ce modèle ne peut expliquer les résultats expérimentaux notamment la variation de la valeur de la résistance de transfert de charge en fonction de l'épaisseur. R_{ct} traduisant un phénomène de surface à l'interface métal/solution, son augmentation en fonction de l'épaisseur implique un processus ayant lieu au sein du matériau. Ce comportement pourrait être attribué à un piégeage de l'hydrogène dans une épaisseur faible juste sous la surface du palladium en contact avec l'électrolyte. Ce modèle de piégeage a été abondamment décrit dans la littérature. Cependant, la plupart des auteurs travaillant sur des membranes de plusieurs microns d'épaisseur, cet effet n'est pas détectable et est considéré comme négligeable dans leurs travaux.

Le modèle proposé est basé sur le principe du piégeage réversible de l'hydrogène dans des sites proches de la surface du Pd (Figure 5.32).

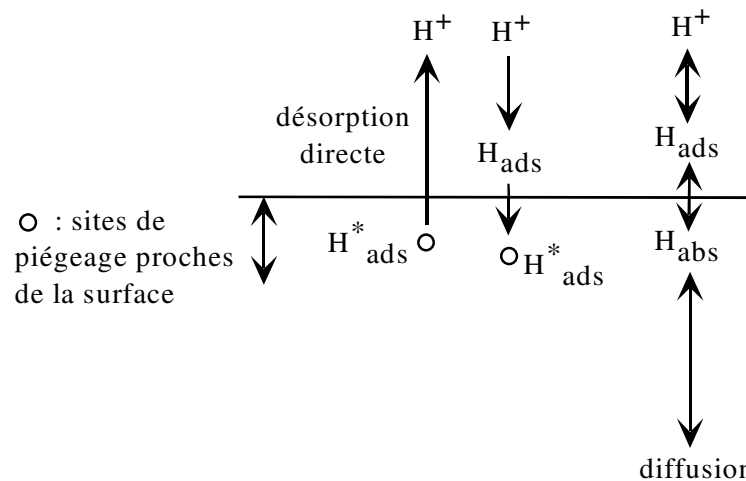


Figure 5.32. Modèle proposé pour l'adsorption et l'absorption d'hydrogène dans le film de palladium.

D'une façon générale, l'interaction de l'hydrogène avec les métaux est décrite à l'aide de trois réactions chimiques et électrochimiques (Eq. [2.34] à [2.37]).

Le modèle proposé ici ajoute deux hypothèses :

-diffusion avec piégeage dans une sous-couche, où l'hydrogène atomique diffusant peut être piégé dans des sites sous la forme de H_{ads}^* .



-Ces atomes piégés peuvent être directement désorbés par la réaction (0.16) (vitesse v_5) :



qui peut être considérée comme la réaction inverse de l'absorption directe proposée par Bagotskaya et Frumkin.

Les différentes vitesses peuvent s'écrire :

$$v_1 = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta \quad [5.11]$$

$$v_2 = k_2\theta^2 - k_{-2}(1-\theta)^2 \quad [5.12]$$

$$v_3 = k_3\theta - k_{-3}(1-\theta) \quad [5.13]$$

Dans le but de simplifier les calculs, la vitesse v_4 sera donnée par l'Eq [5.13] plutôt que par l'Eq [2.38] :

$$v_4 = k_4\theta - k_{-4}C(0) \quad [5.14]$$

$$v_5 = k_5C_{H^*} \quad [5.15]$$

où $C_{H^*} = \int_0^l C_t(x)dx$, est la quantité totale d'atomes d'hydrogène piégés, θ est le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par H_{ads} , $C(x)$ est la concentration d' H_{abs} libres et $C_t(x)$ est la concentration d' H_{abs} piégés.

Le courant faradique est alors égal à :

$$I_f = -F(\nu_1 + \nu_3 - \nu_5) \quad [5.16]$$

$$I_f = -F(k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + k_3\theta - k_{-3}(1-\theta) - k_5C_{H^*}) \quad [5.17]$$

De la même manière, le changement de recouvrement de la surface est gouverné par :

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = (\nu_1 - \nu_3 - 2\nu_2) - J_H(0) - k_5C_{H^*} \quad [5.18]$$

où $J_H(0) = \nu_4 - \nu_5$

Ainsi :

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = k_1 + 2k_{-2} + k_{-3} + \theta(-k_1 - k_{-1} - 4k_{-2} - k_3 - k_{-3} - k_4) + \theta^2(-2k_2 + 2k_{-2}) + k_{-4}C(0) \quad [5.19]$$

Le processus de diffusion est supposé suivre le processus usuel de piégeage décrit dans la littérature :

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_t(x)}{\partial t} \quad [5.20]$$

où le processus de piégeage/dépiégeage est donné par :

$$H + \langle \rangle \xrightleftharpoons[k_d]{k_t} \langle H \rangle \quad [5.21]$$

où $\langle \rangle$ représente un site de piégeage libre. L'équation cinétique de piégeage/dépiégeage est :

$$\frac{dC_t}{dt} = k_t C(N(x) - C_t) - k_d C_t \quad [5.22]$$

où $N(x) = N_0 \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)$ est la densité de sites ($x = 0$ représente la surface de l'électrode).

Ce modèle est en premier lieu analysé à l'état stationnaire puis en impédance pour une électrode d'épaisseur l .

Les conditions aux limites imposent :

$$\text{-à } x = 0 \quad J_H(0) = F(\nu_1 - \nu_3 - 2\nu_2 - k_5 C_{H^*})$$

$$\text{-à } x = l \quad J_H(l) = 0$$

A l'état stationnaire : $\frac{d}{dt} \equiv 0$, alors :

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = (\nu_1 - \nu_3 - 2\nu_2) - J_H(0) - k_5 C_{H^*} \approx 0 \quad [5.23]$$

De plus, $J_H(0) = \nu_1 - \nu_3 - 2\nu_2 - k_5 C_{H^*}$

et :

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial J_H(x)}{\partial t} \equiv 0$$

Ainsi, $\frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} \equiv 0$

dont la solution est : $C(x) = -J_H(0) \frac{x}{D_H} + C(0)$

En outre, $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_H}{\partial x} \equiv 0$ conduit à : $J_H(x) = \text{const.}$

D'où, $J_H(x) = J_H(0) = J_H(l) = 0$ parce que l'électrode bloquante impose $J_H(l) = 0$. Par conséquent à l'état stationnaire, le flux des atomes d'hydrogène diffusant est zéro ($J_H(x) = 0$) et leur concentration est constante à travers l'électrode ($C(x) = C(0)$).

Concernant les atomes d'hydrogène piégées:

$$\frac{dC_t}{dt} = k_t C (N(x) - C_t) - k_d C_t \equiv 0 \quad [5.24]$$

donc $C_t(x) = \frac{k_t C N(x)}{k_d + k_t C}$

et leur quantité totale dans l'électrode est égale à :

$$C_{H^*}(l) = \frac{k_t C(0)}{k_d + k_t C(0)} \int_0^l N(x) dx \quad [5.25]$$

$$C_{H^*} = \frac{x_0 N_0 k_t C(0)}{k_d + k_t C(0)} \left(1 - \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \right) \quad [5.26]$$

Désormais, la valeur à l'état stationnaire de taux de recouvrement de H_{ads} , θ , la concentration des espèces H diffusant à la surface de l'électrode, $C(0)$, sont calculées en supposant l'hypothèse que la désorption de Tafel est négligeable ($k_2 = k_{-2} = 0$).

Par conséquent, de l'équation ($J_H(0) = \nu_1 - \nu_3 - 2\nu_2 - k_5 C_{H^*} = 0$)

$$k_1(1 - \theta) - k_{-1}\theta - (k_3\theta - k_{-3}(1 - \theta)) - k_5 C_{H^*} = 0 \quad [5.27]$$

donc :

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-3} - k_5 C_{H^*}}{k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}} \quad [5.28]$$

De plus, de l'équation ($J_H(0) = k_4\theta - k_{-4}C(0) - k_5 C_{H^*} = 0$)

$$k_4 \frac{k_1 + k_{-3} - k_5 C_{H^*}}{k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}} - k_{-4}C(0) - k_5 C_{H^*} = 0 \quad [5.29]$$

$$k_1 + k_{-3} - \frac{k_{-4}}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) C(0) - k_5 \left(\frac{1}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) + 1 \right) C_{H^*} = 0 \quad [5.30]$$

$$k_1 + k_{-3} - k_5 \left(\frac{1}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) + 1 \right) \frac{x_0 N_0 k_t C(0)}{k_d + k_t C(0)} \left(1 - \exp \left(-\frac{l}{x_0} \right) \right) - \frac{k_{-4}}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) C(0) \quad [5.31]$$

$$\begin{aligned} & (k_1 + k_{-3}) (k_d + k_t C(0)) - k_5 \left(\frac{1}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) + 1 \right) x_0 N_0 k_t C(0) \left(1 - \exp \left(-\frac{l}{x_0} \right) \right) \\ & - \frac{k_{-4}}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) (k_d + k_t C(0)) C(0) = 0 \end{aligned} \quad [5.32]$$

$C(0)$ est alors la solution d'une équation du second degré en $C(0)$:

$$aC^2(0) + bC(0) + c = 0$$

où :

$$\begin{aligned} a &= \left(-\frac{k_{-4}}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) k_t \right) \\ b &= \left(k_t (k_1 + k_{-3}) - k_5 \left(\frac{1}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) + 1 \right) x_0 N_0 k_t \left(1 - \exp \left(-\frac{l}{x_0} \right) \right) - \frac{k_{-4}}{k_4} (k_1 + k_{-1} + k_3 + k_{-3}) k_d \right) \\ c &= (k_1 + k_{-3}) k_d \end{aligned} \quad [5.33]$$

Par conséquent
$$C(0) = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Cas particulier : adsorption UPD d'hydrogène ($v_2 = v_3 = 0$)

$$\Rightarrow J_H(0) = I_f = 0$$

Analyse en petits signaux.

La linéarisation des équations décrivant le changement de θ , C et E conduit à :

$$j\omega\Gamma_{\max}\Delta\theta = K\Delta E - K_0\Delta\theta + k_{-4}\Delta C(0) \quad [5.34]$$

où :

$$K_0 = -(-k_1 - k_{-1} - 4k_{-2} - k_3 - k_{-3} - k_4 - 4k_2\theta + 4k_{-2}\theta) \quad [5.35]$$

$$K = b_1k_1 + 2b_{-2}k_{-2} + b_{-3}k_{-3} + \theta(-b_1k_1 - b_{-1}k_{-1} - 4b_{-2}k_{-2} - b_3k_3 - b_{-3}k_{-3} - b_4k_4) \\ + \theta^2(-2b_2k_2 + 2b_{-2}k_{-2}) + b_{-4}k_{-4}C(0) \quad [5.36]$$

d'où

$$\Delta\theta = \frac{K\Delta E + k_{-4}\Delta C(0)}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \quad [5.37]$$

De la même façon,

$$\Delta I_f = R_{ct}^{-1}\Delta E + FK_I\Delta\theta + Fk_5\Delta C_{H^*} \quad [5.38]$$

où :

$$K_I = k_1 + k_{-1} - k_3 - k_{-3} \\ R_{ct}^{-1} = -F(b_1k_1(1-\theta) - b_{-1}k_{-1}\theta + b_3k_3\theta - b_{-3}k_{-3}(1-\theta) - b_5k_5C_{H^*}) \quad [5.39]$$

par conséquent, R_{ct} dépend de l'épaisseur de l'électrode à travers $C_{H^*}(l)$. Quand $l = 0$, $C_{H^*} = 0$, et $R_{ct} = R_{t0}$, qui est la résistance de transfert de charge usuelle relative à la surface de l'électrode. Quand l tend vers l'infini, C_{H^*} tend vers $C_{H^*\infty} = \frac{x_0 N_0 k_t C(0)}{k_d + k_t C(0)}$, et donc R_{ct} tend vers

$R_{t\infty}$ qui est plus petit que R_{t0} .

D'un autre côté :

$$\frac{d\Delta C_t}{dt} = -(k_d + k_t C)\Delta C_t + k_t(N(x) - C_t)\Delta C \quad [5.40]$$

donc :

$$j\omega\Delta C_t = -(k_d + k_t C)\Delta C_t + \frac{k_d C_t}{C}\Delta C \quad [5.41]$$

par conséquent

$$\Delta C_t = \frac{k_d \frac{C_t}{C} \Delta C}{j\omega + k_d + k_t C} \quad [5.42]$$

L'équation de diffusion avec piégeage en petits signaux est :

$$\frac{\partial \Delta C(x)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 \Delta C(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial \Delta C_t(x)}{\partial t} \quad [5.43]$$

qui a une solution de la forme :

$$\Delta C(x, t) = \Delta C(x) \exp(j\omega t)$$

$$j\omega\Delta C(x) = D_H \frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2} - j\omega\Delta C_t(x) \quad [5.44]$$

$$D_H \frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2} = j\omega\Delta C(x) + j\omega \frac{k_d \frac{C_t}{C} \Delta C(x)}{j\omega + k_d + k_t C} \quad [5.45]$$

$$\frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2} = b^2 \Delta C(x) \quad [5.46]$$

où
$$b^2 = \frac{j\omega}{D_H} \left(1 + \frac{k_d \frac{C_t}{C}}{j\omega + k_d + k_t C} \right)$$

donc :

$$b^2 = \frac{j\omega}{D_H} \left(1 + N(x) \frac{k_d k_t}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \right) \quad [5.47]$$

Quoi qu'il en soit, en première approximation :

$$N(x) \frac{k_d k_t}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \approx N(l) \frac{k_d k_t}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)}$$

on prendra :

$$b^2 \approx \frac{j\omega}{D_H} \left(1 + N(l) \frac{k_d k_t}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \right)$$

D_H étant le coefficient de diffusion observé pour $l \rightarrow \infty$. On voit donc que dans la zone de piégeage ($l \approx x_0$), le coefficient de diffusion apparent :

$$\frac{D_H}{\left(1 + N(l) \frac{k_d k_t}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \right)} \text{ est fortement réduit.}$$

L'équation de diffusion avec piégeage se réduit à la forme usuelle de l'équation de diffusion dont la solution générale est :

$$\Delta C(x) = A \exp bx + B \exp(-bx)$$

et

$$\frac{d\Delta C(x)}{dx} = b(A \exp bx - B \exp(-bx))$$

Les constantes d'intégration, A and B, sont déterminées à l'aide des conditions aux limites :

$$\text{- à } x = l \quad \Delta J_H(l) = -\frac{l \Delta C(l)}{dx} = 0$$

$$\text{alors } b(A \exp bl - B \exp(-bl)) = 0$$

$$\text{ce qui conduit à : } A = B \exp(-2bl)$$

$$\text{alors } \Delta C(x) = ([B \exp(-2bl)] \exp bx + B \exp(-bx))$$

$$\text{donc } \Delta C(x) = 2B \exp(-bl) \cosh b(x-l)$$

$$\text{et } \Delta C(0) = 2B \exp(-bl) \cosh bl$$

- à $x = 0$

$$\Delta J_H(0) = k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - k_5 \Delta C_{H^*} - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E \quad [5.48]$$

Comme :

$$\Delta J_H(0) = -D_H \frac{d\Delta C(0)}{dx} = -b D_H (A - B) \quad [5.49]$$

alors

$$A = B - \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - k_5 \Delta C_{H^*} - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{b D_H} \quad [5.50]$$

et comme : $A = B \exp(-2bl)$

$$B = \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - k_5 \Delta C_{H^*} - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{b D_H (1 - \exp(-2bl))} \quad [5.51]$$

où :

$$\Delta C_i(x) = \frac{k_d \frac{C_i(x)}{C} \Delta C(x)}{j\omega + k_d + k_i C} \quad [5.52]$$

et $\Delta C_{H^*} = \int_0^l \Delta C_i(x) dx$

d'où :

$$\Delta C_{H^*} = \int_0^l \frac{k_d \frac{C_i(x)}{C} \Delta C(x)}{j\omega + k_d + k_i C} dx$$

Comme

$$\int_0^l C_i(x) \Delta C(x) dx = \frac{k_i C N_0}{k_d + k_i C} \int_0^l \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) \{2B \exp(-bl) \cosh b(x-l)\} dx \quad [5.53]$$

$$\int_0^l C_i(x) \Delta C(x) dx = \frac{k_i C N_0}{k_d + k_i C} \frac{2BH(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2}\right)} \quad [5.54]$$

où
$$H(x) = \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) [1 + bx_0 \sinh bl - \cosh bl]$$

Par conséquent,

$$\Delta C_{H^*} = \frac{k_d k_t N_0}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \frac{2BH(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2}\right)} \quad [5.55]$$

et

$$B = \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - k_5 \Delta C_{H^*} - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} \quad [5.56]$$

avec :

$$B = \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} - \frac{k_5}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} \frac{k_d k_t N_0}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \frac{2BH(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2}\right)} \quad [5.57]$$

donc

$$B(1 + T(\omega, l)) = \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{bD(1 - \exp(-2bl))} \quad [5.58]$$

où

$$T(\omega, l) = \frac{k_5}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} \frac{k_d k_t N_0}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \frac{2H(x) \exp(-bd)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2}\right)} \quad [5.59]$$

d'où

$$B = \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{bD_H (1 - \exp(-2bl))(1 + T(\omega, l))} \quad [5.60]$$

Comme $\Delta C(0) = 2B \exp(-bl) \cosh bl$

$$\Delta C(0) = 2 \frac{k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{bD(1 - \exp(-2bl))(1 + T(\omega, l))} \exp(-bl) \cosh bl \quad [5.61]$$

que l'on peut écrire :

$$\Delta C(0) = (k_4 \Delta \theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E) \frac{\coth bl}{bD(1 + T(\omega, l))} \quad [5.62]$$

parce que
$$\frac{\exp(-bl) \cosh bl}{(1 - \exp(-2bl))} = \frac{1}{2} \coth bl$$

Par conséquent

$$\Delta C(0) = \frac{k_4 \Delta \theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{1 + k_{-4} Q} Q \quad [5.63]$$

où
$$Q = \frac{\coth bl}{bD_H(1 + T(\omega, l))}$$

Or :

$$\Delta \theta = \frac{K \Delta E}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} + \frac{k_{-4}}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \left(\frac{k_4 \Delta \theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{1 + k_{-4} Q} Q \right) \quad [5.64]$$

$$\Delta \theta = \frac{\Delta E}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right) + \Delta \theta \left(\frac{k_{-4}}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \frac{k_4 Q}{1 + k_{-4} Q} \right) \quad [5.65]$$

par conséquent :

$$\Delta\theta = \Delta E \frac{\frac{1}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right)}{1 - \left(\frac{k_{-4}}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \frac{k_4 Q}{1 + k_{-4} Q} \right)} \quad [5.66]$$

D'un autre côté

$$\Delta I_f = R_{ct}^{-1} \Delta E + F K_I \Delta\theta + F k_5 \Delta C_{H^*} \quad [5.67]$$

comme

$$\Delta C_{H^*} = W (k_4 \Delta\theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E) \quad [5.68]$$

où

$$W = \frac{k_d k_t N_0}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \frac{2H(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2} \right)} \frac{1}{b D_H (1 - \exp(-2bl))(1 + T(\omega, l))} \quad [5.69]$$

$$\Delta C_{H^*} = W \left(k_4 \Delta\theta - k_{-4} \frac{k_4 \Delta\theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{1 + k_{-4} Q} Q - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E \right) \quad [5.70]$$

$$\Delta C_{H^*} = W \left(\left(1 - \frac{k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q} \right) k_4 \Delta\theta + b_5 k_5 C_{H^*} \left(\frac{k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q} - 1 \right) \Delta E \right) \quad [5.71]$$

$$\Delta C_{H^*} = \frac{W}{1 + k_{-4} Q} (k_4 \Delta\theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E) \quad [5.72]$$

Par conséquent,

$$\Delta I_f = R_{ct}^{-1} \Delta E + F K_I \Delta\theta + F k_5 W (k_4 \Delta\theta - k_{-4} \Delta C(0) - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E) \quad [5.73]$$

$$\Delta I_f = (R_{ct}^{-1} - F b_5 k_5^2 W C_{H^*}) \Delta E + F (K_I + k_5 k_4 W) \Delta\theta - F k_5 W k_{-4} \Delta C(0) \quad [5.74]$$

$$\Delta I_f = \left(R_{ct}^{-1} - F b_5 k_5^2 W C_{H^*} \right) \Delta E + F \left(K_l + k_5 k_4 W \right) \Delta \theta - F k_5 W k_{-4} \frac{k_4 \Delta \theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E}{1 + k_{-4} Q} Q \quad [5.75]$$

$$\Delta I_f = \left(R_{ct}^{-1} - F b_5 k_5^2 W C_{H^*} + F \frac{b_5 k_5^2 k_{-4} W C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right) \Delta E + F \left(K_l + k_5 k_4 W - k_5 k_{-4} W \frac{k_4}{1 + k_{-4} Q} Q \right) \Delta \theta \quad [5.76]$$

$$\Delta I_f = \left(R_{ct}^{-1} - \frac{F b_5 k_5^2 W C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} \right) \Delta E + F \left(K_l + \frac{k_5 k_4 W}{1 + k_{-4} Q} \right) \Delta \theta \quad [5.77]$$

$$\Delta I_f = \left(R_{ct}^{-1} - \frac{F b_5 k_5^2 W C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} + F \left(K_l + \frac{k_5 k_4 W}{1 + k_{-4} Q} \right) \frac{\frac{1}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right)}{1 - \left(\frac{k_{-4}}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \frac{k_4 Q}{1 + k_{-4} Q} \right)} \right) \Delta E \quad [5.78]$$

L'admittance électrochimique est égale à :

$$Y_f = \frac{\Delta I_f}{\Delta E}$$

alors

$$Y_f = R_{ct}^{-1} - \frac{F b_5 k_5^2 W C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} + F \left(K_l + \frac{k_5 k_4 W}{1 + k_{-4} Q} \right) \frac{\left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right)}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0 - \frac{k_4 k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q}} \quad [5.79]$$

où

$$T(\omega, l) = \frac{k_5}{b D_H (1 - \exp(-2bl))} \frac{k_d k_t N_0}{(j\omega + k_d + k_t C)(k_d + k_t C)} \frac{2H(x) \exp(-bd)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2} \right)} \quad [5.80]$$

$$Q = \frac{\coth bl}{b D_H (1 + T(\omega, l))}$$

$$\text{et } W = \frac{k_d k_i N_0}{(j\omega + k_d + k_i C)(k_d + k_i C)} \frac{2H(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2} \right)} \frac{1}{bD_H (1 - \exp(-2bl))(1 + T(\omega, l))}$$

En outre, W peut être écrit sous la forme :

$$W = \frac{U}{bD_H (1 - \exp(-2bl))(1 + T(\omega, l))} \quad [5.81]$$

où

$$U = \frac{k_d k_i N_0}{(j\omega + k_d + k_i C)(k_d + k_i C)} \frac{2H(x) \exp(-bl)}{x_0 \left(b^2 - \frac{1}{x_0^2} \right)}$$

$$\text{et } T(\omega, l) = \frac{k_5 U}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} \quad [5.82]$$

$$\text{donc } W = \frac{U}{(bD_H (1 - \exp(-2bl)) + k_5 U)}$$

De la même manière

$$Q = \frac{\coth bl}{bD_H \left(1 + \frac{k_5 U}{bD_H (1 - \exp(-2bl))} \right)}$$

$$Q = \frac{(1 - \exp(-2bl)) \coth bl}{(bD_H (1 - \exp(-2bl)) + k_5 U)} \quad [5.83]$$

$$Q = \frac{2 \exp(-bl) \cosh bl}{(bD_H (1 - \exp(-2bl)) + k_5 U)}$$

Dans le cas particulier où $k_5 = 0$ (pas de désorption directe), $T(\omega, l) = 0$, $Q = \frac{\coth bl}{bD_H}$ et :

$$Y_f = R_{ct}^{-1} + F \frac{K_I K}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0 - \frac{k_4}{1 + \frac{1}{k_{-4}Q}}} \quad [5.84]$$

qui est l'impédance faradique usuelle sans piégeage et désorption directe (Eq. [2.50]).

Cas particulier appliqué au domaine de surtension de l' H_{UPD} ($k_2 = k_{-2} = k_3 = k_{-3} = 0$).

Dans ce cas :

$$R_{ct}^{-1} = -FK + Fb_5k_5C_{H^*} \quad \text{alors} \quad FK = Fb_5k_5C_{H^*} - R_{ct}^{-1}$$

$$\text{et} \quad K_0 = K_I + k_4$$

$$Y_f = R_{ct}^{-1} - \frac{Fb_5k_5^2WC_{H^*}}{1 + k_{-4}Q} + \left(K_I + \frac{k_5k_4W}{1 + k_{-4}Q} \right) \frac{\left((Fb_5k_5C_{H^*} - R_{ct}^{-1})(1 + k_{-4}Q) - Fb_5k_5k_{-4}C_{H^*}Q \right)}{(j\omega\Gamma_{\max} + K_I + k_4)(1 + k_{-4}Q) - k_4k_{-4}Q} \quad [5.85]$$

$$Y_f = \frac{\left(R_{ct}^{-1}(1 + k_{-4}Q) - Fb_5k_5^2WC_{H^*} \right) \left((j\omega\Gamma_{\max} + K_I)(1 + k_{-4}Q) + k_4 \right)}{\left((j\omega\Gamma_{\max} + K_I)(1 + k_{-4}Q) + k_4 \right) (1 + k_{-4}Q)} + \left(\frac{K_I(1 + k_{-4}Q) + k_5k_4W}{1 + k_{-4}Q} \right) \frac{-R_{ct}^{-1}(1 + k_{-4}Q) + Fb_5k_5C_{H^*}}{(j\omega\Gamma_{\max} + K_I)(1 + k_{-4}Q) + k_4} \quad [5.86]$$

$$Z_f = R_{ct} \frac{(j\omega\Gamma_{\max} + K_I)(1 + k_{-4}Q) + k_4}{(1 + k_{-4}Q - Fb_5R_{ct}k_5^2WC_{H^*})j\omega\Gamma_{\max} + (k_4 + FK_I R_{ct} b_5 k_5 C_{H^*})(1 - k_5W)} \quad [5.87]$$

Comportement asymptotique : les valeurs limites de l'impédance vont maintenant être calculées pour des fréquences très levées ou très faibles.

- Quand $\omega \rightarrow \infty$

$$T(\omega, l) \rightarrow 0 \text{ and } \frac{\coth bl}{bD_H} \rightarrow 0$$

alors :

$$Z_f \rightarrow R_{ct} \quad [5.88]$$

-Quand $\omega \rightarrow 0$

alors $bl \ll 1$, comme :

$$H(x) = \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[1 + bx_0 \sinh bl - \cosh bl\right] \quad [5.89]$$

$$H(x) \approx b^2 l \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2}\right] \quad [5.90]$$

et

$$U \approx -\frac{k_d k_t N_0 x_0}{(k_d + k_t C)^2} 2A \left(1 - bl + \frac{b^2 l}{2}\right) (1 + b^2 x_0^2) \left(1 - \frac{j\omega}{k_d + k_t C}\right) \quad [5.91]$$

$$U \approx -\frac{k_d k_t N_0 x_0}{(k_d + k_t C)^2} 2b^2 l \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2}\right] \left(1 - bl + \frac{b^2 l}{2}\right) (1 + b^2 x_0^2) \left(1 - \frac{j\omega}{k_d + k_t C}\right) \quad [5.92]$$

De même :

$$T(\omega, l) \approx -\frac{k_5 U}{2lb^2 D_H (1 + bl)} \quad [5.93]$$

$$T(\omega, l) \approx \frac{k_5}{D_H(1+bl)} \left(\frac{k_d k_t N_0}{(k_d + k_t C)^2} \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2} \right] \left(1 - bl + \frac{b^2 l}{2} \right) \frac{1 + b^2 x_0^2}{x_0} \left(1 - \frac{j\omega}{k_d + k_t C} \right) \right) \quad [5.94]$$

$$T(\omega, l) \approx \frac{k_5}{D_H} \left(\frac{k_d k_t N_0 x_0}{(k_d + k_t C)^2} \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2} \right] (1 - bl) \left(1 - bl + \frac{b^2 l}{2} \right) (1 + b^2 x_0^2) \left(1 - \frac{j\omega}{k_d + k_t C} \right) \right) \quad [5.95]$$

Alors,

$$Z_f \approx R_{ct} \frac{k_{-4} K_I \frac{1 + \frac{b^2 l^2}{3}}{b^2 l D_H} + \left(1 + \frac{k_5}{x_0 D_H} \left(\frac{k_d k_t N_0}{(k_d + k_t C)^2} \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2} \right] \right) \right) (k_4 + K_I)}{(k_4 + FR_l b_5 k_5 K_I C_{H*})} \quad [5.96]$$

Dans le domaine des basses fréquences, l'impédance faradique est équivalente à un circuit capacitance-résistance en série $R_{BF} - C_{BF}$, où :

$$R_{BF} = R_{ct} \frac{k_{-4} K_I \frac{l}{3d D_H} + \left(1 + \frac{k_5}{D_H} \left(\frac{k_d k_t N_0 x_0}{(k_d + k_t C)^2} \exp\left(-\frac{l}{x_0}\right) \left[x_0 + \frac{l}{2} \right] \right) \right) (k_4 + K_I)}{(k_4 + FR_l b_5 k_5 K_I C_{H*})} \quad [5.97]$$

et

$$C_{BF} = \frac{k_4 + FR_l b_5 k_5 K_I C_{H*}}{R_l k_{-4} K_I} l \quad [5.98]$$

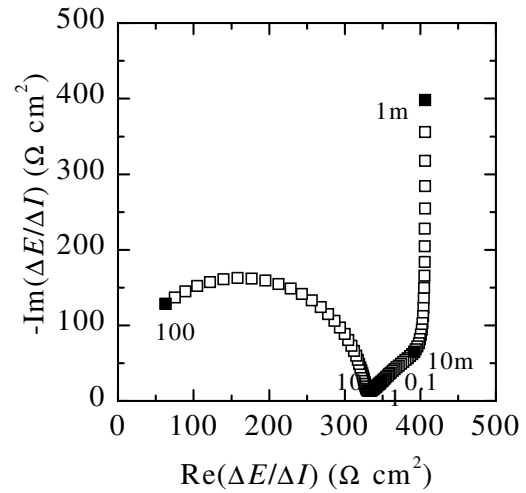
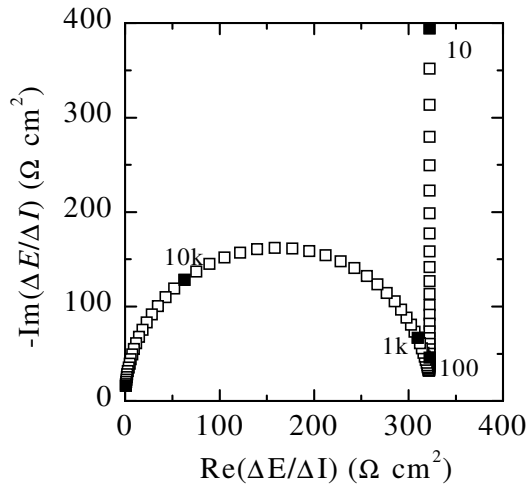


Figure 5.33. Fonction de transfert électrochimique, $\eta = 0,2V$, $D_H=2.10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $l=10^{-4} \text{ m}$, $N_0=500$, $x_0=10^{-6} \text{ m}$, $\Gamma=240.10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$, $C_{dl}=10^{-7} \mu\text{F cm}^{-2}$, $b_1=-15,5 \text{ V}^{-1}$, $b_{-1}=60 \text{ V}^{-1}$, $k_1=4.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, $k_{-1}=4.10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, $k_i=4.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $k_d=10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, $k_4=2.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $k_{-4}=10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $k_5=2 \text{ cm}^{-1}$, $k_3=5.10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, $k_{-3}=k_2=k_{-2}=0$, $b_3=-15 \text{ V}^{-1}$, $b_5=10 \text{ V}^{-1}$.

Figure 5.34. Fonction de transfert électrochimique, même légende que Figure 5.33 et $D_H=10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $l=10^{-3} \text{ m}$, $C_{dl}=10^{-5} \mu\text{F cm}^{-2}$.

Les Figure 5.33, Figure 5.34 et Figure 5.35 montrent des diagrammes d'impédance simulés dont la forme est très proches de celle des diagrammes expérimentaux (Figure 5.3, Figure 5.5 et Figure 5.7). La Figure 5.34 montre que la partie diffusionnelle de l'impédance n'est accessible qu'à partir d'une épaisseur suffisante.

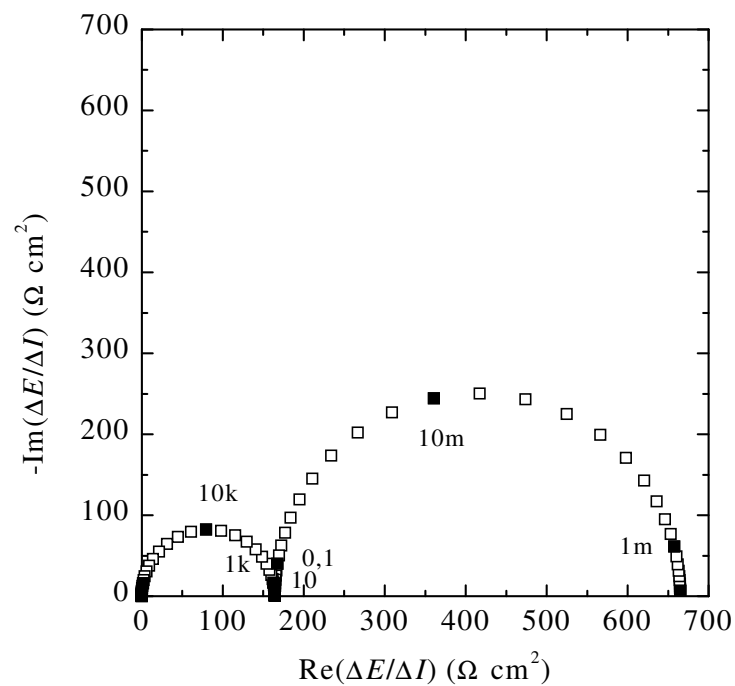


Figure 5.35. Fonction de transfert électrochimique, même légende que Figure 5.33. et $\eta = 0$ V.

Les Figure 5.36 et Figure 5.37 représentent l'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la surtension et de l'épaisseur du film. Ces diagrammes sont en bon accord avec la décroissance expérimentale de R_{ct} quand l'épaisseur augmente (Figure 5.24).

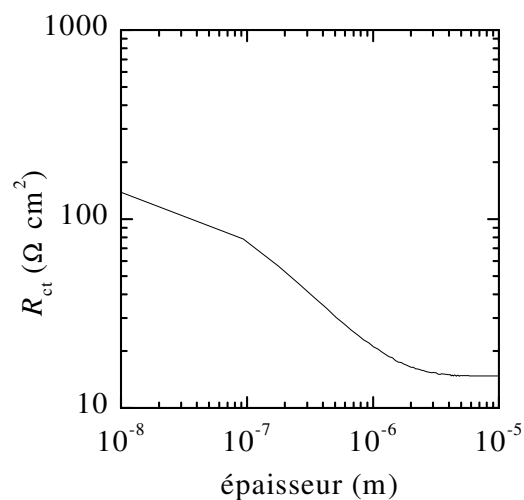
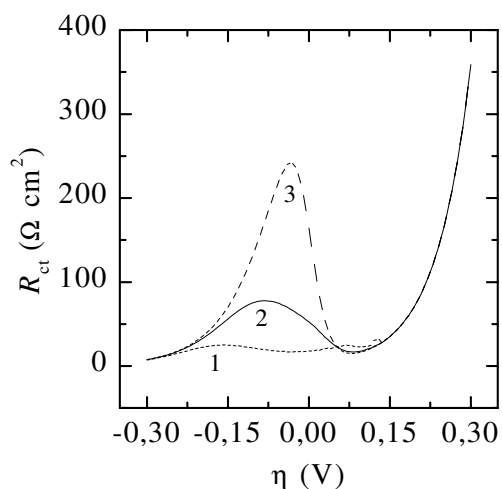


Figure 5.36. Evolution de R_{ct} en fonction de η pour trois épaisseurs de film (1) : 10^{-6} , (2) : 10^{-7} et (3) 10^{-8} m. Figure 5.37. Evolution de R_{ct} en fonction de l'épaisseur du film.

L'évolution de la quantité d'hydrogène à la surface du film de palladium en fonction de la surtension et de l'épaisseur sont montrés Figure 5.38 et Figure 5.39.

La quantité d'hydrogène à la surface du film de Pd augmente quand la surtension est plus cathodique. L'effet du piégeage est visible sur la Figure 5.38 pour les faibles épaisseurs de film.

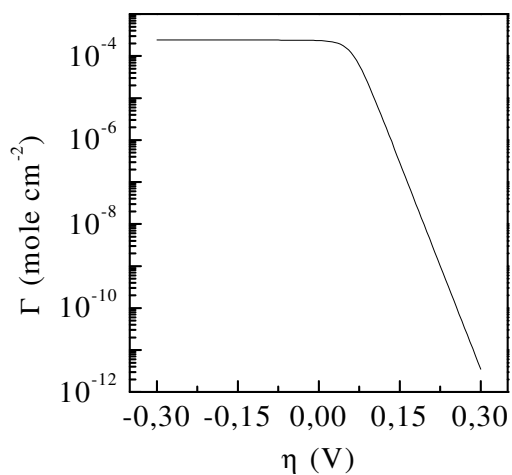


Figure 5.38. Evolution de la quantité d'hydrogène à la surface du film en fonction de la surtension.

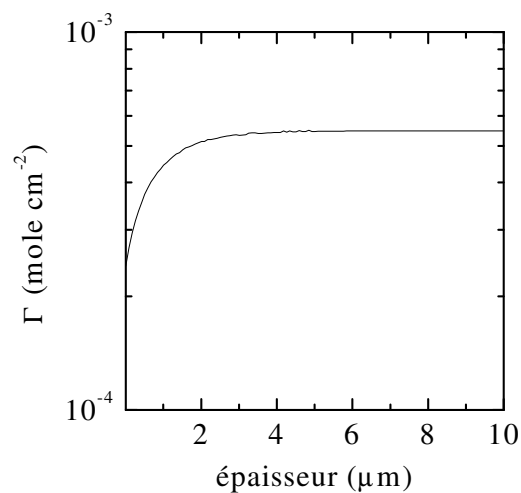


Figure 5.39. Evolution de la quantité d'hydrogène à la surface du film en fonction de l'épaisseur.

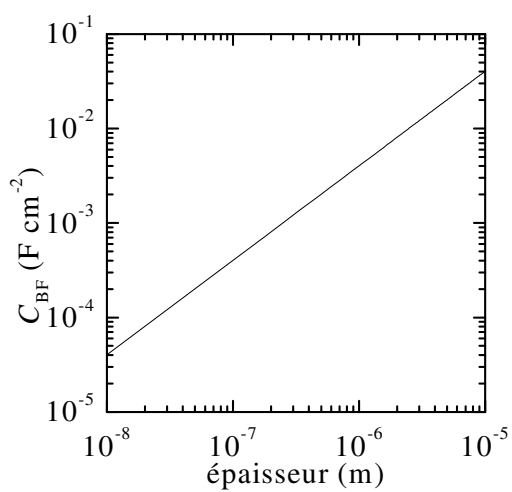


Figure 5.40. Evolution de C_{BF} en fonction de l'épaisseur du film.

L'évolution de C_{BF} en fonction de l'épaisseur du film est montrée Figure 5.40. C_{BF} augmente proportionnellement à l'épaisseur du film, comme obtenu expérimentalement (Figure 5.23).

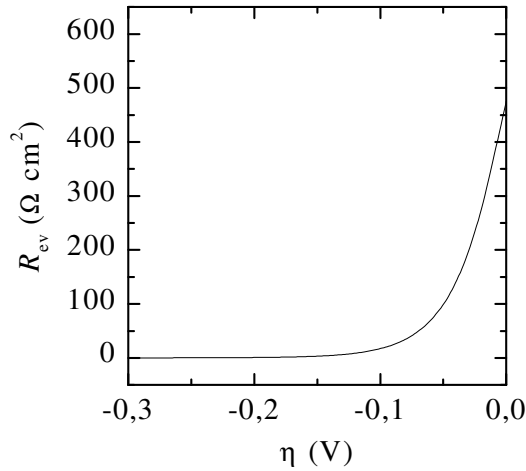


Figure 5.41. Evolution de R_{ev} en fonction de la surtension.

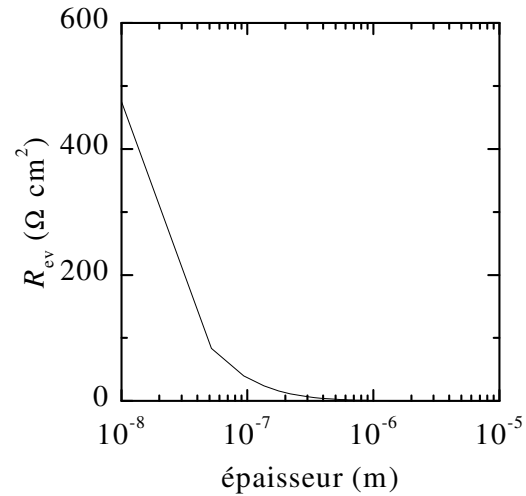


Figure 5.42. Evolution de R_{ev} en fonction de l'épaisseur.

Dans le domaine de la RDH, deux boucles sont obtenues (Figure 5.35). Expérimentalement, il a été trouvé que la boucle basse fréquence de l'impédance correspondant à R_{ev} n'était accessible qu'en dessous d'une épaisseur critique (Figure 5.8). La simulation permet de retrouver l'influence du piégeage et de la désorption directe sur les paramètres R_{ct} et R_{ev} (Figure 5.41 et Figure 5.42). En effet, à partir de 10^{-6} μm d'épaisseur, $R_{ev} = R_{BF} - R_{ct} \rightarrow 0$. Ceci explique pourquoi une seule boucle HF est montrée dans la littérature dans le domaine de la RDH car, en général, les mesures sont effectuées sur des électrodes de forte épaisseur (supérieure à 10 μm).

5.2.7. Fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m / \Delta E$

L'enregistrement de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E$ et de l'impédance électrochimique, $\Delta E / \Delta I$, se fait simultanément. Les représentations des diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan complexe sont détaillées dans le paragraphe 5.2.2.

Le dépôt d'épaisseurs supérieures à 5 μm sur le quartz n'a pas pu donner lieu à une étude électrogravimétrique. En effet, sous polarisation, l'insertion de l'hydrogène provoque un décollement du palladium déposé sur l'électrode de quartz rendant impossible la mesure de la fréquence microbalance. Ceci provient des contraintes internes provoquées par l'insertion de l'hydrogène.

Dans la gamme de surtensions étudiée, une seule boucle électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E$, attribuable au système électrochimique est obtenue dans le plan complexe (Figure 5.44). Il ne semble donc pas exister de réponse mesurable liée à la contrainte pour le système hydrogène/palladium électrodéposé.

5.2.8. Modèle pour l'impédance électrogravimétrique

A partir du modèle de piégeage/dépiégeage proposé pour l'impédance électrochimique, l'analyse suivante peut être développée :

A l'état stationnaire, la masse de l'électrode ne change pas en fonction du temps. En fait, le changement de la masse de l'électrode est due à une augmentation du taux de recouvrement, θ , par H_{ads} moins la diminution de C_{H^*} reliée à la désorption directe.

$$\frac{dm}{dt} = m_H \frac{d\theta}{dt} - m_H \frac{dC_{H^*}}{dt} \quad [5.99]$$

où m_H est la masse atomique de l'hydrogène adsorbé.

Donc, à l'état stationnaire $\frac{dm}{dt} = 0$, par conséquent $m(t)$ est constant.

En petits signaux, dans le domaine des fréquences :

$$j\omega\Delta m = m_H \frac{d\Delta\theta}{dt} - m_H \frac{d\Delta C_{H^*}}{dt} \quad [5.100]$$

Le changement de taux de recouvrement relié à l'adsorption d'hydrogène est égal à :

$$\frac{d\Delta\theta}{dt} = \Delta v_1 - \Delta v_3 - 2\Delta v_2 \quad [5.101]$$

La variation de C_{H^*} due à la désorption directe est égale à :

$$\frac{d\Delta C_{H^*}}{dt} = \Delta v_5 \quad [5.102]$$

par conséquent, la variation de masse de l'électrode est égale à :

$$\Delta m = m_H \frac{F(\Delta v_1 - \Delta v_3 - 2\Delta v_2 - \Delta v_5)}{j\omega} \quad [5.103]$$

ou

$$\Delta m = m_H F \frac{K_m \Delta E + K_{0m} \Delta\theta - k_5 \Delta C_{H^*}}{j\omega} \quad [5.104]$$

avec :

$$K_{0m} = -k_1 - k_{-1} - 4k_{-2} - k_3 - k_{-3} - 4k_2\theta + 4k_{-2}\theta \quad [5.105]$$

et

$$K_m = b_1 k_1 + 2b_{-2} k_{-2} + b_{-3} k_{-3} + \theta(-b_1 k_1 - b_{-1} k_{-1} - 4b_{-2} k_{-2} - b_3 k_3 - b_{-3} k_{-3}) + \theta^2(-2b_2 k_2 + 2b_{-2} k_{-2}) - b_5 k_5 C_{H^*} \quad [5.106]$$

La variation de masse par unité de charge peut être calculée avec :

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \frac{\Delta m}{\Delta E} \frac{\Delta E}{\Delta q} = j\omega \frac{\Delta E}{\Delta I_f} \frac{\Delta m}{\Delta E} \quad [5.107]$$

C'est-à-dire :

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = -j\omega Z_f \frac{\Delta m}{\Delta E} \quad [5.108]$$

puisque la charge du proton est simultanément consommée avec un électron. D'où,

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = -m_H j\omega \frac{F(\Delta v_1 - \Delta v_3 - 2\Delta v_2 - \Delta v_5)}{j\omega} \frac{1}{F(\Delta v_1 + \Delta v_3 - \Delta v_5)} \quad [5.109]$$

donc :

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = -m_H \frac{\Delta v_1 - \Delta v_3 - 2\Delta v_2 - \Delta v_5}{\Delta v_1 + \Delta v_3 - \Delta v_5} \quad [5.110]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = -m_H F \frac{K_m \Delta E + K_{0m} \Delta \theta - k_5 \Delta C_{H^*}}{R_{ct}^{-1} \Delta E + F K_I \Delta \theta + F k_5 \Delta C_{H^*}} \quad [5.111]$$

Comme :

$$\Delta\theta = \Delta E \frac{\frac{1}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right)}{1 - \left(\frac{k_{-4}}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \frac{k_4 Q}{1 + k_{-4} Q} \right)} \quad [5.112]$$

et

$$\Delta C_{H^*} = \frac{W}{1 + k_{-4} Q} (k_4 \Delta\theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E) \quad [5.113]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = -m_H F \frac{K_m \Delta E + K_{0m} \Delta\theta - k_5 \frac{W}{1 + k_{-4} Q} (k_4 \Delta\theta - b_5 k_5 C_{H^*} \Delta E)}{j\omega} \quad [5.114]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{m_H F}{j\omega} \left(\left(K_m + \frac{b_5 k_5^2 C_{H^*} W}{1 + k_{-4} Q} \right) \Delta E + \left(K_{0m} - \frac{k_4 k_5 W}{1 + k_{-4} Q} \right) \Delta\theta \right) \quad [5.115]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{m_H F}{j\omega} \left(\left(K_m + \frac{b_5 k_5^2 C_{H^*} W}{1 + k_{-4} Q} \right) + \frac{\left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right) \left(K_{0m} - \frac{k_4 k_5 W}{1 + k_{-4} Q} \right)}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0 - \frac{k_4 k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q}} \right) \quad [5.116]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{m_H F}{j\omega} \left(\frac{\left(K_m + \frac{b_5 k_5^2 C_{H^*} W}{1 + k_{-4} Q} \right) \left(K_0 - \frac{k_4 k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q} \right) + \left(K - \frac{b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*}}{1 + k_{-4} Q} Q \right) \left(K_{0m} - \frac{k_4 k_5 W}{1 + k_{-4} Q} \right)}{K_0 - \frac{k_4 k_{-4} Q}{1 + k_{-4} Q}} \right) \quad [5.117]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{m_H F}{j\omega} \left(\frac{K_m K_0 (1 + k_{-4} Q) - K_m k_4 k_{-4} Q + K_0 b_5 k_5^2 C_{H^*} W + K K_{0m} (1 + k_{-4} Q) - K k_4 k_5 W - K_{0m} b_5 k_5 k_{-4} C_{H^*} Q}{K_0 (1 + k_{-4} Q) - k_4 k_{-4} Q} \right) \quad [5.118]$$

Dans le cas particulier où $k_2 = k_{-2} = k_3 = k_{-3} = 0$ (pas de dégagement d'hydrogène)

$\frac{\Delta m}{\Delta q} = -m_{\text{H}}$ et la masse atomique du proton est retrouvée.

La Figure 5.43 représente la fonction de transfert électrogravimétrique simulée à partir du modèle de piégeage et de désorption rapide. Une boucle, dont le diamètre augmente lorsque la quantité d'hydrogène inséré dans le film augmente, est obtenue dans le plan complexe, conformément aux résultats expérimentaux (Figure 5.44.).

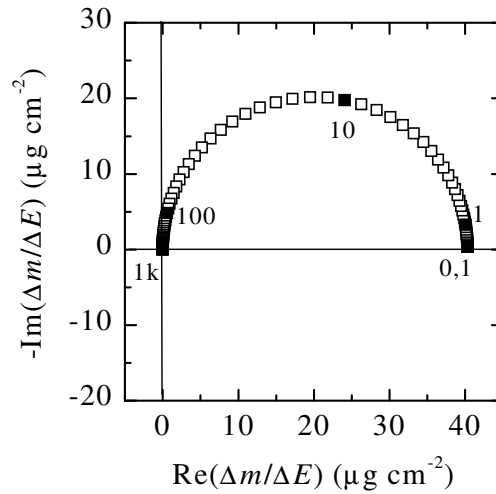


Figure 5.43. Fonction de transfert électrogravimétrique simulée à partir de l'Eq. [5.19], même légende que Figure 5.33.

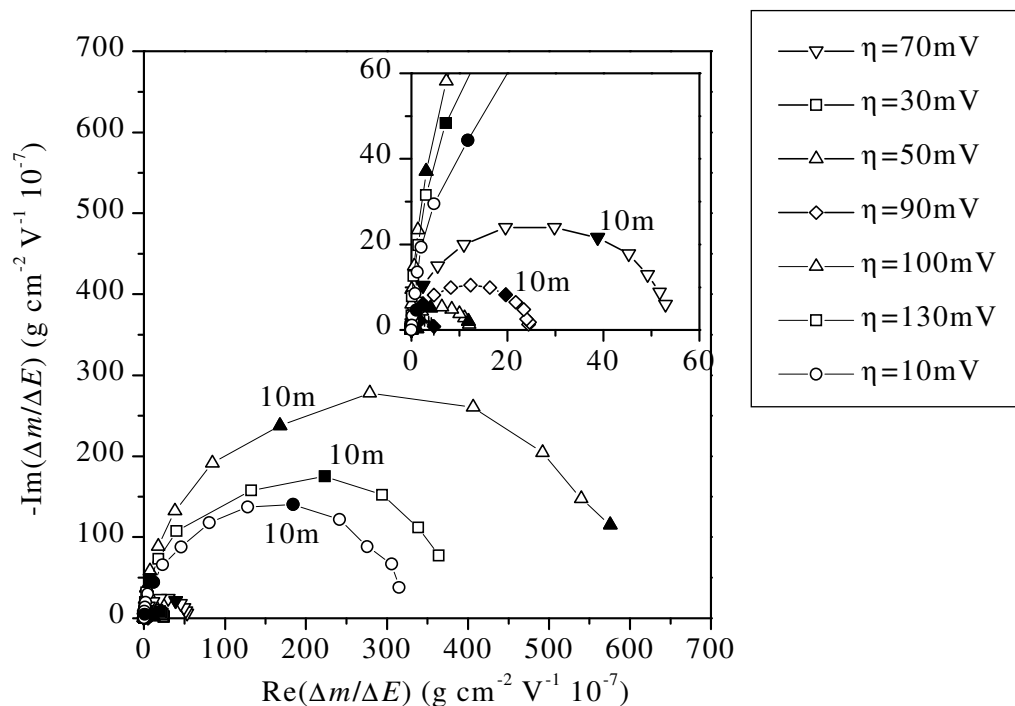


Figure 5.44. Fonction de transfert électrogravimétrique à différentes surtensions pour un dépôt de 170 nm d'épaisseur dans H_2SO_4 0,1 M.

5.2.8.1. Fréquences caractéristiques

Le changement de polarisation continue du système électrochimique provoque un décalage de la fréquence caractéristique du diagramme obtenu pour la valeur maximale de $-\text{Im}(\Delta m / \Delta E)$. Cette variation est reportée sur la Figure 5.45. Par exemple, à 130 mV, pour un dépôt de 170 nm, la valeur maximale de $-\text{Im}(\Delta m / \Delta E)$ est obtenue pour une fréquence d'environ 100 mHz alors que cette valeur n'est atteinte que pour une fréquence de 10 mHz à 30 mV.

Cette tendance est observée pour les trois épaisseurs de dépôts réalisés sur la microbalance. La fréquence caractéristique décroît lorsque le potentiel devient plus cathodique dans la zone

de formation de la phase α -PdH. En revanche, après la région de transition de phase, cette valeur de fréquence se stabilise vers une valeur proche de 10 mHz pour un dépôt de 170 nm. Une augmentation de l'épaisseur de l'électrode provoque une augmentation de la valeur de la fréquence caractéristique.

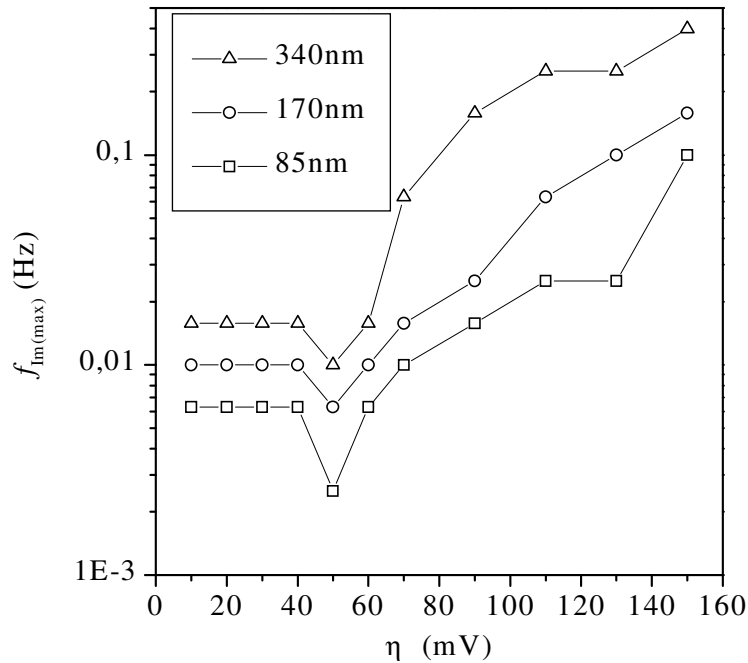


Figure 5.45. Evolution de la fréquence caractéristique pour différentes épaisseurs de films dans H_2SO_4 0,1 M.

5.2.8.2. Diamètre de la boucle électrogravimétrique

La Figure 5.46 représente l'évolution de la taille de la boucle de la fonction de transfert électrogravimétrique attribuable à l'insertion d'hydrogène dans le palladium pour trois épaisseurs de films.

La taille de la boucle électrogravimétrique dépend de la surtension appliquée. En polarisant vers les potentiels plus cathodiques jusqu'à 50 mV, le diamètre de la boucle $\Delta m/\Delta E$ augmente. Dans la phase α -PdH, l'accroissement de la taille de la boucle en fonction du potentiel appliqué est faible.

En revanche, dès que le potentiel permet la coexistence des phases α et β -PdH, la concentration en hydrogène du film est considérablement augmentée et le diamètre de la boucle électrogravimétrique subit également une forte augmentation (Figure 5.46).

Le comportement électrogravimétrique est semblable pour les trois dépôts. A 50 mV, quelle que soit l'épaisseur du film, le diamètre de la boucle électrogravimétrique $(\Delta m/\Delta E)_{BF}$ passe par un maximum : c'est à ce potentiel que la "capacité" d'insertion d'hydrogène dans le palladium, c'est-à-dire la variation de masse en réponse à une variation de potentiel, est la plus élevée. Cette capacité d'insertion diminue après la transition de phase jusqu'à devenir nulle lorsque l'électrode est saturée en hydrogène puisque la concentration en hydrogène tend à être indépendante du potentiel dans la phase β -PdH.

Quand la solubilité en hydrogène du film est maximale, une perturbation en potentiel de faible amplitude ne perturbe pas la concentration en hydrogène et la réponse électrogravimétrique devient nulle.

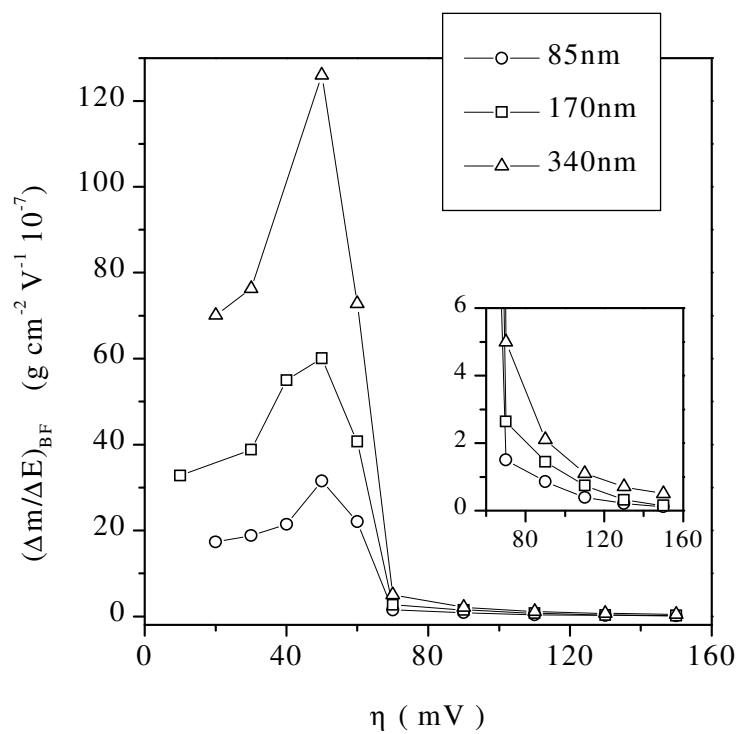


Figure 5.46. Evolution de $(\Delta m/\Delta E)_{BF}$ en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 5.47 représente la fonction de transfert $\Delta m/\Delta q$, qui est indépendante de la fréquence, en fonction de la surtension appliquée pour un film de 170 nm. Dans la phase α -PdH, $\Delta m/\Delta q = 1 \text{ g C}^{-1}$, ce qui montre que l'hydrogène atomique est inséré. Ce résultat valide le fonctionnement de la microbalance dans la zone de formation de la phase α -PdH. En revanche, pour les surtensions inférieures à 60 mV, la valeur de $\Delta m/\Delta q$ devient beaucoup plus grande que 1. Ce résultat peut être expliqué en tenant compte du dégagement d'hydrogène qui commence une fois la transition de phase franchie, c'est-à-dire pour des surtensions inférieures à 50 mV.

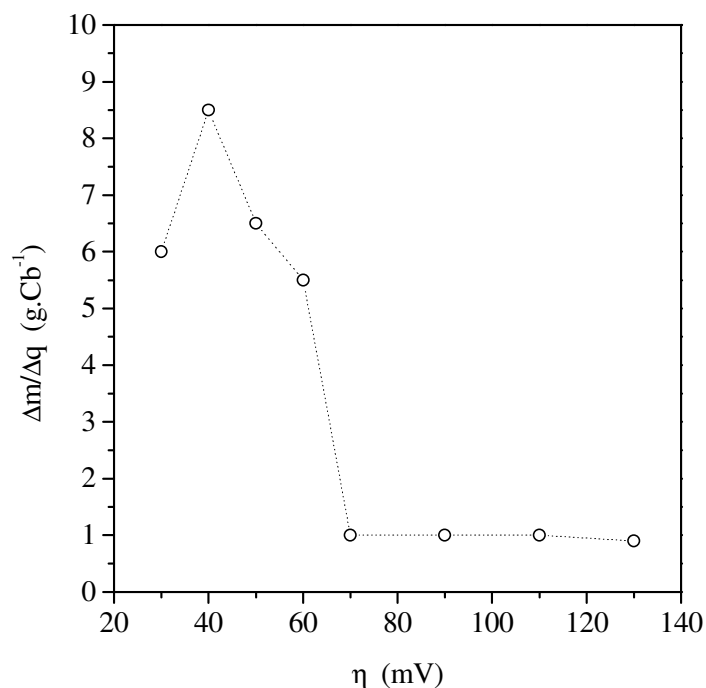


Figure 5.47. Variation de masse par unité de charge en fonction de la surtension pour un film de 170 nm d'épaisseur dans H₂SO₄ 0,1 M.

5.2.8.3. Conclusion

En comparant les mesures électrogravimétriques et coulométriques, la microbalance ne semble pas fonctionner correctement dans la phase β -PdH. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce dysfonctionnement : la microbalance ne mesure pas simplement une variation de masse dans la phase β -PdH mais également une variation de fréquence liée à la contrainte exercée par l'insertion des atomes d'hydrogène sur le réseau du palladium. Dans ce cas, l'équation de Sauerbrey n'est plus vérifiée. La deuxième explication possible est l'établissement d'un gradient de concentration au sein du matériau provoqué par le piégeage de l'hydrogène dans des sites proches de la surface. L'équation de Sauerbrey n'est valide que pour un matériau homogène et donc ne s'appliquerait pas pour ce système.

5.3. Fonctions de transfert pour un système à interface perméable

Dans le système transmissif, sous l'action d'un gradient de potentiel, l'hydrogène qui s'adsorbe à la surface du palladium sur la face cathodique diffuse à travers la membrane et peut ressortir de celle-ci sur l'autre face (appelée face anodique).

Les réactions impliquant l'hydrogène sur et dans la membrane sont représentées Figure 5.48.

Ce système a été déjà décrit dans le paragraphe 4.3. La seule différence par rapport au cas continu est la surimposition d'une perturbation sinusoïdale en potentiel sur la face d'entrée de l'hydrogène, permettant d'obtenir les différentes fonctions de transfert électrochimique qui seront détaillées par la suite.

5.3.1. Fonctions de transfert à potentiel d'entrée et de sortie imposés

Grâce au montage électronique présenté dans la partie expérimentale, différentes fonctions de transfert électrochimiques vont pouvoir être étudiées. Plus précisément, les fonctions $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$, $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ et $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ vont permettre l'obtention des différents paramètres cinétiques du système H/Pd.

Sur la face cathodique (face d'entrée de l'hydrogène), une surtension $\eta_{\text{entrée}}$ permettant l'absorption de l'hydrogène dans le film est appliquée. La gamme de surtensions appliquées est comprise entre 300 et -100 mV. Cette zone de potentiels inclut la transition entre les phases α et β -PdH et la région du dégagement d'hydrogène.

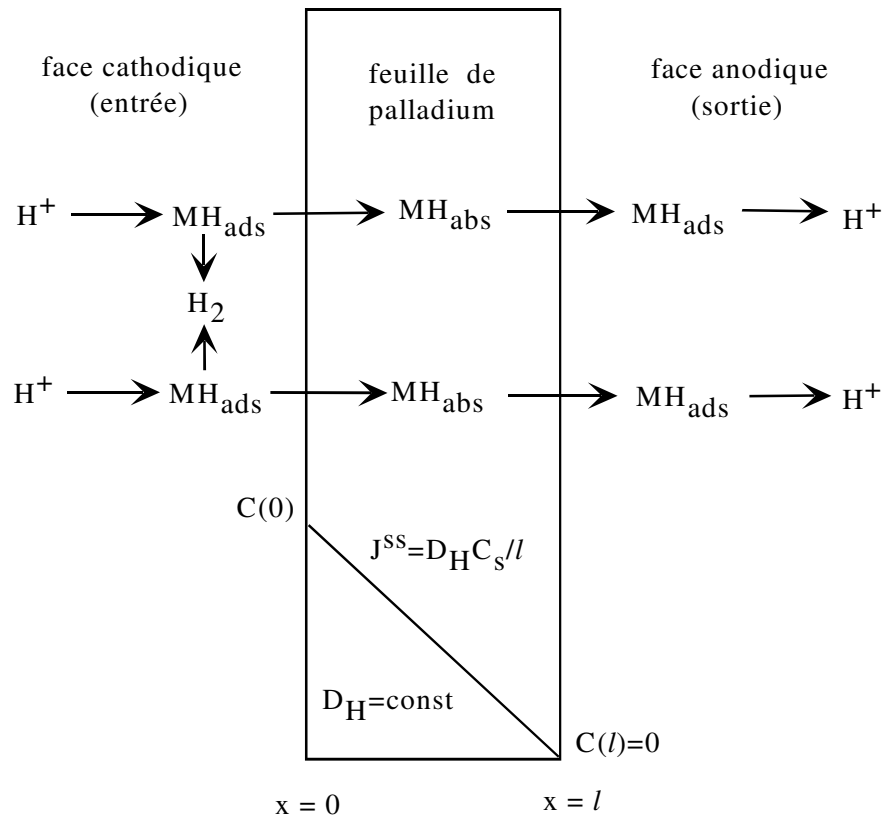


Figure 5.48. Diagramme présentant l'adsorption, l'absorption et le dégagement d'hydrogène sur et à l'intérieur d'une membrane de palladium pour un système de perméation de l'hydrogène à travers la membrane.

Sur la face anodique (face de sortie de l'hydrogène), une surtension constante $\eta_{\text{sortie}} = 480 \text{ mV}$ est appliquée. Ce potentiel, situé dans une région où aucune réaction faradique n'est observée (le courant traversant l'interface n'est attribuable qu'au chargement de la double-couche électrique), permet la réoxydation complète de l'hydrogène ayant pénétré dans la membrane.

5.3.1.1. Fonction de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$

La Figure 5.49 représente la fonction de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ dans le plan complexe pour une membrane de 50 μm d'épaisseur. La forme des courbes obtenues est semblable à celles obtenues par Pyun sur des membranes de palladium dans LiOH 0,1M (78).

Le diagramme de Nyquist montre une boucle de transfert de charge suivie d'une partie diffusionnelle attribuée à la diffusion de l'hydrogène dans le film.

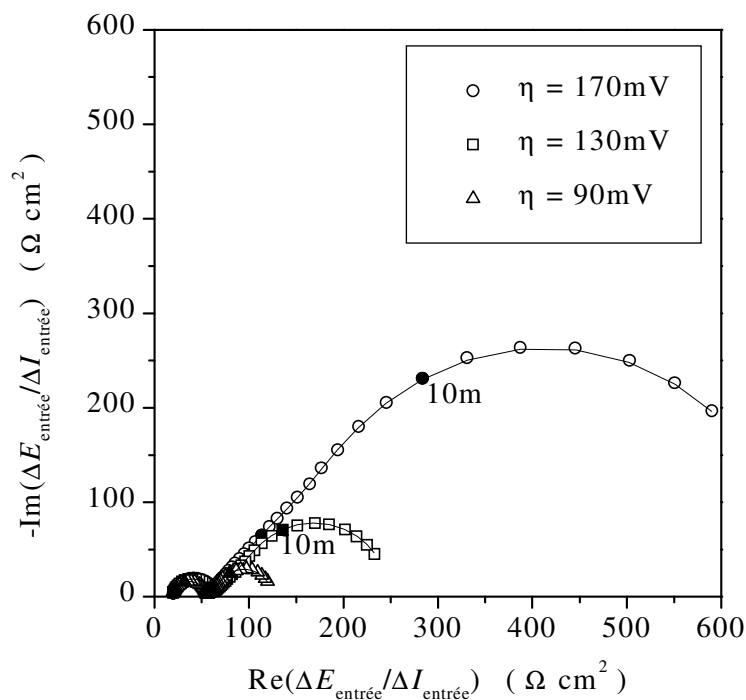


Figure 5.49. Impédance électrochimique à différentes surtensions d'entrée pour une feuille de 50 μm d'épaisseur, $\eta_{\text{sortie}} = 480\text{mV}$; ligne continue – approximation, points – données expérimentales.

5.3.1.2. *Fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$*

La Figure 5.50 présente la fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$. D'un point de vue expérimental, la limite BF de cette fonction doit être égale à -1 puisque elle équivaut à la pente de la courbe montrée Figure 4.23.

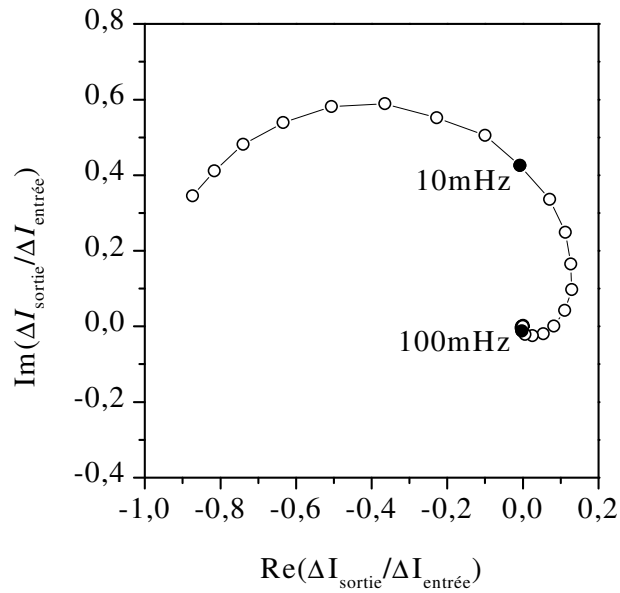


Figure 5.50. Fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ à $\eta_{\text{entrée}} = 90 \text{ mV}$ pour une membrane de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, points – données expérimentales, ligne - approximation.

D'après le modèle définie Eq. [2.66], si les réactions de Volmer et d'Heyrovski sont négligeables à l'entrée et à la sortie, alors : $F\Delta J_{entrée} = \Delta I_{f,entrée}$ et $F\Delta J_{sortie} = \Delta I_{f,sortie}$.

Cependant, en plus du phénomène faradique, il y a chargement de la double couche. A partir de l'Eq [2.66], nous proposons de définir la fonction de transfert $\frac{\Delta I_{total,sortie}}{\Delta I_{total,entrée}}$, en supposant qu'il n'y a pas de dégagement d'hydrogène, dans les deux cas suivant :

$$(\Delta I_{total} = \Delta I_{dl} + \Delta I_f).$$

1) Sans relaxation du taux de recouvrement et en tenant compte du chargement de la double-couche.

Ce système peut s'appliquer au cas du palladium, car la boucle d'impédance liée au changement du taux de recouvrement n'est pas visible dans le plan complexe.

$$\frac{\Delta I_{total,sortie}}{\Delta I_{total,entrée}} = \frac{1}{\cosh(sl)} \frac{1}{1 + j\omega C_{dl} Z_{f,entrée}} \quad [5.119]$$

2) Avec relaxation du taux de recouvrement et en tenant compte du chargement de la double-couche :

$$\frac{\Delta I_{total,sortie}}{\Delta I_{total,entrée}} = \frac{1}{\cosh(sl)} \frac{1}{1 + j\omega C_{ad} (R_{ab} + Z_w)} \frac{1}{1 + j\omega C_{dl} Z_{f,entrée}} \quad [5.120]$$

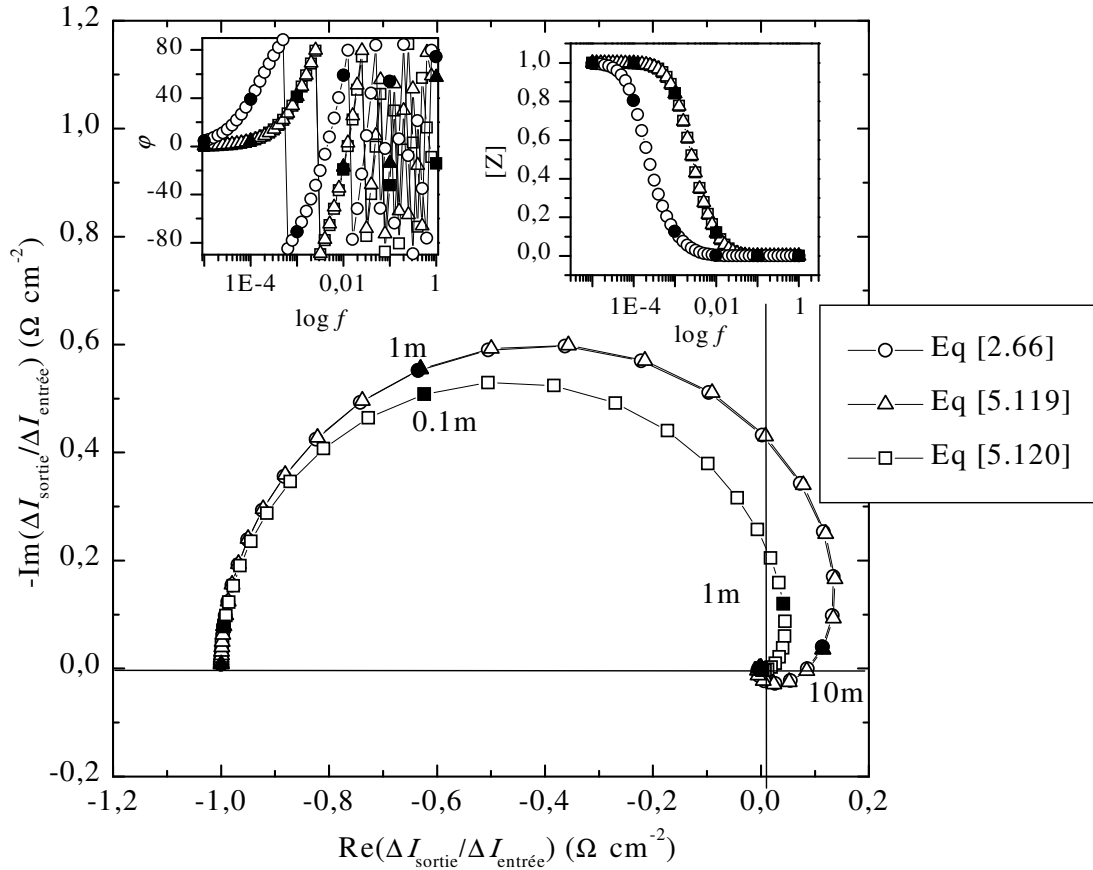


Figure 5.51. Fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ simulée à partir des Eq. [2.66], [2.119] et [2.120]; $D_H=4.10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $l=10^{-2} \text{ cm}$, $C_{dl}=100 \mu\text{F cm}^2$, $C_{ad}=10^{-2} \text{ F cm}^2$, $R_{ct}=5000 \Omega \text{ cm}^2$, $R_{ab}=0 \Omega \text{ cm}^2$.

La Figure 5.51. représente la fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ simulée à partir des Eq (2.65) et Eq. (5.142). La forme générale de la fonction de transfert est la même et seul un glissement des fréquences est observé. Or, l'information pertinente se situe aux basses fréquences. Dans cette zone, $j\omega RC \ll 1$ et il n'y a donc pas d'influence des paramètres additionnels des

modèles définis par les Eq [5.119] et Eq [5.120]. L'Eq [2.66] sera donc utilisée pour l'analyse des données par approximation CNLS.

5.3.1.3. Fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$

La Figure 5.52 représente la fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ dans le plan complexe pour une membrane de 50 μm d'épaisseur. Cette fonction peut se déduire des deux fonctions définies précédemment.

$$\frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta E_{\text{entrée}}} = \frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta I_{\text{entrée}}} \frac{\Delta I_{\text{entrée}}}{\Delta E_{\text{entrée}}} = \frac{\Delta I_{\text{sortie}}}{\Delta I_{\text{entrée}}} \frac{1}{Z_f} \quad [5.121]$$

La forme des courbes obtenues est semblable à celles présentées par Carranza pour le système hydrogène/acier- α (138) et par Montella (139). Une augmentation du module de l'impédance est observée lorsque la surtension passe de 300 à -20 mV, c'est-à-dire quand le gradient de concentration à travers la membrane devient plus important.

Deux boucles sont observées dans le plan complexe. La première, à plus haute fréquence, apparaît dans la moitié supérieure du diagramme de Nyquist tandis que la deuxième boucle, aux plus basses fréquences est visible dans la moitié inférieure du diagramme.

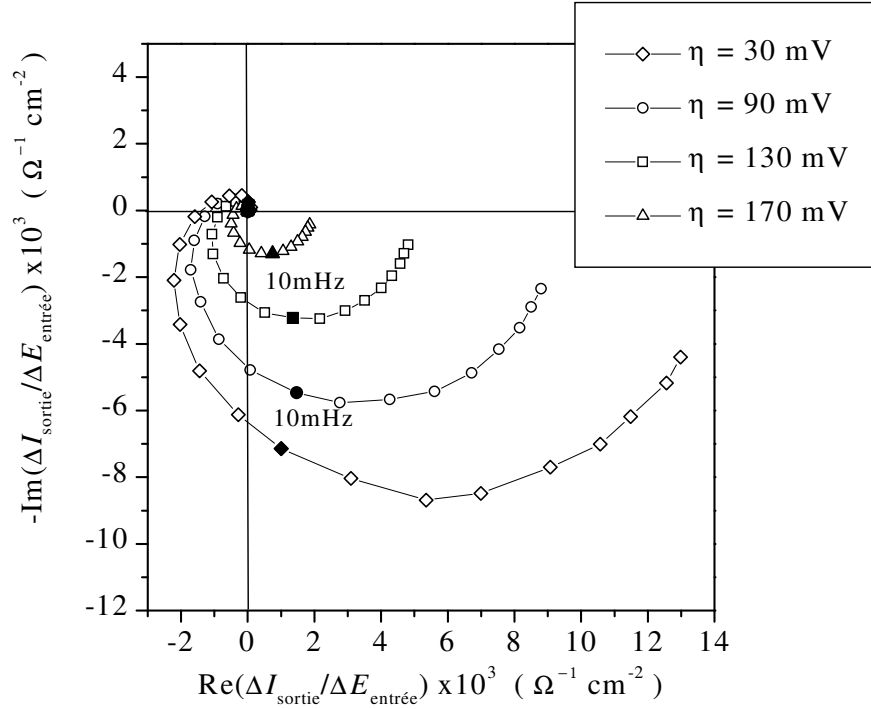


Figure 5.52. Fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ à différentes surtensions d'entrée pour une membrane de Pd de 50 μm d'épaisseur, $\eta_{\text{sortie}} = 480 \text{ mV}$.

La valeur de la limite basse fréquence de la fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ augmente lorsque la surtension devient plus cathodique.

De la même façon, une augmentation la taille de la boucle aux plus haute fréquences est également observée quand la surtension diminue.

Zoltowski a soumis l'idée que des contraintes provoquées par l'insertion de l'hydrogène dans le palladium modifie la forme des fonctions de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ pour les plus fortes concentrations du film en hydrogène, lorsque le film est maintenu sous contrainte (42). La Figure 5.53 montre l'évolution des diagrammes $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ normalisés (leur limite basse fréquence est normalisée à 1) pour différentes surtensions.

Aucune modification notable de la forme des diagrammes n'apparaît lorsque la surtension est modifiée. Il semble donc que les hypothèses utilisées par Zoltowski et décrites au paragraphe 2.5.2.3 ne peuvent pas s'appliquer au système hydrogène/palladium.

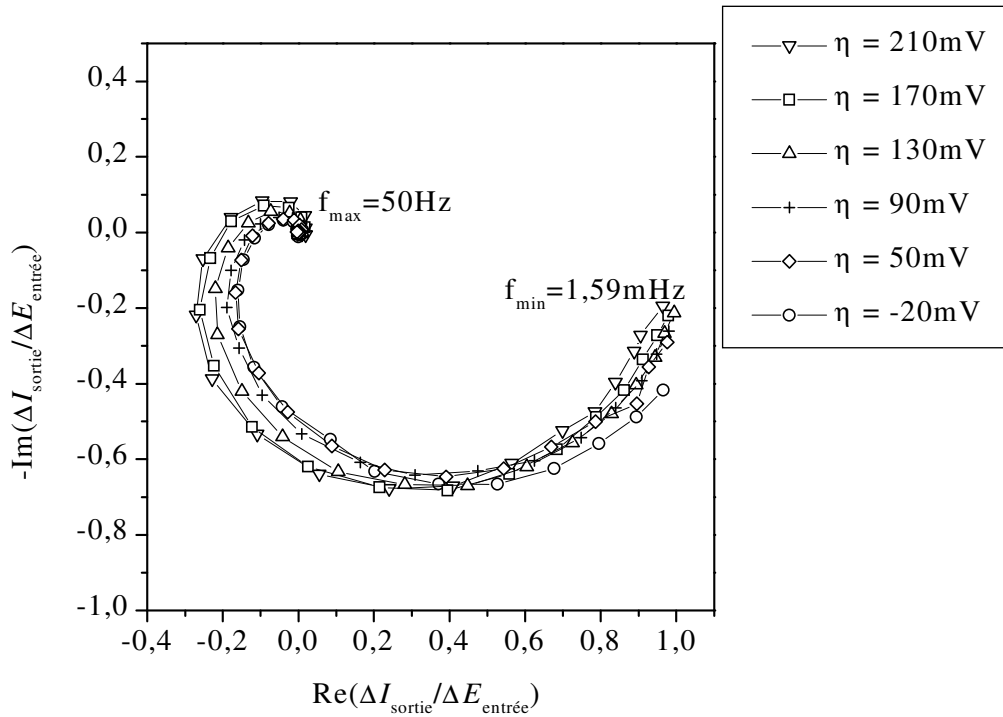


Figure 5.53. Fonction de transfert normalisée $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ à différentes surtensions d'entrée pour une membrane de 50 μm d'épaisseur, $\eta_{\text{sortie}} = -250 \text{ mV}$.

5.3.1.4. Analyse des paramètres cinétiques

5.3.1.4.1 Résistance de transfert de charge

La valeur de la résistance de transfert de charge obtenue à partir de la Figure 5.49 décroît lorsque la surtension d'entrée est changée de 250 à -20 mV . Pour les deux membranes (d'épaisseurs 50 et 100 μm) et quelle que soit le système utilisé (système à interface

perméable ou imperméable), les valeurs de R_{ct} diminuent lorsque les surtensions deviennent plus cathodiques (Figure 5.54).

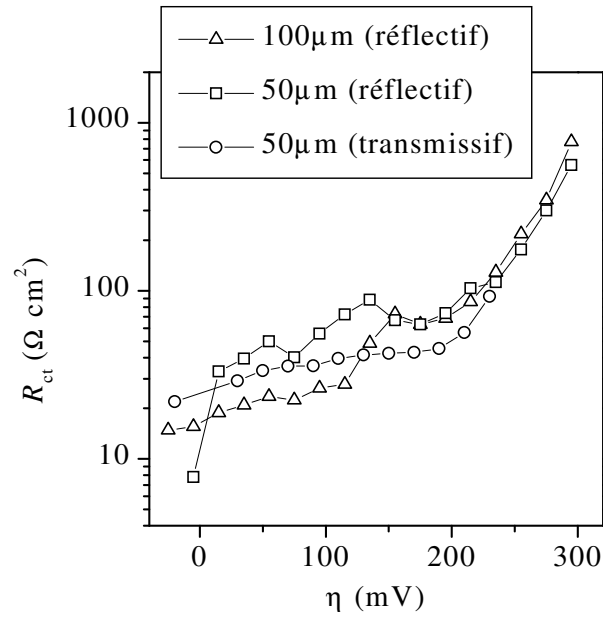


Figure 5.54. Evolution de R_{ct} en fonction de la surtension pour différentes épaisseurs de film de Pd dans des conditions réfléchives (interface imperméable) et transmissives (interface perméable).

5.3.1.4.2 Coefficient de diffusion

Pour le calcul du coefficient de diffusion dans la cas d'un système à interface perméable, la fonction coth dans l'éq. [5.1] est remplacée dans l'impédance de transfert de masse par tanh :

$$Z_w = \frac{\sigma' l}{D_H \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)^{\phi^w}} \tanh \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_H}} l \right)^{\phi^w} \quad [5.122]$$

Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues par spectroscopie d'impédance et par la méthode mise au point par Devanathan et Stachurski sont comparables (Figure 5.55).

Une décroissance des valeurs de D_H est obtenue quand la surtension devient plus cathodique.

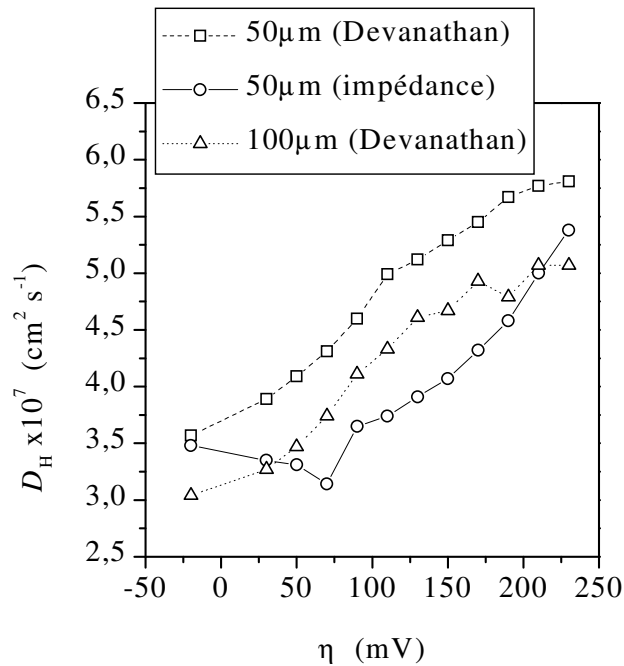


Figure 5.55. Evolution de D_H en fonction de la surtension pour des films de palladium dans différentes conditions expérimentales.

De la même façon, des valeurs concordantes avec celles obtenues par approximation pour un système à interface imperméable sont représentées Figure 5.56.

En revanche, l'épaisseur de la membrane de 100 μm est trop importante pour avoir une remontée capacitive aux basses fréquences. Il n'est donc pas possible par spectroscopie d'impédance en perméation d'avoir accès au coefficient de diffusion pour des films d'épaisseurs supérieures à 50 μm .

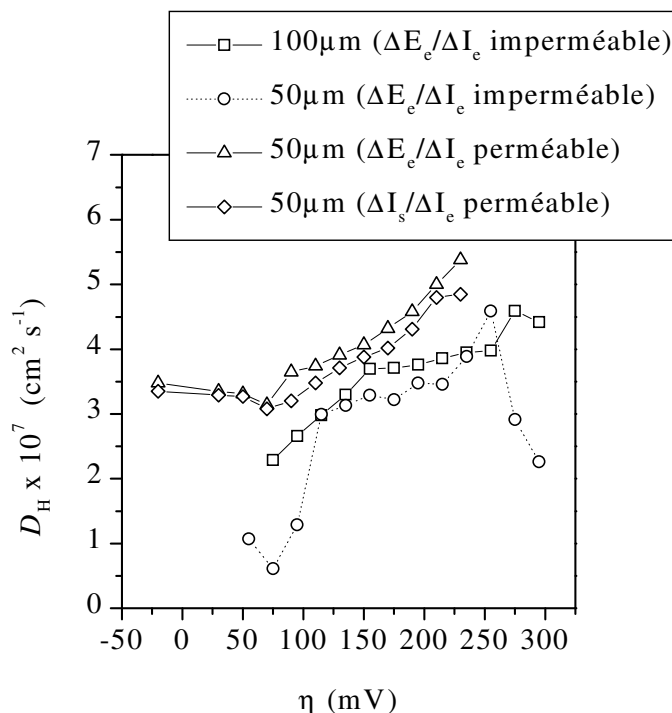


Figure 5.56. Evolution de D_H en fonction de la surtension pour des films de palladium dans différentes conditions expérimentales.

5.3.2. Fonctions de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ à potentiel d'entrée et courant de sortie imposés

Sur la face cathodique (face d'entrée de l'hydrogène), une surtension $\eta_{\text{entrée}}$ permettant l'absorption de l'hydrogène dans le film est appliquée.

Sur la face de sortie, un courant nul est appliqué et les oscillations du potentiel de sortie (potentiel de circuit ouvert) sont mesurées.

5.3.2.1. Fonction de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$

La Figure 5.57 montre l'évolution de η_{sortie} lorsque le système passe de $I_{\text{entrée}} = 0$ (le potentiel de la face d'entrée est donc celui du circuit ouvert : $E_{\text{c.o.,entrée}} = 880$ mV) à $E_{\text{entrée}} = 140$ mV, potentiel permettant l'insertion de l'hydrogène dans le film. Après application du potentiel

d'entrée, η_{sortie} chute brutalement pour se stabiliser en 400 secondes à une valeur proche de celle appliquée sur la face d'entrée.

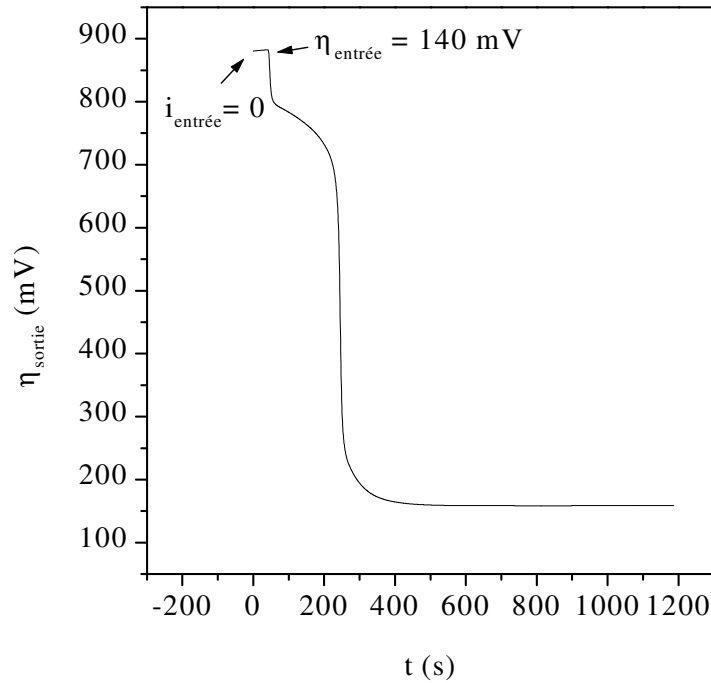


Figure 5.57. Evolution de η_{sortie} pour un passage du potentiel de circuit ouvert ($I_{\text{entrée}}=0$) à $\eta_{\text{entrée}}=140$ mV, membrane de Pd de 50 μm , dans H_2SO_4 0,1 M.

La Figure 5.58 représente la fonction de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ obtenue en polarisant la face d'entrée à $\eta_{\text{entrée}} = 130$ mV et en appliquant un courant nul du côté de la face de sortie.

Un diagramme semblable à ceux représentés Figure 5.7 pour un dépôt de palladium sur un substrat d'or dans des conditions réfléchives est obtenu.

Les conditions d'imperméabilité sont observées (partie capacitive aux plus basses fréquences), ce qui traduit le fait que l'hydrogène ne traverse pas l'interface métal/solution du côté de la face de sortie sous sa forme protonique H^+ car dans ce cas, il y aurait transfert de

charge et la forme de la fonction de transfert serait celle de la Figure 5.49. Par contre, il est possible que la réaction de recombinaison chimique de Tafel de l'hydrogène provoque un retour en solution de l'hydrogène sous sa forme moléculaire H_2 .

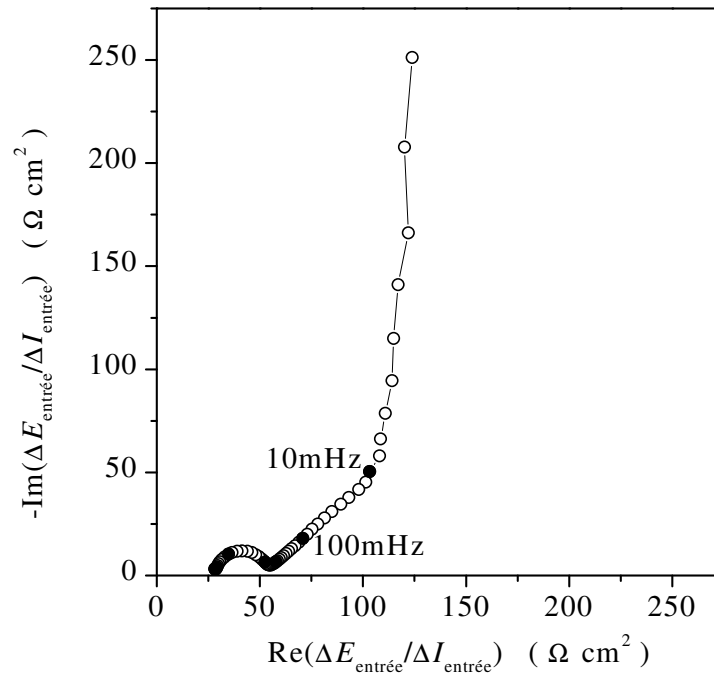


Figure 5.58. Fonction de transfert $\Delta E_{\text{entrée}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ pour une membrane de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur $\eta_{\text{entrée}}=130\text{ mV}$, $I_{\text{sortie}}=0$, dans $H_2SO_4\text{ }0,1\text{ M}$.

La Figure 5.59 représente la fonction de transfert $\Delta E_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ obtenue en polarisant la face d'entrée à $\eta_{\text{entrée}} = 130\text{ mV}$ et en appliquant un courant nul du côté de la face de sortie, c.à.d. mesurant une oscillation du potentiel de sortie.

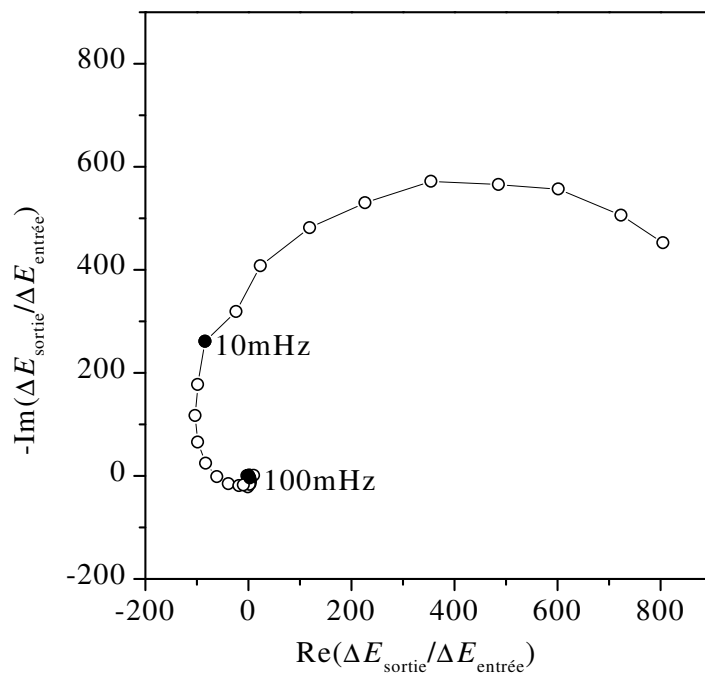


Figure 5.59. Fonction de transfert $\Delta E_{\text{sortie}}/\Delta E_{\text{entrée}}$ pour une membrane de 50 μm d'épaisseur $\eta_{\text{entrée}} = -640 \text{ mV}$, $I_{\text{sortie}} = 0$, dans H_2SO_4 0,1 M.

5.3.2.2. Système à $\eta_{\text{entrée}}$ imposé - I_{sortie} imposé non nul

Lorsque les courants appliqués de part et d'autre de la membrane sont identiques, la perturbation sinusoïdale induit différents phénomènes, identifiés Figure 5.60, sur la face de sortie. La fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$ n'est plus attribuable uniquement à l'oxydo-réduction de l'hydrogène mais également à l'oxydo-réduction du palladium lorsque le courant $(I + \Delta I)$ à l'entrée atteint une valeur inférieure au courant imposé de la face de sortie.

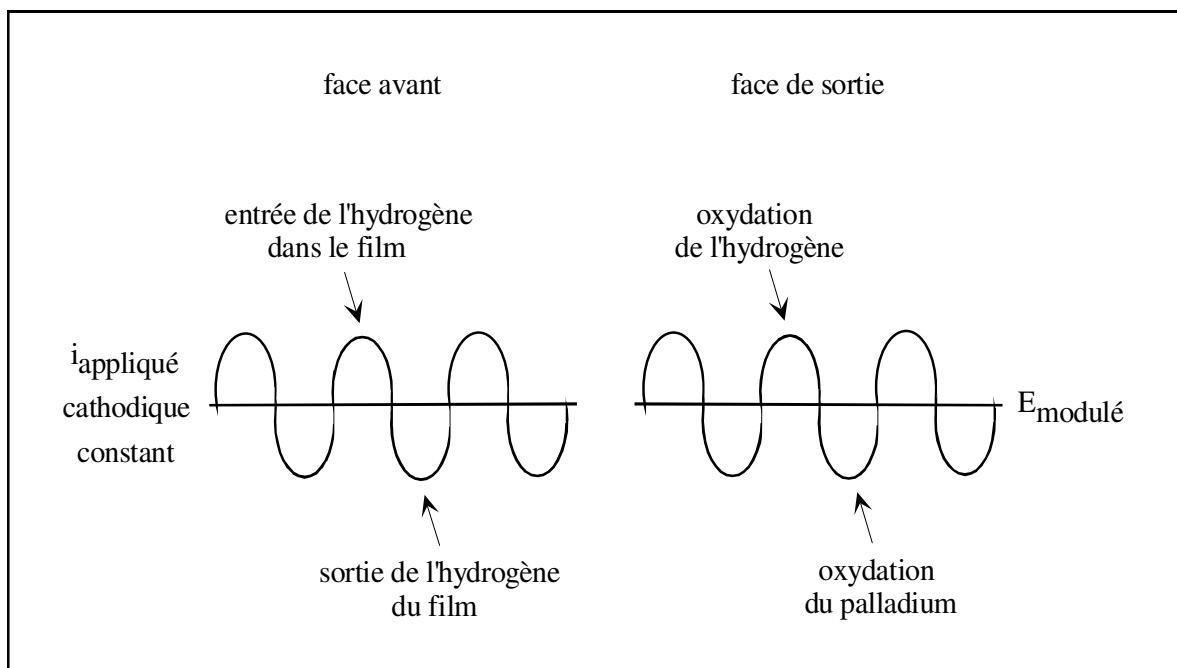


Figure 5.60. Perméation par application d'un courant d'extraction anodique.

Comme représenté Figure 5.61 pour une perturbation sinusoïdale de la surtension d'entrée $\eta_{\text{entrée}} = (100 \pm 28) \text{ mV}$, le potentiel de sortie oscille entre des valeurs permettant l'insertion de l'hydrogène dans le film et des valeurs d'oxydation du palladium. Plus la fréquence de perturbation du potentiel d'entrée est faible, plus le potentiel de sortie tend vers des valeurs plus anodiques. Les fonctions de transfert ne sont donc plus uniquement attribuables à l'insertion de l'hydrogène et l'interprétation des résultats reste difficile.

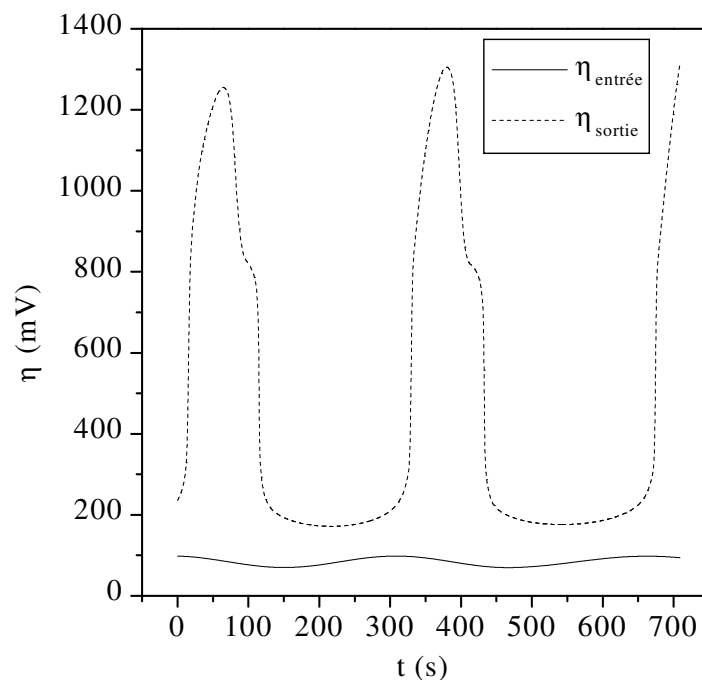


Figure 5.61. Evolution de la surtension de sortie en fonction du temps pour une perturbation sinusoïdale du potentiel d'entrée $\eta_{\text{entrée}} = (100 \pm 28)$ mV; membrane 50 μm ; dans H_2SO_4 0,1 M.

5.4. Conclusion

L'étude des fonctions de transfert électrochimique et électrogravimétrique a permis d'étudier les différents paramètres cinétiques des processus d'adsorption, d'absorption et de dégagement d'hydrogène dans différentes conditions expérimentales (système à interface bloquante ou non-bloquante). Pour les plus faibles épaisseurs de film, les résultats expérimentaux montrent des déviations par rapport au modèle d'adsorption/absorption de la littérature, principalement au niveau de la résistance de transfert de charge R_{ct} qui diminue

quand l'épaisseur de l'électrode augmente. Nous avons proposé un modèle incluant une cinétique de piégeage/dépiégeage réversible de l'hydrogène dans le film qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Cette thèse a permis d'étudier le système hydrogène/palladium dans la gamme de surtensions permettant la formation des phases α et β -PdH à l'aide de nombreuses techniques électrochimique. Le but était d'obtenir une meilleure compréhension des processus ayant lieu à la surface et dans les films de palladium et notamment d'étudier le rôle de la contrainte provoquée par l'insertion de l'hydrogène dans le Pd et le rôle du piégeage (réversible et irréversible) de l'hydrogène dans les films. Une attention particulière a été portée sur l'influence de l'épaisseur de palladium.

Pour les systèmes à interface impénétrable, un effet de contrainte transitoire dû à l'insertion de l'hydrogène a pu être mis en évidence grâce à l'impédance électroacoustique. Cette contrainte se relaxe après que le système soit revenu dans un état stationnaire. La fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ a permis de retrouver la masse de l'atome d'hydrogène dans la phase α -PdH. En revanche, dans la phase β , un dysfonctionnement de la microbalance est observé. Ce dysfonctionnement a également été observé par comparaison de la quantité d'hydrogène expulsé du film par mesures coulométriques et de variation de fréquence. La microbalance à quartz a montré que l'équation de Sauerbrey est valide pour une d'insertion d'hydrogène en faible quantité (phase α). En revanche, quand cette quantité devient importante, la microbalance ne fonctionne plus correctement. Cet effet pourrait être lié à la contrainte générée par l'insertion de l'hydrogène dans le réseau du Pd.

Les résultats d'impédance et de voltampérométrie pour les faibles épaisseurs de films montrent un comportement différent de celui des films de plus fortes épaisseurs. En particulier, la capacité de stockage par unité de volume de l'hydrogène augmente pour les faibles épaisseurs. De plus, la résistance de transfert de charge R_{ct} , augmente au voisinage de

la transition entre les phases α et β -PdH, qui correspond également au début de la réaction de dégagement de l'hydrogène gazeux.. Cette résistance traduit en général un phénomène de surface à l'interface métal/solution, son augmentation en fonction de l'épaisseur implique donc un processus ayant lieu au sein du matériau. Ce comportement pourrait être attribué à un piégeage de l'hydrogène dans une épaisseur faible juste sous la surface du palladium en contact avec l'électrolyte. Cet effet serait noyé pour les plus fortes épaisseurs, du fait de la diminution du ratio aire/volume. Le fait qu'au faibles épaisseurs deux sites attribuables à l'adsorption soient visibles sur les voltampérogrammes renforce l'idée d'une adsorption en surface bien définie (donc présentant un pic de courant très étroit) et d'une adsorption au sens large sous la surface, qui serait moins bien définie en énergie mais requérant plus d'énergie, et donc se situant à des potentiels plus cathodiques.

Le modèle classique d'impédance basé sur les équations de Volmer Heyrovsky Tafel et absorption peut expliquer les phénomènes d'impédance pour les films d'épaisseur supérieures à 10 μm . Les films obtenus par électrodéposition et utilisés comme membrane après recuit ont le même comportement en spectroscopie d'impédance. En revanche, pour les épaisseurs les plus faibles, ce modèle ne peut expliquer les résultats expérimentaux notamment l'augmentation de la valeur de R_{ct} avec la diminution de l'épaisseur. Nous avons proposé un modèle incluant une cinétique de piégeage/dépiégeage réversible de l'hydrogène dans le film et une désorption directe qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Bien qu'il ne tienne pas compte de la transition entre les phases α et β -PdH, pour les faibles épaisseurs, ce modèle explique non seulement la variation de la résistance de transfert avec l'épaisseur, mais également le maximum observé au début de la RDH, et enfin, la variation de la boucle BF observée pendant ce dégagement. Il est à noter que la relaxation de H_{ads} n'est pas observée expérimentalement, ceci pourrait militer en faveur d'une absorption directe proposée par Frumkin et Bagotskaya.

Dans les systèmes à interface perméable, par mesure de fonctions de transfert électrochimique, aucun effet de contrainte n'a pu être mis en évidence. Il a également été montré que les mesures d'impédance doivent être réalisées lorsque le système est à l'état stationnaire pour

obtenir des paramètres cinétiques (notamment le coefficient de diffusion) stables. Pour les feuilles de Pd et les films minces, aucun piégeage irréversible de l'hydrogène n'a été observé dans la région UPD de l'hydrogène.

La méthode de fabrication (électrodéposition, évaporation, laminage, recuit...) de l'échantillon joue un rôle important dans le phénomène de diffusion de l'hydrogène. Il serait donc intéressant de comparer plus attentivement la structure et les propriétés (notamment par la spectroscopie d'impédance) des films électrodéposés et de ceux préparés par évaporation. L'épaisseur semble être un élément très important dans les réactions impliquant l'hydrogène. Une étude par perméation de membranes très minces (moins de 1 μm) de palladium pourrait être envisagée pour vérifier si aux faibles épaisseurs un effet de piégeage est visible sur les fonctions de transfert. La fragilité d'un tel système devra être pris en compte dans un montage expérimental de type Devanathan et Stachurski.

Un modèle basé sur le piégeage de l'hydrogène dans des sites sous la surface a déjà été abondamment décrit dans la littérature. La plupart des auteurs travaillant sur des membranes de plusieurs microns d'épaisseur, cet effet n'a pas pu être mis en évidence jusqu'à présent.

Dans le futur, une étude en fonction de la température (qui joue un rôle important sur la quantité d'hydrogène stocké dans le film à une surtension donnée) et de la composition de l'électrolyte (acide ou basique) pourrait être effectuée et permettrait d'améliorer le modèle de l'interaction H/Pd présenté dans ce travail. Des catalyseurs ou des poisons de la RDH pourront également être utilisés dans le but d'étudier leur rôle dans le mécanisme d'absorption de l'hydrogène. Notamment, le rôle du violet cristallin, qui empoisonne la réaction d'adsorption mais rend la réaction d'absorption plus réversible pourrait être étudié.

ANNEXE A. PROGRAMMES POUR L'APPROXIMATION DES DONNÉES PAR MÉTHODE CNLS.

A.1. Programme pour l'approximation des données d'impédance électrochimique dans la région de double-couche : **Cdl1.exe**

```

$STORAGE:2
C
C   ADDED PART OF CNLS PROGRAM TO RUN ON MICROSOFT FORTRAN, V4.00
C
C       J.R. Macdonald, 05/30/87
C
C       LEVM-OLSON SUBROUTINE JSUB
C
C   SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)
C   IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C   DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*),L
C   COMPLEX*16 ZT,YB
C
C   R0=P(4)
C   TDE=P(6)
C   PDE=P(8)
C   DO 100 I=1,M
C   OMEGA=FREQ(I)
C   YB=TDE*DCMPLX(0.0d0,OMEGA)**PDE
C   ZT=R0+1.D0/YB
C   F(I)=DREAL(ZT)
C   F(I+M)=DIMAG(ZT)
100 CONTINUE
C
C   RETURN
C   END

```

A.2. Programme pour l'approximation des données d'impédance électrochimique pour les fortes épaisseurs de films de palladium avec interface imperméable : **HABSCPE2.exe**

\$STORAGE:2

C hydrogen absorption, reflective, CPE ZW

c no problem with units

SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*)

COMPLEX*16 ZT,IOMEGA,YB,YA,ZW,ZA,ZF,XLAM,ccoth

RS=P(1)

T=P(2)

CP=P(3)

RCT=P(4)

RP=P(5)

RAB=P(6)

SIGMA=P(7)

DH=P(8)

XL=P(9)

PHI=P(10)

PHIW=P(11)

DO 100 I=1,M

OMEGA=FREQ(I)

IOMEGA=DCMPLX(0.,OMEGA)

XLAM=(SQRT(IOMEGA/DH)*XL)**PHIW

ZW=SIGMA*XL/(DH*XLAM)*CCOTH(XLAM)

ZA=ZW+RAB

YA=IOMEGA*CP+1./RP+1./ZA

ZF=RCT+1./YA

YB=IOMEGA**PHI*T+1./ZF

ZT=RS+1.D0/YB

F(I)=DREAL(ZT)

F(I+M)=DIMAG(ZT)

100 CONTINUE

RETURN

END

FUNCTION CCOTH(X)

COMPLEX*16 X,CCOTH,CDCOTH

CCOTH=CDCOTH(X)/X

RETURN

END

A.3. Programme pour l'approximation des données d'impédance électrochimique pour les faibles épaisseurs de films de palladium avec interface imperméable : **THINL2.exe**

\$STORAGE:2

C hydrogen absorption, reflective, CPE, no ZW and Rab, thin layer, more precise!

SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*)

COMPLEX*16 ZT,IOMEGA,YB,YA,ZW,ZA,ZF,SCP,ccoth

RS=P(1)

T=P(2)

CP=P(3)

RCT=P(4)

RP=P(5)

RAB=P(6)

SIGMA=P(7)

DH=P(8)

XL=P(9)

PHI=P(10)

PHISC=P(11)

DO 100 I=1,M

OMEGA=FREQ(I)

IOMEGA=DCMPLX(0.,OMEGA)

SCP=IOMEGA**PHISC

ZW=SIGMA*XL/(3.D0*DH)+SIGMA/(SCP*DH**(1.D0-PHISC))

1 *XL**(2.D0*PHISC-1.D0))

ZA=ZW+RAB

YA=IOMEGA*CP+1./RP+1./ZA

ZF=RCT+1./YA

YB=IOMEGA**PHI*T+1./ZF

ZT=RS+1.D0/YB

F(I)=DREAL(ZT)

F(I+M)=DIMAG(ZT)

100 CONTINUE

RETURN

END

FUNCTION CCOTH(X)

COMPLEX*16 X,CCOTH,CDCOTH

CCOTH=CDCOTH(X)/X

RETURN

END

A.4. Programme pour l'approximation des données d'impédance électrochimique avec interface perméable : **HABSTR.exe**

\$STORAGE:2

C hydrogen absorption, transmissive, CPE ZW no problem with units

SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*)

COMPLEX*16 ZT,IOMEGA,YB,YA,ZW,ZA,ZF,XLAM,cctanh

RS=P(1)

T=P(2)

CP=P(3)

RCT=P(4)

C RP=P(5)

RAB=P(6)

SIGMA=P(7)

DH=P(8)

XL=P(9)

PHI=P(10)

PHIW=P(11)

DO 100 I=1,M

OMEGA=FREQ(I)

IOMEGA=DCMPLX(0.,OMEGA)

XLAM=(SQRT(IOMEGA/DH)*XL)**PHIW

ZW=SIGMA*XL/(DH*XLAM)*CCTANH(XLAM)

ZA=ZW+RAB

YA=IOMEGA*CP+1./ZA

ZF=RCT+1./YA

YB=IOMEGA**PHI*T+1./ZF

ZT=RS+1.D0/YB

F(I)=DREAL(ZT)

F(I+M)=DIMAG(ZT)

100 CONTINUE

RETURN

END

FUNCTION CCTANH(X)

c complex tanh

COMPLEX*16 X,CCTANH,CMTANH

CCTANH=CMTANH(X)/X

RETURN

END

A.5. Programme pour l'approximation de la fonction de transfert $\Delta I_{\text{sortie}}/\Delta I_{\text{entrée}}$:
TRFUN1b.exe

```

$DEBUG
$STORAGE:2
C transfer function j j, SIMPLE
C
  SUBROUTINE KSUB(M,FREQ,P,F)
    IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
    DOUBLE PRECISION P(*),F(*),FREQ(*)
    COMPLEX*16 ZT,SSL,SQRT,CDCOSHI,IOMEGA,EXP
C
FARAD=96485.D0
  FF=38.93D0
  RS=P(1)
  T=P(2)
  CP=P(3)
  RCT=P(4)
C  RP=P(5)
  RAB=P(6)
  SIGMA=P(7)
  XL=P(9)
  PHI=P(10)
  PHIW=P(11)
  uuu=p(12)
  DD=P(8)
  XL=P(9)
  DO 100 I=1,M
    OMEGA=FREQ(I)
    IOMEGA=DCMPLX(0.,OMEGA)
    SSL=SQRT(IOMEGA/DD*xl**2)
c    write(*,*)i,omega,ssl
    CDCOSHI=2.d0*EXP(-SSL)/(1.D0+EXP(-2.D0*SSL))
    ZT=-uuu*CDCOSHI
    F(I)=DREAL(ZT)
    F(I+M)=DIMAG(ZT)
100 CONTINUE
C
  RETURN
  END

```

A.6. Programme pour l'approximation de la courbe $I = f(t)$: LV8.exe

```
SUBROUTINE SSUB(M,TT,P,F)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DOUBLE PRECISION P(*),F(*),TT(*)
    PI=4.D0*DATAN(1.D0)
C    I LIMIT
    XLIM=P(1)
C    DIFF. COEFF
    DD=P(2)
C    LENGTH L
    XL=P(3)
    DO 100 I=1,M
      SUM=0.D0
      DO 200 N=1,15
        NN=N-1

        SUM1=(-1)**NN/(2.D0*NN+1.D0)*EXP(-PI**2*(2.D0*NN+1.D0)**2
1      *DD*TT(I)/(4.D0*XL**2))
        SUM=SUM+SUM1
C    WRITE(*,1100)I,N,TT(I),SUM1,SUM
1100  format(1X, 2I4,1P,3E13.5)
200  CONTINUE
    F(I)=XLIM*(1.D0-4.D0/PI*SUM)
100  CONTINUE
C
    RETURN
  END
```

A.7. Exemple de fichier INFL

[illegible]

ANNEXE B. ÉTUDE DE LA RÉACTION DE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE SUR ÉLECTRODE DE NICKEL POLYCRISTALLIN

B.1. Introduction

Plusieurs études du laboratoire du professeur Lasia concernent la réaction de dégagement d'hydrogène sur des alliages contenant du nickel (NiAlMo, NiZnP...) (164,165,166,167). Le but de ces travaux est la détermination des paramètres cinétiques et la caractérisation de l'électrode la plus active vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène.

De récents travaux théoriques signalent la possibilité de formation d'hydrure sur électrode de nickel polycristallin à hautes surtensions cathodiques (168) et cette partie concerne la vérification de cette supposition.

B.2. Résultats

En utilisant un courant initial de 50 mA, la partie linéaire de la courbe de Tafel donne une pente ($b = d\eta/d \log i$) de (118 ± 2) mV/décade et une surtension $|\eta_{250}|$ de (520 ± 20) mV. Ces valeurs sont semblables à celles obtenues par Lasia et Rami sur le nickel polycristallin (169). En revanche, en travaillant à de plus forts courants (100 mA), un changement avec le temps se traduisant par une déformation de la partie linéaire des courbes de Tafel est observé, avec un accroissement notable de la pente et de la surtension η_{250} . Par exemple, après trente polarisations à 100 mA cm^{-2} de 10 minutes chacune, une courbe de Tafel avec une pente de 160 mV/décade et une surtension η_{250} de 850 mV est obtenue.

De plus, par polarisation à fort courant cathodique (100 mA cm^{-2}) pendant une heure, un dépôt noir brillant apparaît à la surface de l'électrode. Une étude des dépôts obtenus sur des électrodes de nickel et de platine a été réalisée par XPS, EDX et fluorescence des rayons X pour en connaître la composition.

La fluorescence des rayons X a montré que ce dépôt était principalement constitué de Fe (présent en quantité significative), de Pb et de Zn. L'étude à l'aide de l'EDX a permis de déterminer les mêmes éléments ainsi que Cu, Sn et Si à l'état de traces. Une analyse de surface par XPS est montrée en ANNEXE. Elle a donné les résultats suivants en pourcentage atomique : Na 7,5%, Fe 6,1%, Cr 0,1%, O 52,4%, C 31,4%, Pb 2,4%.

En revanche, aucune trace de carbone n'est trouvée, ce qui enlève l'hypothèse d'une déposition de matière organique à la surface de l'électrode. Le dépôt semble plutôt attribuable au relargage dans la solution de cations métalliques provenant de la dissolution du verre de la cellule électrochimique ou aux traces de métaux contenus dans les pastilles de soude.

Pour vérifier ces hypothèses, une étude a été réalisée dans une cellule en Nalgène en polarisant l'électrode plusieurs heures à 100 mA cm^{-2} . Une formation de dépôt a été obtenue mais en quantité beaucoup moins importante et pour des temps de polarisation beaucoup plus longs que ceux trouvés dans la cellule en verre.

Pour purifier la solution de NaOH, une pré-électrolyse de l'électrolyte support a été effectuée dans une cellule de polysulfone à un compartiment sur des électrodes de nickel et platine de grandes aires de surface, en appliquant 3 A pendant un mois.

Les courbes de Tafel obtenues avec une solution électrolysée de NaOH 1 M dans une cellule de Nalgène sur électrode de nickel polycristallin possèdent une pente caractéristique du mécanisme Volmer-Tafel ($b = 120 \text{ mV/décade}$). De plus, la formation de dépôt noir sur l'électrode est beaucoup moins évidente qu'avec une solution non-électrolysée dans une cellule de verre.

B.3. Conclusions

Les résultats indiquent donc que les impuretés proviennent de deux sources distinctes :

- le verre de la cellule électrochimique, constitué de terminaisons en silicium réagissant avec les groupements OH^- de la soude, permettant ainsi le relargage dans la solution de cations métalliques, principalement à base de fer.
- les pastilles de NaOH.

Le changement des paramètres cinétiques pendant une polarisation cathodique prolongée est attribué aux impuretés, principalement métalliques, adsorbées à la surface de l'électrode. Pour éviter les problèmes de contaminations de la surface électroactive, il semble donc nécessaire de travailler dans une cellule inerte chimiquement en milieu basique (en polysulfone, Nalgène ou Téflon) avec une solution pré-électrolysée.

La formation d'hydrures dans le nickel nécessite l'application de fortes pressions d'hydrogène à la surface du métal, c'est-à-dire de fortes surtensions cathodiques. À cause des problèmes de contamination, il était impossible de séparer des effets dus aux impuretés de ceux dus à la formation d'hydrures métalliques et ce volet de travail a été abandonné. Les études suivantes ont été effectuées dans les solutions acides, qui sont beaucoup plus propres et permettent d'éviter des problèmes de la contamination par le verre. Elles ont été effectuées sur le palladium, métal ne s'oxydant pas spontanément en milieu acide.

ANNEXE C. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES ELECTROCHIMIQUES DE FILMS MINCES DE PALLADIUM DEPOSES PAR EVAPORATION SOUS VIDE.

C.1. Introduction

Les propriétés cinétiques du système H/Pd dépendent intimement des propriétés morphologiques de l'échantillon de palladium. Celles-ci peuvent être grandement influencées par la façon dont l'échantillon de palladium est préparé. Dans ce contexte, il apparaît tout à fait intéressant d'étudier les relations entre la structure de dépôts minces de palladium déposés sur un substrat d'or polycristallin obtenus par évaporation sous vide et leur comportement électrochimique.

Les traitements du substrat d'or ont été décrit dans la partie expérimentale (paragraphe 3.2.2.1).

Deux types de dépôts de palladium obtenus par évaporation sous vide ont été testés électrochimiquement par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance dans H_2SO_4 0,1 M : l'un dont la température du substrat durant l'évaporation était de 27°C et l'autre dont la température était de 400°C. La caractérisation morphologique et topographique est obtenue par mesure de l'épaisseur par micropression et microscopie à effet tunnel.

C.2. Résultats

Les résultats électrochimiques exposés dans cette partie sont des résultats préliminaires demandant des études complémentaires plus approfondis, notamment au niveau de la dépendance de la quantité d'hydrogène stockée dans le palladium en fonction de la surtension

et des mesures d'impédance électrochimique dans les régions de formations des phases α et β -PdH.

C.2.1. Études par STM

D'une manière générale, lorsqu'il s'agit d'un dépôt présentant une faible rugosité, par exemple les dépôts de palladium de faible épaisseur évaporés sur un substrat d'or, une analyse par MEB n'est pas satisfaisante par manque de contraste.

L'étude à l'aide d'un STM d'une électrode non chauffée pendant la vaporisation a montré que localement, sur des distances de quelques nanomètres (200×200), une surface relativement uniforme, avec formation d'îlots d'une centaine de nanomètres de largeur est observée (Figure C.1). Ces structures sont elles-mêmes composées d'agrégats sphériques de 15 nanomètres de diamètre. La mesure de la hauteur d'un îlot, montrée Figure C.3, donne une idée de l'épaisseur du dépôt : une valeur d'environ 60 nm a été trouvée. Cette valeur est en bon accord avec celle de 50 nm trouvée par micropression (Figure C.5).

Une deuxième étude STM sur une électrode chauffée à 400°C pendant la vaporisation, d'épaisseur 40 nm mesurée par micropression, montre une surface beaucoup plus uniforme (Figure C.2). Des agrégats de 4 à 6 nm de hauteur sont observables (Figure C.4), ce qui tendrait à montrer que le chauffage permet une déposition beaucoup plus uniforme sur la surface d'or.

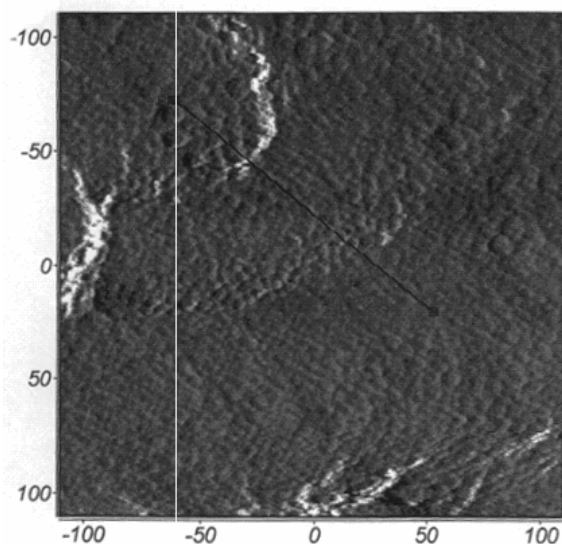


Figure C. 1. Image STM d'un dépôt de palladium de 50 nm réalisé sur un substrat d'or non-chauffé.

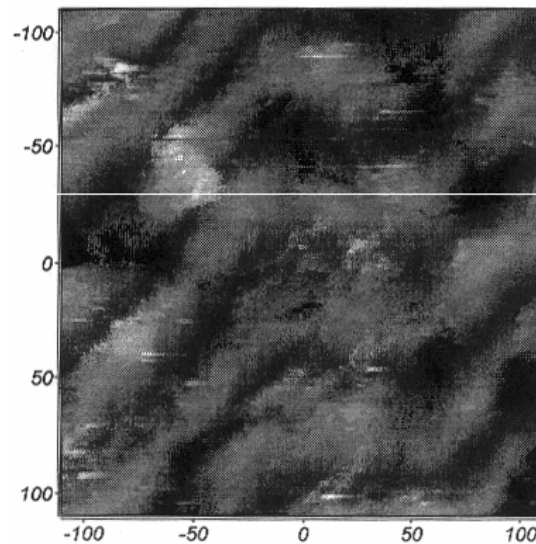


Figure C. 2. Image STM d'un dépôt de palladium de 40 nm réalisé sur un substrat d'or chauffé à 400°C.

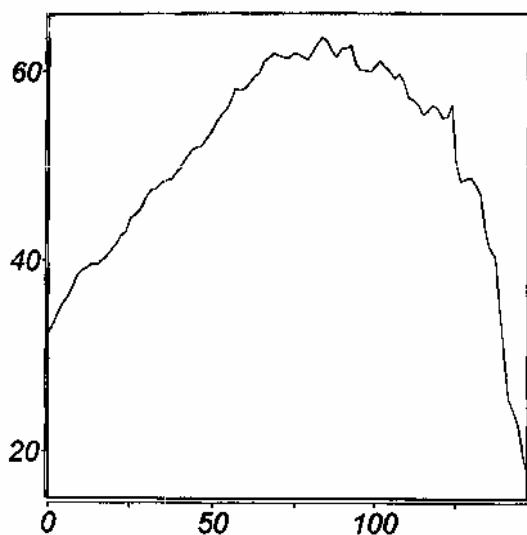


Figure C. 3 Relief d'un dépôt de palladium de 50 nm déposé sur substrat d'or non-chauffé.

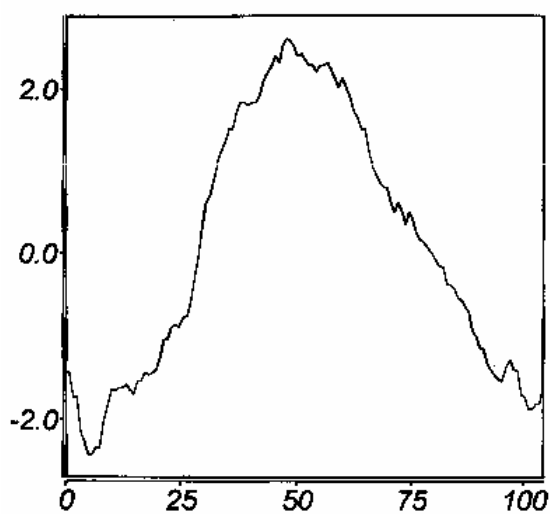


Figure C. 4 R Relief d'un dépôt de palladium de 40 nm déposé sur substrat d'or chauffé à 400°C.

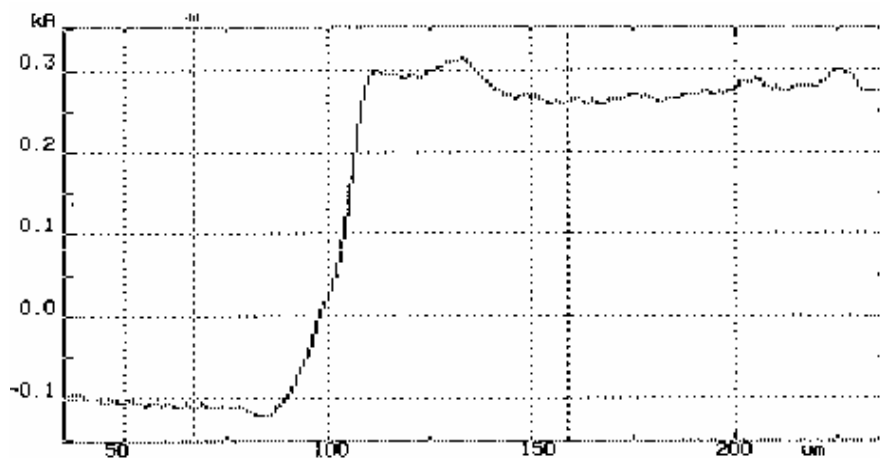


Figure C. 5. Analyse de l'épaisseur par micropression d'un dépôt de palladium réalisé par déposition sous vide sur un substrat d'or non-chauffé.

C.2.2. Mesures électrochimiques

C.2.2.1. Voltampérométrie

L'allure des voltampérogrammes est identique en position des pics et en intensité à celle des voltampérogrammes obtenus sur des films de palladium électrodéposés. L'application d'une rampe de potentiel dans la région d'absorption de l'hydrogène (à $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, entre $\eta = 10 \text{ mV}$ et $\eta = 500 \text{ mV}$) a permis de vérifier que le film évaporé ne se décolle pas du substrat d'or lorsqu'il est chargé en hydrogène et peut donc être utilisé pour effectuer des mesures quantitatives de la quantité d'hydrogène insérable dans l'électrode.

C.2.2.2. Impédance électrochimique

a) Région de la double couche

Les courbes expérimentales dans la région de la double couche montrent une ligne formant un angle avec l'axe vertical dans la représentation dans le plan complexe (comparable à celle montrée Figure 5.9). Les mesures réalisées pour un dépôt chauffé à 400°C montre une capacité de la double couche $C_{dl} = 25 \mu\text{F cm}^{-2}$. Cette valeur est environ 3 fois plus importante

dans le cas d'un dépôt non chauffé d'épaisseur similaire, ce qui est en accord avec l'allure topographique donnée par les mesures STM.

b) Région d'absorption d'hydrogène

Les courbes présentent dans le diagramme complexe une première partie formée d'une boucle capacitive suivie d'une ligne verticale en accord avec un système réflectif (voir les courbes montrées Figure 5.3). Une étude systématique en fonction de la surtension dans la régions de coexistences des phases α et β -PdH devra néanmoins être effectuée pour comparer les paramètres cinétiques du système H/Pd obtenus par évaporation avec ceux du système électrodéposé.

C.3. Conclusion et objectifs

La méthode de déposition par évaporation sous vide permet l'obtention de films minces de palladium. Ces films ont été caractérisés d'un point de vue structural et topographique à l'aide de la micropression et du STM. Leur stabilité permet une étude par électrochimie à l'aide de la voltampérométrie et spectroscopie d'impédance.

Il serait donc très intéressant de réaliser des dépôts minces de palladium (voire de nanoparticules) par évaporation en faisant varier :

- la quantité de palladium déposé

L'augmentation de la quantité de palladium peut modifier la morphologie du film. En effet, initialement, des nanoparticules peuvent être obtenues puis progressivement un film continu.

- la température d'évaporation

Comme montré dans le paragraphe C.2.1, la température du substrat pendant la déposition semble affecter la rugosité des films évaporés.

- *la nature du dépôt* (alliage or/palladium...)

La formation d'alliage peut favoriser (ou éventuellement défavoriser) l'absorption d'hydrogène dans le matériau étudié. Le système d'évaporation utilisé permet l'évaporation simultanée de deux métaux conduisant à la formation d'un alliage. Il serait par exemple intéressant d'évaporer de l'or avec du palladium ou bien encore d'autres métaux (Ru, Rh, Ni...).

- *la nature du substrat*

L'étude de l'influence de la nature du substrat ainsi que de sa rugosité apparaît pertinente. Par exemple, le palladium pourrait être évaporé sur un support de carbone vitreux ou de graphite pyrolytique hautement orienté. De plus, la rugosité du support pourrait être modifiée par un décapage chimique ou physique (bombardement ionique d'argon).

Finalement, il serait certainement très instructif de comparer la structure et les propriétés électrochimiques (notamment la quantité d'hydrogène stockée en fonction de la surtension ou de l'épaisseur du film) des films préparés par évaporation et de ceux préparés par électrodéposition.

REFERENCES

- 1 F.A. LEWIS. The Palladium Hydrogen System, Academic Press, Londres (1967).
- 2 E. WICKE et H. BRODOWSKY. Dans Topics in applied physics n°29, Hydrogen in metals II, G. Alefeld, J. Volkl, SPRINGER-VERLAG, Berlin (1978).
- 3 T. GORECKI. Materials Science and Engineering. 43, 225 (1980).
- 4 M. R. COLLONGUES. Nouveau traité de chimie minérale, tome 20, P. Pascal, Masson, Paris, 974 (1963).
- 5 H. INOUE, T. ITO, et C. IWAKURA. Electrochem. and Solid-State Letters, 2, 75 (1999).
- 6 C. IWAKURA, S. TAKEZAWA, et H. INOUE. J. Electroanal. Chem. 459, 167 (1998).
- 7 T. GRAHAM. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 136, 349 (1866).
- 8 R. VIALARD. Dans Nouveau traité de chimie minérale. Tome 1, P. Pascal, MASSON, Paris, 687 (1956).
- 9 P. MANOLATOS, M. JEROME, et J. GALLAND. Electrochim. Acta. 40, 867 (1995).
- 10 P. BRUZZONI, R.M. CARRANZA, et J.R. COLLET LACOSTE. Int. J. Hydrogen Energy. 25, 61 (2000).
- 11 T. SKOSKIEWICZ. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 76, 847 (1972); Phys. Status Solid A K 123, 6 (1972).
- 12 M. FLEISCHMANN et S. PONS. J. Electroanal. Chem. 261, 301 (1989).
- 13 S.E. JONES, E.P. PALMER, J.B. CZIRR, D.L. DECKER, G.L. JENSEN, J.M. THORNE, S.F. TAYLOR, et J. RAFELSKI. Nature 338, 737 (1989).
- 14 E. WICKE et G.H. NERNST. Ber. Bunsen. Phys. Chem. 68, 224 (1964).
- 15 W. M. MUELLER, J. P. BLACKLEDGE, et G. LIBOWITZ. Dans Metal Hydride, W. M. Mueller, J. P. Blackledge et G. Libowitz, Academic Press, New-York et Londres (1968).
- 16 K. OHTANI, T. FUJIKAWA, T. KUBOTA, K. ASAKURA, et Y. IWASAWA. Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4134 (1998).
- 17 J.L. CROLET et M.R. BONIS Dans Corrosion 2001, papier 01067, Nace international, Houston (2001).

- 18 G. ALEFELD et J. VOLKL. Dans Topics in applied physics n°28, Hydrogen in metals I, G. Alefeld, J. Volkl, SPRINGER-VERLAG, Berlin (1978).
- 19 Y. EBISUZAKI et M. O'KEEFFE. J. Phys. Chem. 72-13, 4695 (1968).
- 20 L.E.A. BERLOUIS, P.J. HALL, A.J. MacKINNON, A.W. WARK, D. MANUELLI, V. GERVAIS, et J.E. ROBERTSON. J. of Alloys and Compounds. 253-254, 207 (1997).
- 21 B. SOUFFACHE et J.P. BURGER. Deuxième congrès international d'hydrogène dans les métaux, Paris, 2A8 (1977).
- 22 F. CELANI, A. SPALLONE, P. TRIPODI, A. PETROCCHI, D. DI GIOACCHINO, M. BOUTET, P. MARINI, V. DI STEFANO, M. DI OCIAIUTI, et W. COLLIS. Fusion Technol. 29, 398 (1996).
- 23 A. DE NINNO, V. VIOLANTE, et A. LA BARBERA. Physical Review B. 56-5, 2417 (1997).
- 24 Y.K. TOVBIN et E.V. VOTYAKOV. Physics of the Solid State. 42, 1192 (2000).
- 25 C. DUVAL. Dans Nouveau traité de chimie minérale, tome 19, P. Pascal, Masson, Paris, 577 (1958).
- 26 A. Mc NABB et P. FOSTER. Trans Met. Soc. 227, 618 (1963).
- 27 R.A. ORIANI. Acta Met. 18, 147 (1970).
- 28 G.M. PRESSOUYRE. Acta Met. 28, 895 (1980).
- 29 J.P. HOARE et S. SCHULDINER. J. Electrochem. Soc. 103-3, 178 (1956).
- 30 T.A.K. AL-NAHLAWI et B.J. HEUSER. Scripta Metallurgica et Materialia. 32-10, 1619 (1995).
- 31 B. J. HEUSER et J.S. KING. J. Alloys and Compounds, 261, 225 (1997).
- 32 J. CHENE et A.M. BRASS. dans Corrosion sous contrainte, Bombannes 1990, D. DESJARDINS et R. OLTRA, Editions de Physiques, Paris 159 (1990).
- 33 P. MANOLATOS. Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et de Saint-Etienne, France (1989).
- 34 B.G. POUND dans Modern Aspects of Electrochemistry. 25, J. O'M. BOCKRIS, Plenum Press, New York, 63 (1993).

- 35 J. CHENE. Thèse, Université Paris VI (1976).
- 36 T.H. YANG, S.I. PYUN, et Y.G. YOON. Electrochim. Acta. 42-11, 1701 (1997).
- 37 T. KASUYA et M. FUJI. J. Appl. Phys. 83, 3039 (1998).
- 38 P.F. BUCKLEY, J.A. FAGAN, et P.C. SEARSON. J. Electrochem. Soc. 147, 3456 (2000).
- 39 B. BARANOWSKI. Dans Flow, Diffusion and Rate Processes, Advances of thermodynamics, vol. 6), S. Sieniutycz et P. Salamon, Edité par Taylor et Francis, New-York (1992).
- 40 D. DUDEK et B. BARANOWSKI. Polish J. Chem. 69, 1196 (1995).
- 41 B. BARANOWSKI. Journal of the Less Common Metals. 154, 329 (1989).
- 42 P. ZOLTOWSKI. Electrochim. Acta. 44, 4415 (1999); Electrochim. Acta, sous presse.
- 43 T.H. YANG et S.I. PYUN. Electrochim. Acta. 41, 843 (1996).
- 44 W.S. ZHANG, X.W. ZHANG, et H.Q. LI. J. Electroanal. Chem. 434, 31 (1997).
- 45 J.N. HAN, S.I. PYUN, et D.J. KIM. Electrochim. Acta. 44, 1797 (1999).
- 46 H. NAOHARA, S. YE, et K. UOSAKI. J. Electroanal. Chem. 473, 2 (1999).
- 47 H. NAOHARA, S. YE, et K. UOSAKI. J. Phys. Chem. 102, 4366 (1998).
- 48 H. NAOHARA, S. YE, et K. UOSAKI. Colloids and Surfaces. 154, 201 (1999).
- 49 M. BALDAUF et D.M. KOLB. Electrochim. Acta, 38-15, 2145 (1993).
- 50 A. CZERWINSKI, R. MARASSI, et S. ZAMPONI. J. Electroanal. Chem. 316, 211 (1991).
- 51 A. CZERWINSKI, I. KIERSZTYN, M. GRDEN, et J. CZAPLA. J. Electroanal. Chem. 471, 190 (1999).
- 52 M. GRDEN, J. KOTOWSKI, et A. CZERWINSKI. J. Solid State Electrochem. 3, 348 (1999).
- 53 G.T. CHEEK et W.E. O'GRADY. J. Electroanal. Chem. 277, 341 (1990); J. Electroanal. Chem. 368, 133 (1990).
- 54 R.V. BUCUR et T.B. FLAGANAN. Z. Phys. Chem NF. 88, 225 (1974).
- 55 L. GRASJO et M. SEO. J. Electroanal. Chem. 296, 2 33 (1990).

- 56 U. STUHR, H. WIPF, T.J. UDOVIC, J. WEIBMULLER, et H. GLEITER. Nanostruct. Mater. 6, 555 (1995).
- 57 S. JANBEN, H. NATTER, R. HEMPELMANN, T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, H. HAHN, et J.C. COOK. Nanostruct. Mater. 9, 579 (1997).
- 58 L. ZALUSKI, A. ZALUSKA, et J.O. STROM-OLSEN. J. of Alloys and Compounds. 253-254, 70 (1997).
- 59 U. STUHR, T. STRIFFLER, H. WIPF, H. NATTER, B. WETTMANN, S. JANSSEN, R. HEMPELMANN, et H. HAHN. J. of Alloys and Compounds. 253-254, 393 (1997).
- 60 Y. LI et Y.T. CHENG. Int. J. Hydrogen Energy. 21-4, 281 (1996).
- 61 F.A. LEWIS. Int. J. Hydrogen Energy. 21-6, 461 (1996).
- 62 V. BREGER et E. GILEADI. Electrochim. Acta. 16, 177 (1971).
- 63 X.Q. TONG, Y.SAKAMOTO, F.A. LEWIS, R.V. BUCUR et K. KANDASAMY. Int. J. Hydrogen Energy. 22-2/3, 141 (1997).
- 64 B.E. CONWAY et G. JERKIEWICZ. J. Electroanal. Chem. 357, 47 (1993).
- 65 G. JERKIEWICZ et A. ZOLFAGHARI. J. Electrochem. Soc. 143-4, 1240 (1996).
- 66 W.S. ZHANG, X.W. ZHANG, et H.Q. LI. J. Electroanal. Chem. 434, 31 (1997).
- 67 C.C. HU et T.C. WEN. J. Electrochem. Soc. 142-5, 1376 (1995).
- 68 L. GAO et B.E. CONWAY. Electrochim. Acta. 39-11/12, 1681 (1994).
- 69 T. KESSLER, A. VISINTIN, A.E. BOLZAN, G. ANDREASEN, R.C. SALVAREZZA, W.E. TRIACA, et A.J. ARVIA. Langmuir. 12, 6587 (1996).
- 70 J. BARBER, S. MORIN, et B.E. CONWAY. J. Electroanal. Chem. 446, 125 (1998).
- 71 A. LASIA. Can. J. Chem. 75, 1615 (1997).
- 72 J.P. CHEVILLOT, J. FARCY, C. HINNEN, et A. ROUSSEAU. J. Electroanal. Chem. 64, 39 (1975).
- 73 W.S. ZHANG et X.W. ZHANG. J. Electroanal. Chem. 445, 55 (1998).
- 74 M.E. MARTINS, C.F. ZINOLA, G. ANDREASEN, R.C. SALVAREZZA, et A.J. ARVIA. J. Electroanal. Chem. 445, 135 (1998).
- 75 I. A. BAGOTSKAYA. Zhur.Fiz. Khim, 36, 2667 (1962).

- 76 A. N. FRUMKIN. Dans Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3, Interscience, New-York (1963).
- 77 G. ZHENG, B.N.POPOV, et R.E. WHITE. J. Electrochem. Soc. 142-1, 154 (1995).
- 78 C. LIM et S.I. PYUN. Electrochim. Acta. 39, 363 (1994).
- 79 G. MENGOLI, M. FABRIZIO, C. MANDUCHI, et G. ZANNONI. Electrochim. Acta. 39-1, 1795 (1994).
- 80 R.V. BUCUR et F. BOTA. Electrochim.. Acta. 28-10, 1373 (1983).
- 81 J.P. HOARE et S. SCHULDINER. J. Electrochem. Soc. 103-4, 337 (1956).
- 82 M.W. BREITER. J. Electroanal. Chem. 81, 275 (1977)
- 83 T. MEBRAHTU, J.F. RODRIGUEZ, M.E. BOTHWELL, I.F. CHENG, D.R. LAWSON, J.R. McBRIDE, R. MARTIN, et M.P. SORIAGA. J. Electroanal. Chem. 267, 351 (1989).
- 84 D.L. DONOHUE et P. PETEK. Anal Chem. 63, 740 (1991).
- 85 E. BRILLAS, J. ESTEVE, G. SARDIN, J. CASADO, X. DOMENECH, et J.A. SANCHEZ-CABEZA. Electrochim. Acta. 37-2, 215 (1992).
- 86 J. CHENE, J. GALLAND, et P. AZOU. Deuxième congrès intrnational l'hydrogène dans les métaux, Paris (1977).
- 87 J.S.L.I. LEACH et S.R.J. SAUNDERS. J. Electrochem. Soc. 113-7, 681 (1966).
- 88 Q.M. YANG, M. CIUREANU, D.H. RYAN, et J.O. STROM-OLSEN. J. Electrochem. Soc. 141-8, 2108 (1994).
- 89 J.N. HAN, S.I. PYUN, et T.H. YANG. J. Electrochem. Soc. 144-12, 4266 (1997).
- 90 D.R. LAWSON, M.J. TIERNEY, I.F. CHENG, L.S. VAN DYCKE, M.W. ESPENSCHIED, et C.R. MARTIN. Electrochim. Acta. 36-9, 1515 (1991).
- 91 S.Y. QIAN, B.E. CONWAY, et G. JERKIEWICZ. Int. J. Hydrogen Energy. sous presse; Incorporating Faraday Trans. 11, 2805 (1999).
- 92 L.J. GAO et B.E. CONWAY. J. Electroanal. Chem. 395, 261 (1995).
- 93 S. HEINZE. Thèse. Université de Bourgogne, France (2000).
- 94 S.I. PYUN, C. LIM, et K.B. KIM. J of Alloys and Compounds. 203, 149 (1994).
- 95 E. STORMS. Fusion Technol. 29, 261 (1996).

- 96 H. UCHIKAWA, T. OKAZAKI, et K. SATO. Jpn. J. Appl. Phys. 32, 5095 (1993).
- 97 L. FITOUSSI. Thèse. Université Paris Sud (1969).
- 98 T.C. WEN et C.C. HU. J. Electrochem. Soc. 140-4, 988 (1993).
- 99 J.O'M. BOCKRIS et Z. MINEVSKI. Int. J. Hydrogen Energy. 25, 747 (2000).
- 100 E. GILEADI, M.A. FULLENWIDER, et J. O'M. BOCKRIS. J. Electrochem. Soc. 113-9, 926 (1966).
- 101 W. BECK, J. O'M. BOCKRIS, J. McBREEN, et L. NANIS. Proc. Royal. Soc. Serie A. 290, 220 (1966).
- 102 M.A.V. DEVANATHAN et Z. STACHURSKI, Proc. Roy. Soc., London, A270, 90 (1962).
- 103 M.A.V. DEVANATHAN et Z. STACHURSKI. J. Electrochem. Soc. 111, 619 (1964).
- 104 J. CRANK. The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford (1975).
- 105 N. BOES et H. ZUCHNER. J. Less Common Metals. 49, 223 (1976).
- 106 C. MONTELLA. J. Electroanal. Chem. 465, 37 (1999).
- 107 J.S. CHEN, R. DURAND, et C. MONTELLA. J. Chim. Phys. 91, 383 (1994).
- 108 K. AOKI, Y. OGATA, K. KUSAKABE, et S. MOROOKA. Int. J. Hydrogen Energy. 23-5, 325 (1998).
- 109 A. LASIA et D. GREGOIRE. J. Electrochem. Soc. 142-10, 3393 (1995).
- 110 G.M. PRESSOUYRE, J. DOLLET, et B. VIEILLARD-BARON. Mem. Et. Sci. Rev. Met. 217 (1982).
- 111 T.Y. ZHANG et Y.P. ZHENG. Acta mater. 46-14, 5023 (1998).
- 112 Y.P. ZHENG et T.Y. ZHANG. Acta mater. 46-14, 5035 (1998).
- 113 J.O'M. BOCKRIS. Congrès Unieux. 286 (1973).
- 114 P. CURIE et J. CURIE. C.R. Acad. Sci. 91, 294 (1880).
- 115 G. SAUERBREY. Z. Phys. 155, 206 (1959).
- 116 V. E. GRANSTAFF et S. J. MARTIN. J. Appl. Phys. 75, 1319 (1994).
- 117 D.A. HARRINGTON. J. Electrochem. Soc. 403, 11 (1996); 449, 9 (1998).
- 118 D.A. HARRINGTON et P. van den DRIESSCHE. Electrochim. Acta. 44, 4321 (1999).

- 119 C. LIM et S.I. PYUN. *Electrochim. Acta.* 38-18, 2645 (1993).
- 120 J. O'M. BOCKRIS, J. McBREEN, et L. NANIS. *J. Electrochem. Soc.* 112, 1025 (1965).
- 121 D.A. HARRINGTON et B.E. CONWAY. *Electrochim. Acta.* 32-12, 1703 (1987).
- 122 A. LASIA. *Polish J. Chem.* 69, 639 (1995).
- 123 A. LASIA. Dans Proceedings of the Symposium on Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption, B.E. CONWAY et G. JERKIEWICZ, The Electrochemical Society. 94-21, 261 (1994).
- 124 A. LASIA. Application of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, soumis.
- 125 G. JORGE, R. DURAND, R. FAURE, et R. YVARI. *J. Less-Common Met.* 145, 383 (1998).
- 126 S.I. PYUN, T.H. YANG, et C.S. KIM. *J. Applied Electrochem.* 26, 953 (1996).
- 127 S. PAJKOSSY, T. WANDLOWSKI, et D.M. KOLB. *J. Electroanal. Chem.* 414, 209 (1996).
- 128 T. PAJKOSSY. *J. Electroanal. Chem.* 364, 111 (1994).
- 129 G. J. BRUG, A. L. G. VAN DER EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, et J. H. SLUYTERS. *J. Electroanal. Chem.* 176, 275 (1984).
- 130 D. ORATA et D.A. BUTTRY. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 109 (1987).
- 131 R.M. TORRESI, S.I. CORDOBA-TORRESI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, et H. TAKENOUTI. *Synt. Met.* 61, 291 (1993).
- 132 S. BOUKRANE, C. GABRIELLI, F. HUET, et M. KEDDAM. *Electrochim. Acta.* 38, 1023 (1993).
- 133 C. GABRIELLI, M. KEDDAM, F. MINOUFLET, et H. PERROT. *Electrochim. Acta.* 41, 1217 (1996).
- 134 H. YANG et J. KWAK. *J. Phys. Chem. B.* 101, 4656 (1997).
- 135 C. GABRIELLI, M. KEDDAM, F. MINOUFLET-LAURENT, N. NADI, et H. PERROT. *Polish J. Chem.* 71, 1171 (1997).

- 136 C. GABRIELLI, M. KEDDAM, N. NADI, et H. PERROT. *Electrochim.. Acta.* 44, 2095 (1999).
- 137 C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. PERROT, M.C. PHAM, et R. TORRESI. *Electrochim.. Acta.* 44, 4217 (1999).
- 138 P. BRUZZONI, R.M. CARRANZA, J.R. COLLET LACOSTE et E.A. CRESPO. *Electrochim. Acta.* 44, 2693 (1999).
- 139 C. MONTELLA. *J. Electroanal. Chem.* 480, 150 (2000); *J. Electroanal. Chem.* 480, 166 (2000).
- 140 M. IINO. *Acta Metall.* 30, 367 (1982).
- 141 J. R. MacDONALD, J. SCHOONMANN, et A. P. LEHNER. *J. Electroanal. Chem.* 131, 77 (1982).
- 142 G. BAILLARGEON. *Probabilité, statistique et techniques de régression*, Les Editions SMG, Trois-Rivières (1989).
- 143 A. LASIA. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application in Modern Aspects of Electrochemistry*. R.E. WHITE, B.E. CONWAY, et J.O'M. BOCKRIS, Plenum Press, New-York, p. 143.
- 144 H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA. *Comprehensive treatise of Electrochemistry.* 4, 15 (1984).
- 145 M. PROSKURINA et A. N. FRUMKIN. *Trans. Faraday Soc.*, 31, 110 (1935).
- 146 S. SCHULDINER, B. PIERSMA, et T.B. WARNER. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 573 (1966).
- 147 A.A. MICHRI, A.G. PSCHENICHNIKOV, et R. Kh. BURSHTIN. *Elektrokhimiya*, 8, 364 (1972).
- 148 K. ENGELSMANN, W.J. LORENZ, et E. SCHMIDT. *J. Electroanal. Chem.* 114, 1 (1980).
- 149 A. HAMELIN. *Modern aspects of Electrochemistry*, Edité par B. E. Conways, J.O'M. Bockris et K. White, 16, chapitre 1, plenum, New-York (1985).

- 150 S. SZPAK, P.A. MOSSIER-BOSS, S.R. SCHARBER, et J.J SMITH. J. Electroanal. Chem. 337, 147 (1992).
- 151 R.F. BUNSHAH. Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications (1983).
- 152 D.A.J. RAND et R. WOODS. J. Electroanal. Chem. 44, 83 (1973); J. Electroanal. Chem. 31, 29 (1971); J. Electroanal. Chem. 36, 57 (1972).
- 153 B.E. CONWAY, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, W.B.A. SHARP, et E. CRIDDLE. Anal. Chem. 45, 1331 (1973).
- 154 B.E. CONWAY, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, et F.C. HO. J. Vac. Sci. Technol. 14, 351 (1977).
- 155 J.N. HAN et S.I. PYUN. Electrochim. Acta. 45, 2781 (2000).
- 156 A.N. FRUMKIN et N. ALADJALOVA. Acta Physicochem. U.S.S.R. 19, 1 (1944).
- 157 M.W. BREITER. J. Electroanal. Chem. 109, 253 (1979).
- 158 H. YOSHITAKE, G. MUTO, et K. OTA. J. Electroanal. Chem. 401, 81 (1996).
- 159 R.V. BUCUR et F. BOTA. Electrochim. Acta. 27, 521 (1982).
- 160 R.V. BUCUR. Z. Phys. Chem. N;F. 143, 217 (1985).
- 161 H. EHAHOUN. Thèse. Université Paris VI (2001).
- 162 K.K. KANASAWA. Anal. Chim. Acta, 175, 99 (1985).
- 163 S. MORIN, H. DUMONT, et B.E. CONWAY. J. Electroanal. Chem. 412, 39 (1996).
- 164 Y. CHOQUETTE, L. BROSSARD, A. LASIA, et H. MENARD. J. Electrochem. Soc. 137, 1723 (1990).
- 165 R. KARIMI SHERVEDANI et A. LASIA. J. Electrochem. Soc. 144, 2652 (1997).
- 166 L. CHEN et A. LASIA. J. Electrochem. Soc. 140, 2464 (1993).
- 167 C. HITZ et A. LASIA. J. Electroanal. Chem. Sous presse.
- 168 D.M. SOARES, M.U. KLEINKE, I. TORRIANI, et O. TESCHKE. Int. J. Hydrogen Energy. 19-7, 573 (1994).
- 169 A. LASIA et A. RAMI. J. Electroanal. Chem. 294, 123 (1990).