



Etude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène formé par voie électrochimique sur différents métaux

Nawel Amokrane

► **To cite this version:**

Nawel Amokrane. Etude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène formé par voie électrochimique sur différents métaux. Autre. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2007. Français. <NNT : 2007PAO66088>. <tel-01358691>

HAL Id: tel-01358691

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01358691>

Submitted on 1 Sep 2016

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :

Génie des Procédés et Haute Technologie

Présentée par :

Nawel AMOKRANE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

**ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE L'ABSORPTION DE
L'HYDROGENE FORME PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE
SUR DIFFERENTS METAUX.**

Soutenu le 12 juin 2007

Devant le jury d'examen composé de :

Mr J. AMOUROUX	Président de Jury
Mr A. LASIA	Rapporteur
Mr M. GERÔME	Rapporteur
Mr R. NOGUEIRA	Examineur
Mr C. GABRIELLI	Directeur de thèse

À ma fille Lana

REMERCIEMENTS

Comme le veut la tradition, je vais tenter de satisfaire au difficile exercice de la page de remerciements, peut-être la tâche la plus ardue de ces années de thèse. Non qu'exprimer ma gratitude en vers les personnes en qui j'ai trouvé un soutien soient contre ma nature, bien au contraire. La difficulté tient plutôt dans le fait de n'oublier personne. C'est pourquoi, je remercie par avance ceux dont le nom n'apparaît pas dans cette page et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre. Ils se reconnaîtront.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Claude DELOUIS, directeur du laboratoire LISE, pour avoir permis de réaliser ma thèse dans de très bonnes conditions matérielles et scientifiques.

Toute ma gratitude va à Monsieur Andrzej LASIA, professeur à l'université de Sherbrooke, ainsi qu'à Monsieur Michel GERÔME, maître de conférence à l'Ecole Centrale Paris, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse.

Que Monsieur Ricardo NOGUIERA, professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, et Jacques AMOUROUX, Professeur à l'université Paris VI, qui ont accepté de participer à mon jury de thèse trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Claude GABRIELLI, directeur de recherche au CNRS, de m'avoir accueillie et encadré tout au long de ce travail. Enfin, je voudrais sincèrement vous remercier de votre gentillesse à mon égard.

Je suis très heureuse de témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur George MAURIN, directeur de recherche au CNRS, pour avoir suivie avec un grand intérêt l'avancement de mes recherches et m'avoir fait profiter de sa riche expérience.

Je remercie également Monsieur Hubert PERROT, chargé de recherche au CNRS, pour son soutien, sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Oscar Rosa MATTOS de m'avoir accueilli si chaleureusement au sein de son laboratoire durant les trois mois de stage.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble des membres du LISE, le personnel scientifique, technique et administratif, pour leur esprit de collaboration et pour l'aide constante qu'ils m'ont apportées : chacun a toujours mis en avance ses compétences et son enthousiasme pour contribuer à l'accomplissement de ce travail. Je cite plus particulièrement :

- Messieurs Jean-Pierre TOQUE et Daniel ROSE, pour leur aide précieuse, leur gentillesse et leur grande disponibilité dans les domaines de l'électronique et de l'informatique,
- Monsieur Guy FAULCHET pour la qualité de dépôts qu'il a réalisés, sans lesquels je n'aurais pas pu suivre ce travail,
- Monsieur Jean-Louis PERNIERE, pour les réparations des différentes pièces mécanique,
- Mesdames Isabelle CHOQUET, Véronique MARTIN et Martine PAUL, pour leurs taches administratives, leur sourire mais surtout pour nos conversations amicales.

Une pensée toute particulière à mon amie Melle Myriam NOBIAL, doctorante au laboratoire LISE, pour son soutien et ces encouragements dans les moments très difficiles, aussi merci pour les bon moments passé ensemble.

J'associe tous ces remerciements à mes ami (es), toutes personnes que j'ai rencontré durant mon parcours de formation de doctorale et tout particulièrement de Priscilla, Elodie, Lila, Sanae, Mamié, Cosméline, Leila, Celia et surtout Kamel pour leur amitié, leur soutien sans faille dans des moments de doute, l'entraide dont ils ont toujours fait preuve et de l'ambiance amicale qu'ils ont su faire régner au sein du laboratoire.

Quoi qu'il en soit, tous les remerciements ne suffiraient pas à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers tous ceux qui m'ont aidée au cour de ces années. J'ai beaucoup appris tant sur les plans scientifiques et techniques que sur le plan humain. La thèse est une aventure assez exceptionnelle, qui malgré les moments parfois très difficiles une satisfaction finale qui vaut tous les efforts fournis.

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille qui m'a encouragée et soutenue tout au long de ces années sans jamais douter de mes capacités.

Enfin, je voudrais dire merci à Karim, qui depuis bientôt cinq ans m'accompagne. Merci pour ta patience, ton soutien et surtout de tes encouragements tout au long de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
CHAPITRE 1. INTERACTIONHYDROGENE-METAL	15
1.1. Position du problème	16
1.2. Réaction électrochimique impliquant l'hydrogène dans les métaux	18
1.2.1. Mécanisme d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène	19
1.2.2. Rugosité de surface	20
1.2.3. Isotherme d'adsorption	21
1.2.4. Les sites d'adsorption de l'hydrogène	22
1.2.5. L'absorption de l'hydrogène dans les métaux	23
1.2.6. Désorption en milieu électrolytique	24
1.2.7. Influence des impuretés sur les mécanismes de surface	25
1.2.8. Influence des additifs	25
REFERENCES	27
CHAPITRE 2. CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES	29
2.1. Méthodes électrochimiques	30
2.1.1. Méthodes stationnaires et quasi stationnaires	30
2.1.1.1. Voltampérométrie cyclique et courbes de polarisation	30
2.1.1.1.1. Principe	30
2.1.1.1.2. Dispositif expérimental	31
2.1.1.2. La perméation électrochimique	31
2.1.1.2.1. Principe de la perméation électrochimique	32
2.1.1.2.2. Lois de diffusion de l'hydrogène dans une membrane	33
2.1.1.2.3. Dispositif expérimental	34
2.1.1.3. La microbalance à quartz électrochimique	35
2.1.2. Méthodes non stationnaires	36
2.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	36
2.1.2.1.1. Principe	37
2.1.2.1.2. Dispositif expérimental	40
2.1.2.2. Impédance électrogravimétrique	41
2.1.2.2.1. Principe	41
2.1.2.2.2. Dispositif expérimental	42

2.1.2.3.	Fonction de transfert de perméation	43
2.1.2.4.	Admittance électroacoustique	44
2.1.2.4.1.	Modélisation du quartz	44
2.1.2.4.2.	Paramètres de l'impédance électroacoustique	45
2.2.	L'appareillage électrochimique	46
2.2.1.	Cellules d'électrodéposition	46
2.2.2.	Cellules d'étude électrochimique	46
2.2.3.	Les électrodes	48
2.2.3.1.	Électrode de travail	48
2.2.3.1.1.	Film de métal déposé sur l'or	48
2.2.3.1.2.	Autres électrode utilisées	50
2.2.3.2.	Contre électrode, électrode de référence	50
2.2.4.	Les solutions électrolytiques	51
	REFERENCES	52
	CHAPITRE 3. PHENOMENES DE SURFACE	53
3.1.	Relaxation de l'hydrogène adsorbé	54
3.1.1.	Introduction	54
3.1.2.	Rappels bibliographiques	55
3.1.2.1.	Aspects physiques du dégagement gazeux	55
3.1.2.2.	Aspects électrochimiques du dégagement d'hydrogène	56
3.1.3.	Résultats expérimentaux	56
3.1.3.1.	Courbes courant- tension	56
3.1.3.2.	Mesures d'impédances	59
3.1.3.2.1.	Mesures sur une électrode de platine	59
3.1.3.2.2.	Comparaison entre électrode à disque tournant et la cellule à jet	61
3.1.3.2.2.1.	Courbes courant tension	62
3.1.3.2.2.2.	Diagrammes d'impédance	64
3.1.3.2.3.	Mesures sur le fer et le palladium	65
3.1.3.3.	Résistance de transfert de charge R_t (platine)	67
3.1.4.	Modèle	68
3.1.4.1.	Modèle d'impédance dans le cas du fer et du platine	68
3.1.4.2.	Modèle d'impédance dans le cas du palladium	72
3.1.5.	Discussion des résultats obtenus	74

3.1.6.	Conclusion	75
3.2.	L'adsorption -absorption de l'hydrogène dans des couches minces de fer	76
3.2.1.	Rappel sur le système hydrogène/palladium sous perturbation de faible amplitude	76
3.2.1.1.	Mesures d'impédance	76
3.2.1.2.	Résistance de transfert de charge R_t	78
3.2.2.	Etude de la pénétration de l'hydrogène dans des couches minces de fer	80
3.2.2.1.	Etude du système H/Fe dans un milieu acide (0,1 M H ₂ SO ₄)	80
3.2.2.1.1.	Obtention de l'état stationnaire	80
3.2.2.1.2.	Courbes courant- tension	81
3.2.2.1.3.	Impédances électrochimiques	82
3.2.2.1.4.	Variation de la résistance de transfert	83
3.2.2.2.	Etude du système H/Fe dans un milieu basique (1M NaOH)	85
3.2.2.2.1.	Courbes courant- tension	85
3.2.2.2.2.	Impédance électrochimique	85
3.2.2.2.3.	Variation de la résistance de transfert et la capacité de la double couche	86
3.2.2.3.	Aspect théorique et modélisation	89
3.2.2.3.1.	Description du modèle mathématique	90
3.2.2.3.2.	Discussion des résultats obtenus	100
3.2.2.4.	Conclusion	103
3.3.	Conclusion	104
	REFERENCES	105
	CHAPITRE4. PHENOMENES EN VOLUME	108
4.1.	Perméation de l'hydrogène dans une membrane métallique	109
4.1.1.	Rappel Bibliographique	109
4.1.2.	Aspect théorique et modélisation	110
4.1.2.1.	Description du modèle mathématique	111
4.1.2.1.1.	Description de l'interaction Métal/ Hydrogène	111
4.1.2.1.2.	Description du modèle pour une membrane	112
4.1.2.1.3.	Régime stationnaire	113
4.1.2.1.4.	Analyse en petit signaux	114
a-	Calcul de l'impédance d'entrée et la fonction de transfert de perméation	116

b-	Calcul de l'impédance de sortie	117
4.1.3.	Etude expérimentale	119
4.1.3.1.	Courant stationnaire de perméation	120
4.1.3.2.	Courbes de perméation	121
4.1.3.3.	Impédance électrochimique et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire	122
4.1.3.3.1.	Impédance d'entrée $\Delta E_1/\Delta I_1$	122
4.1.3.3.2.	Impédance électrochimique de sortie $\Delta E_2/\Delta I_2$	125
4.1.3.3.3.	Fonction de transfert $\Delta I_2/\Delta I_1$	127
4.1.3.4.	Conclusion	131
4.1.3.5.	Etude du système dans le cas du fer en présence d'un additif : Benzotriazole	132
4.1.3.5.1.	Influence de la concentration du Benzotriazole (BT)	133
4.1.3.5.1.1.	Transitoire de perméation	133
4.1.3.5.1.2.	Impédance d'entrée et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire	134
4.1.3.5.1.3.	Analyse des paramètres cinétiques	136
4.1.3.5.1.3.1.	Résistance de transfert de charge	136
4.1.3.5.1.3.2.	Rendement de perméation	137
4.1.3.5.1.3.3.	Coefficient de diffusion	137
4.1.3.5.2.	Influence du potentiel de la face d'entrée	139
4.1.3.5.2.1.	Impédance d'entrée et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire	139
4.1.3.5.2.2.	Résistance de transfert de charge	140
4.1.3.5.2.3.	Coefficient de diffusion	142
4.1.3.5.3.	Influence de l'épaisseur de la membrane de fer	143
4.1.3.5.3.1.	Impédance d'entrée et fonction de transfert en régime stationnaire	143
4.1.3.5.3.2.	Résistance de transfert de charge	144
4.1.3.5.4.	Comparaison avec le modèle	145
4.1.3.6.	Conclusion	147
4.2.	Evaluation de la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal	148
4.2.1.	Voltampérométrie cyclique et massique	148
4.2.1.1.	Influence du potentiel appliqué	149

4.2.1.2.	Influence de la vitesse de balayage	149
4.2.1.3.	Etude des charges d'hydrogène adsorbé et absorbé dans le film de palladium	151
4.2.1.4.	Conclusion	153
4.2.2.	Etude du système hydrogène /palladium par des techniques piezo-électriques	153
4.2.2.1.	Evolution de la fréquence microbalance du système palladium/hydrogène	153
4.2.2.2.	Fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m / \Delta E$	155
4.2.2.2.1.	Evolution de la fréquence et du courant	155
4.2.2.2.2.	Mesures de fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m / \Delta E$	156
4.2.2.3.	Conclusion	159
4.2.3.	Admittance électroacoustique	159
4.2.3.1.	Evolution de la fréquence série et de la résistance motionnelle en fonction du potentiel appliqué	159
4.2.3.2.	Evolution de la fréquence série et de la résistance motionnelle en fonction de l'épaisseur	161
4.2.3.3.	Evolution de la fréquence série et de la résistance motionnelle au cours du chargement en hydrogène	162
4.2.3.4.	Conclusion	165
4.2.4.	Conclusion générale	166
	REFERENCES	167
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	169
	ANNEXE A	173

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'hydrogène qui est le premier élément du tableau de Mendeleïev, est connu pour pénétrer très facilement dans de nombreux matériaux. Ce phénomène peut être avantageusement utilisé pour stocker l'hydrogène en vue d'alimenter des générateurs de puissance comme les piles à combustible ou pour réaliser des électrodes de batteries électrochimiques. Mais il peut également avoir des conséquences dramatiques en occasionnant des fuites à travers les parois des containers ou des canalisations, et aussi en fragilisant la structure du matériau-hôte. C'est un problème majeur que l'on peut rencontrer dans les aciers sous contrainte, où la pénétration de l'hydrogène, résultant par exemple d'un phénomène de corrosion, peut entraîner la rupture de structures métalliques. La fragilisation des aciers par l'hydrogène a donc fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et appliquées

L'hydrogène peut pénétrer dans un métal par un processus physique sous l'effet d'une haute pression ou plus couramment sous l'effet d'un processus électrochimique cathodique, par exemple lors de l'électrolyse de l'eau, au cours du dépôt électrolytique de métaux électronégatifs comme le zinc ou le nickel ou encore sous l'effet de la corrosion, notamment en milieux acide ou marin.

L'électrochimie est donc un moyen particulièrement commode pour générer de l'hydrogène susceptible d'être impliqué dans un phénomène de pénétration, (mais) aussi elle peut être utilisée comme moyen d'étude du processus de génération et d'adsorption de l'hydrogène à la surface d'un métal ou du processus de pénétration et diffusion à l'intérieur de ce métal. Ainsi, par exemple, des travaux ont été développés à l'UPR15 du CNRS sur la pénétration de l'hydrogène dans le palladium chargé électrolytiquement. Ils ont montré en particulier l'importance des phénomènes de surface, comme l'adsorption d'hydrogène à la surface du métal, sur la cinétique d'insertion de l'hydrogène. Il a été également mis en évidence que l'épaisseur de la feuille de palladium servant d'électrode a une influence sur les phénomènes électrochimiques de surface [1]. Une étude en fonction de l'épaisseur du

matériau s'est révélée indispensable pour séparer les processus de surface des processus en volume.

Notre travail portera sur la corrélation entre les phénomènes électrochimiques se produisant à la surface d'une électrode métallique impliquant de l'hydrogène adsorbé et les phénomènes se produisant dans le volume du métal, impliquant de l'hydrogène atomique absorbé. Trois métaux typiques, le fer, le palladium et le platine seront utilisés. Notre démarche consistera à utiliser toute une gamme de méthodes électrochimiques en régime stationnaire, en régime transitoire ou en petits signaux, comme la spectroscopie d'impédance pour étudier les réactions de surface, la méthode de Devanathan pour étudier la perméation au travers d'une membrane métallique, ou encore la microgravimétrie à quartz pour évaluer l'insertion. Un grand effort de modélisation sera également fait pour proposer des modèles réactionnels et leur expression mathématique dans le cas des méthodes utilisant des petits signaux : impédance électrochimique ou fonction de transfert de perméation, impédance électroacoustique...

Ce mémoire est organisé en 4 chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous exposerons les problèmes liés à la pénétration de l'hydrogène dans les métaux, et les mécanismes mis en jeu seront présentés.

- Le chapitre deux sera consacré aux conditions expérimentales mises en jeu ; on y définira notamment les milieux et la nature des matériaux étudiés et on y décrira les diverses techniques expérimentales utilisées.

Les résultats concernant l'étude du système hydrogène/ structure métallique dans différents milieux en fonction de plusieurs paramètres, seront exposés dans les chapitres 3 et 4 :

- Dans le troisième chapitre seront présentés en deux parties les résultats expérimentaux relatifs aux phénomènes de surface du métal. La première partie sera relative à la relaxation de l'hydrogène adsorbé et absorbé sur trois métaux : platine, fer et palladium, qui se distinguent par leur potentialité d'absorber l'hydrogène. Dans la seconde partie, on étudiera l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène dans des couches mince de fer sous polarisation cathodique et on proposera un modèle. Les résultats obtenus avec le fer seront comparés à ceux obtenus avec des couches minces de palladium (sachant que le platine n'absorbe pas l'hydrogène).

- Le chapitre quatre traitera des processus en volume. On étudiera la diffusion de l'hydrogène à travers une membrane métallique et on s'intéressera particulièrement à l'influence de ce phénomène de pénétration de l'hydrogène dans la masse métallique sur la cinétique réactionnelle de sa formation à la surface d'entrée. Pour évaluer la quantité d'hydrogène inséré dans un film mince métallique, nous allons explorer la possibilité d'utiliser les techniques piézo-électriques. Ce travail concernera uniquement le palladium, car des difficultés ont été rencontrées avec le fer à cause du dégagement gazeux. On proposera un modèle rendant compte des résultats expérimentaux, où l'on considère la compétition entre deux modes de pénétration et la présence d'un changement de phase du palladium en hydrure de palladium.

Enfin nous concluons en rappelant les principaux résultats et en proposant quelques perspectives.

REFERENCES

[1] P. P. GRAND, «Etude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide», thèse de Sherbrooke et de Paris VI, 2001.

CHAPITRE 1

INTERACTION HYDROGENE- METAL

CHAPITRE 1

INTERACTION HYDROGENE- METAL

1.1. Position du problème

La connaissance des processus liés à l'interaction de l'hydrogène avec un métal est très importante, à la fois, pour lutter contre des phénomènes de dégradation des matériaux, mais aussi pour optimiser de nombreux procédés industriels en particulier pour la production de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. L'hydrogène peut s'insérer dans de nombreux métaux et modifier leurs propriétés [1]. Deux paramètres, le coefficient de diffusion D_H et la capacité d'insertion d'hydrogène dans le métal, caractérisent l'interaction hydrogène/métal. Le tableau 1.1 nous donne les valeurs de ces paramètres pour quelques métaux :

Tableau 1.1 : Valeurs du coefficient de diffusion D_H et de la capacité d'insertion de l'hydrogène dans le métal [2].

	Taille de la maille Å	D_H cm ² /s	Capacité d'insertion de l'hydrogène (rapport atomique (H/Métal))
Fer	2,86	$8 \cdot 10^{-5}$	0,01
Palladium	4,025	$3,5 \cdot 10^{-7}$	0,6
platine	3,92	$7 \cdot 10^{-7}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$

Nous constatons sur le Tableau 1.1 que la capacité d'insertion et le coefficient de diffusion de l'hydrogène changent considérablement d'un métal à l'autre, alors, qu'on croit souvent que l'hydrogène diffuse facilement dans les métaux en raison de sa petite taille. La capacité d'insertion de l'hydrogène dans le pallium (H/Pd) = 0,6 tandis que la pénétration de l'hydrogène dans le platine est négligeable.

L'étude de la pénétration de l'hydrogène dans les métaux concerne plusieurs domaines d'application :

- De nombreux travaux ont été consacrés à la fragilisation des aciers par l'hydrogène. Ce problème a entraîné des efforts considérables pour modifier les métaux, lutter contre la source d'hydrogène, protéger les surfaces par les revêtements etc...

- Le stockage et le transport de l'hydrogène sous pression posent aussi des problèmes importants dans l'industrie à cause des risques de fuites. Ce phénomène limite l'utilisation de l'hydrogène comme carburant notamment pour les piles à combustibles.

Dans de nombreux cas l'hydrogène est d'origine électrochimique :

- Par polarisation cathodique (exemple protection cathodique).
- Par corrosion spontanée (exemple du fer dans l'eau).
- Par électrodéposition (exemple du zinc).

La figure 1.1 présente un schéma général de l'interaction de l'hydrogène avec le métal où l'on trouve à la fois des réactions en surface et, éventuellement, un processus de pénétration de l'hydrogène dans le métal :

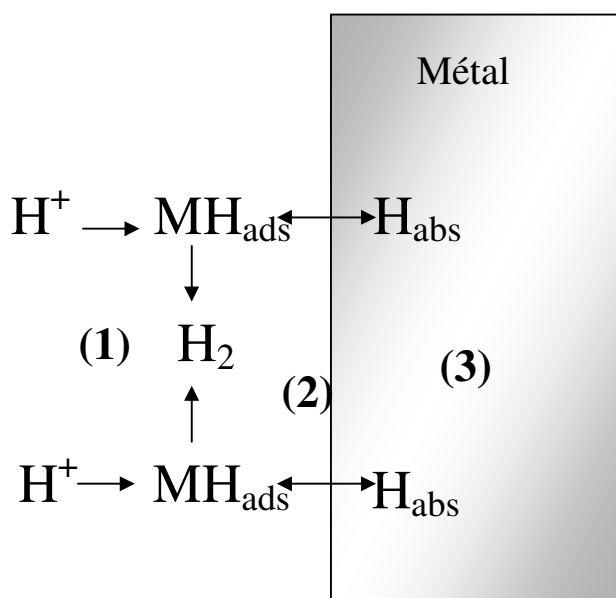


Figure 1.1. Schéma général de l'interaction de l'hydrogène avec le métal où l'on trouve à la fois des réactions en surface et éventuellement un processus de pénétration de l'hydrogène dans le métal.

Les processus impliquant l'hydrogène sur et dans le métal se décomposent en plusieurs étapes.

Les réactions en surface, se décomposent en :

- réduction de H^+ ou H_2O en H atomique.
- adsorption sur la surface cathodique (1) : formation de l'hydrogène adsorbé,

- dégagement de l'hydrogène moléculaire par voie chimique ou électrochimique,
- réaction de pénétration (2) : il y a équilibre entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène absorbé à l'interface du métal.

Les processus en volume (au sein du métal (3)) sont principalement liés à la diffusion de l'hydrogène absorbé à travers la membrane, compliquée toujours par des problèmes de piégeage (trapping),

Si la face de sortie de la membrane est ouverte (passage de l'hydrogène à travers la membrane métallique), nous serons dans les conditions transmissives : c'est-à-dire que l'hydrogène peut sortir de la membrane. Si la face de sortie est fermée (bloquée par un substrat étanche à l'hydrogène (cas de l'or) ou si c'est une électrode massive), nous serons dans les conditions réfléchives : c'est-à-dire que l'hydrogène ne peut pas ressortir de l'électrode.

Ce rapide rappel sur l'interaction hydrogène /métal, montre l'intérêt d'une caractérisation électrochimique de cette dernière. En effet, malgré les nombreuses recherches qui ont été consacrées à ce problème, différentes questions restent ouvertes. L'objectif principal de ce travail est donc de mettre en œuvre un certains nombres de techniques électrochimiques pour étudier ce processus et en particulier d'examiner séparément les phénomènes de surface et de volume. Aussi, afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction hydrogène/structure métallique, l'étude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène sera entreprise pour trois métaux ayant des caractéristiques très différentes :

- Le palladium est un métal capable d'absorber une quantité importante d'hydrogène.
- Le fer absorbe peu l'hydrogène. C'est le métal le plus proche de l'acier et il est facilement électrodéposable en couches minces sur une électrode en or contrairement à l'acier. De plus, il présente un intérêt industriel considérable.
- Le platine est un métal qui n'absorbe pratiquement pas l'hydrogène.

1. 2. Réaction électrochimique impliquant l'hydrogène dans les métaux

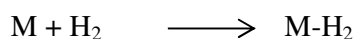
En 1864, Cailletet [3] a observé pour la première fois l'absorption de l'hydrogène par le fer pendant son immersion dans l'acide sulfurique dilué. En 1922, Bodenstein [4] a trouvé que la quantité d'hydrogène qui entre dans le fer peut être augmentée par l'application d'un potentiel cathodique et que cette entrée est proportionnelle à la racine carrée du courant appliqué.

Ces observations mettent en évidence la relation entre la réaction de formation de l'hydrogène et son entrée dans le métal à partir de la phase aqueuse.

1.2.1. Mécanismes d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène

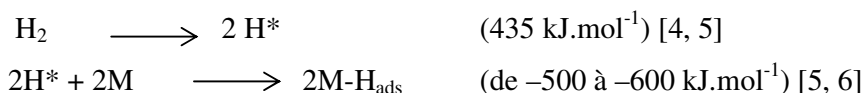
Dans le cas de l'adsorption à partir de l'hydrogène gazeux, il faut distinguer [5, 6] :

- la physisorption



Selon le métal, l'énergie mise en jeu varie de 3,5 à 15 kJ.mol⁻¹ [5, 6]. La liaison entre les atomes de l'hydrogène reste intacte.

- la chimisorption



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

Dans le cas de l'adsorption à partir d'une solution électrolytique, la réaction cathodique de formation de l'hydrogène peut avoir lieu dans des solutions acides ou basiques capable de fournir des protons, elle est constituée essentiellement de deux étapes successives.

La première étape, commune à tous les métaux, est la réaction de Volmer :

- Dans une solution acide : nous avons une décharge des protons hydratés :



- Dans une solution basique : nous avons une électrolyse de l'eau



où MH_{ads} représente l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode.

La deuxième étape dépend de la nature du métal et de la densité du courant. Le départ des molécules d'hydrogène de la surface du métal est supposé s'effectuer de deux façons :

- une désorption chimique (recombinaison chimique) qui peut également avoir lieu aussi bien dans des solutions acides que dans des solutions basiques (réaction de Tafel)



- une désorption électrochimique (réaction d'Heyrovsky) :



Aux faibles surtensions, Zhang et al ont montré que la réaction de Tafel prédomine tandis qu'aux fortes surtensions la réaction d'Heyrovsky l'emporterait [7]. La réaction électrochimique suivie du dégagement de l'hydrogène gazeux selon un des deux mécanismes précités constitue la Réaction de Dégagement d'Hydrogène (RDH). Sur le fer, les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent non seulement former de l'hydrogène moléculaire, mais également pénétrer 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 se forme [8]. Dans la phase α que l'on trouve aux faibles surtensions, l'hydrogène adsorbé pénètre en totalité dans le métal (sachant que la phase α se forme pour les potentiel faiblement cathodique et la phase β pour des potentiel très cathodique).

1.2.2. Rugosité de surface

La topographie de la surface a une grande influence sur le mécanisme. En effet, une surface rugueuse favorise l'adsorption de l'hydrogène et augmente le taux de recouvrement à l'équilibre. De plus, des auteurs ont montré que la rugosité de la surface favorise la recombinaison de l'hydrogène adsorbé au déterminent de son absorption [7- 9].

1.2.3. Isotherme d'adsorption

A une température donnée, la relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

L'isotherme le plus courant et le plus simple, que nous utiliserons par la suite dans les modèles, est l'isotherme de Langmuir qui repose sur l'hypothèse concernant l'absence d'interaction latérale entre les espèces adsorbées. Le taux de recouvrement, θ , (fraction de surface occupée par l'hydrogène adsorbé par rapport à la surface de l'électrode) dépend du potentiel suivant la relation [9, 10] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) \quad [1.6]$$

où K est une constante dépendant de la surface incluant l'activité de H^+ dans l'électrolyte et l'énergie d'adsorption de Gibbs ($\Delta G_{ads}^0(H)$) et η est la surtension en mV par rapport au potentiel d'équilibre.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) [H^+] \quad [1.7]$$

avec

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads}^0 + h(\theta) \quad [1.8]$$

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

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 physicochimiques qui dépendent principalement de l'orientation cristalline.

On peut également noter l'isotherme de Frumkin qui tient compte des interactions latérales entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode. Le recouvrement de la surface peut être alors limité (ou favorisé) par les répulsions (attractions) latérales entre les espèces adsorbées.

L'expression de l'isotherme de Langmuir est modifiée, à partir de ces deux derniers modèles et peut s'écrire sous la forme [10] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp(-g\theta) \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) \quad [1.9]$$

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

1.2.4. 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'atomes adsorbés [11, 12, 13]. Aux potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre de la réaction de décharge de l'hydrogène ($\eta = 0$), les atomes dits H_{UPD} (UPD (underpotential déposition): dépôt sous nerstien), s'adsorbent jusqu'à former une monocouche [5]. Aux potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre de la réaction de décharge de l'hydrogène, d'adsorbent les atomes d'hydrogène H_{OPD} (OPD (overpotential déposition): dépôt sur nerstien). 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, les H_{UPD} étant plus fortement liés au métal. La figure 1.2 schématise les sites d'adsorption de chacun des types d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la face (1, 1, 1) d'un métal de structure cubique faces centrées [5]. Dans ce cas, les H_{UPD} occupent les sites de coordinence trois, octaédriques ou tétraédriques. Les H_{OPD} sont plus faiblement liés au métal et interagissent avec les molécules d'eau de la double couche [14]. Enfin, les H_{UPD} sont équivalents, d'un point de vue de la coordination, aux atomes d'hydrogène chimisorbés [5, 13].

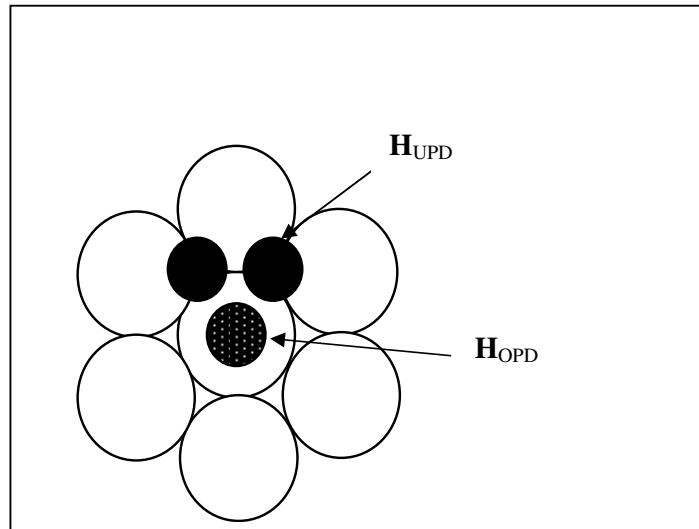


Figure 1.2. Différents sites d'adsorption de l'hydrogène sur la face d'un métal de structure cubique à face centrée d'après [5, 14] (UPD : underpotential deposition, dépôt sous-nernstien et OPD : overpotential deposition, dépôt sur-nertien).

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

Dans le cas des métaux qui absorbent l'hydrogène, les réactions de formation et d'absorption agissent simultanément. Les mécanismes de formation font souvent intervenir une étape où l'hydrogène se trouve adsorbé à la surface (MH_{ads}). Selon [14], c'est après l'étape d'adsorption que l'hydrogène peut entrer dans le métal. Ceci peut se schématiser ainsi :



où MH_{abs} représente l'hydrogène absorbé juste sous la surface du métal.

D'après ce modèle [14], la vitesse d'entrée doit être proportionnelle au taux de recouvrement θ du métal par les atomes d'hydrogène adsorbés. Pour de faibles taux de recouvrement, nous avons d'après [15] :

$$k_3 \theta = k_{-3} c_0 \quad [1.11]$$

où c_0 est la concentration en H_{abs} juste au-dessous de la surface métallique et k_3, k_{-3} sont les constantes des réactions :



Bagotskaya [16], Frumkin [17] puis Zheng et al [18] et Lim et Pyun [19] ont proposé un mécanisme d'entrée directe de l'hydrogène, schématisé par :



Ce modèle est controversé [15], car en général, les auteurs considèrent que l'hydrogène pénètre dans le métal par l'intermédiaire d'un état adsorbé [20]. Les principaux paramètres qui gouvernent le mécanisme de pénétration de l'hydrogène dans les métaux sont : le taux de recouvrement de la surface en hydrogène adsorbé et l'énergie d'adsorption.

La vitesse d'entrée dépend de plusieurs paramètres : la nature du métal ou de l'alliage, sa composition chimique et son histoire thermomécanique, l'état de surface, la composition de l'électrolyte, la densité de courant cathodique, le potentiel de l'électrode, la température, la pression...

1.2.6. Désorption en milieu électrolytique

La désorption électrochimique de l'hydrogène est un processus multi étapes dont la vitesse peut être contrôlée par la diffusion de l'hydrogène ou par une des deux étapes suivantes [21, 23, 24, 25] :



Bucur et Bota [24] rapportent 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. 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 (dans le cas du palladium). Il y a formation de H^+ ou H_2O et donc pas de dégagement d'hydrogène moléculaire à l'interface métal/solution par application d'un potentiel. 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 [25]. D'après Schuldiner et Hoare, si la membrane a une épaisseur inférieure à $1,3 \mu m$, ce n'est plus la diffusion qui limite la vitesse, mais les étapes de surface [25].

1.2.7. Influence des impuretés sur les mécanismes de surface

Après un certain temps d'électrolyse, des dépôts peuvent se former à la surface des électrodes, diminuant la vitesse d'adsorption de l'hydrogène [26]. La principale source de contamination 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 [27, 28, 29]. Si un dépôt se forme à la surface de l'électrode, il est nécessaire d'augmenter le potentiel appliqué pour maintenir constante la densité de courant [8, 30]. Une inhibition de l'adsorption d'hydrogène peut également être observée si l'électrode est initialement recouverte d'une couche d'oxyde [9].

1.2.8. Influence des additifs

La présence de certains composés dans un électrolyte peut avoir un effet de promoteur ou d'inhibiteur sur la pénétration de l'hydrogène dans le métal. Par exemple, l'addition de thiourée a pour effet de diminuer la vitesse d'adsorption de l'hydrogène en empoisonnant la surface du fer [34, 35, 36]. Ces composés s'adsorbent à la surface et bloquent l'adsorption. Les plus connus sont listés dans la référence [31]. Certains composés comme le violet cristallin dans le cas du Pd, la thiourée, Pb, As, S, H_2S ou leurs dérivés [32, 33, 37] pour le fer, sont des promoteurs de pénétration de l'hydrogène.

D'autres substances, principalement les composés organiques ioniques contenant de l'azote, du soufre sont identifiés comme inhibiteurs de pénétration de l'hydrogène [31].

Dans ce travail, nous utiliserons les différentes hypothèses de mécanismes décrits dans la littérature pour proposer une interprétation aux résultats expérimentaux obtenus en favorisant les phénomènes de surface (chapitre 3) puis les phénomènes en volume (chapitre 4). Dans le chapitre suivant (chapitre 2), nous allons décrire les techniques expérimentales utilisées pour appréhender les différents processus.

REFERENCES

- [1] LANDOLT, " corrosion et chimie de surface dans les métaux", Traité des matériaux, **12**, 429, 2003.
- [2] D. P. SMITH, « Hydrogen in Metals », University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [3] L. CAILLETET, Comp. Rend., **58**, 327, 1864.
- [4] M. BODENSTEIN, . Electrochem., **28** , 517, 1922.
- [5] B. E. CONWAAY et G. JERKIEWICZ, J. Electroanal. Chem., **357**, 47, 1993.
- [6] G. JERKIEWICZ et A. ZOLFAGHARI, J. Electrochem. Soc., **143**, 1240, 1996.
- [7] W. S. ZHANG, X. W. ZHANG et H.QLI, J. Electroanal. Chem., **434**, 31, 1997.
- [8] C.C. HU et T. C. WEN, J. Electrochem. Soc., **142**, 1376, 1995.
- [9] L. GAO et B. E. CONWAY, Electrochim. Acta., **39**, 1681, 1994.
- [10] A. LASIA, Can. J. Chem., **75**, 1615, 1997.
- [11] J. P. CHEVILLOT, J. FARCY, C.HINNEN, et A. ROUSSEAU, J. Electroanal. Chem., **64**, 39, 1975.
- [12] W. S. ZHANG et X.W. ZHANG, J. Electroanal. Chem., **445**, 55, 1998.
- [13] M. E. MARTINS, C.F. ZINOLA, G. ANDREASEN, R.C. SALVAREZZA, et A.J. ARVIA., J. Electroanal. Chem., **445**, 135, 1998.
- [14] J. McBREEN. M. A. GENSHAW, Congrès Unieux, France ,1973 ,(publ. NACE. 1979), 51.
- [15] J. O'BOCKRIS, J. McBREEN, L .NANIS, J. Electrochem. Soc., **119**,1025, 1965.
- [16] I. A. BAGOTSKAYA, Zhur. Fiz. Khim., **36**, 2667, 1962 .
- [17] A. N. FRUMKIN, "Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering", **3**, Intenscience, New York (1963).
- [18] G. ZHENG, B. N. POPOV et R. E. WHITE, J. Electrochem. Soc., **142**, 154, 1995.
- [19] CC. LIM et S. I. PYUN, Electrochim. Acta., **39**, 363, 1994.
- [20] P. P. GRAND, «Etude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide», thèse de Sherbrooke et de Paris VI, 2001.
- [21] W. S. ZHANG et X. W. ZHANG, J. Electroanal. Chem., **445**, 55, 1998.
- [22] M. E. MARTINS, C. F. ZINOLA, G. ANDREASEN, R. C. SALVAREZZA, et A. J ARVIA, J. Electroanal. Chem., **445**, 135, 1998.
- [23] G. MENGOLI, M.FABRIZIO, C .MANDUCHI ,et G. ZANNONE, Electrochim. Acta., **39**,1, 1994.

- [24] R. V. BUCR et F. BOTA, *Electrochim. Acta.*, **28**, 1373, 1983 .
- [25] J. P. HOARE et S. SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 337, 1956.
- [26] M. W. BREITER, *J. electroanal. Chem.*, **81**, 275, 1977.
- [27] T. MEBRAHTU, J. F. RODRIGUZ, M. E. BOTH EWELL, I. F. CHENG, DR LAWSON, J. R McBRIDE, R MARTIN et MPSORIAGA, *J. Electroanal. chem.*, **267**, 351, 1989.
- [28] D. L. DONOHUE et P. PETEK, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 740, 1991.
- [29] J. CHENE, J. GALLAND, et P. AZOU. Deuxième Congrès International" Hydrogène dans les métaux", Paris (1977).
- [30] J. S. L. I. LEACH et S. R. J. SAUNDERS, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 681, 1966.
- [31] T. ZAKROCZYMSKI," Hydrogen degradation of ferrous Alloys" (R. A. ORIANI, J.P-Hirth et M. Smialowski, ed), Noyes Publication, New Jersey. U. S. A, 215, 1985.
- [32] M. BALDAUF et D. M. KOLB, *Electrochim. Acta.*, **38**, 2145, 1993.
- [33] S.Y. QIAN, B.E. CONWAY, et G. JERKIEWICZ, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **25**, 539, 2000; *Faraday Trans.*, 11, 2805, 1999.
- [34] L. J. GAO et B. E. CONWAY, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1681, 1994.
- [35] Q. M. YANG, M. CUIREANU, D. H. RYAN, et J. O. STROM- OLSEN, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2108, 1994.
- [36] J. N. HAN, S. I. PYUN et T. H. YANG, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4266, 1997.
- [37] E. GILEADI.M. A. FULLEWIDER et J. O'BOCKRIS, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 926, 1966.

CHAPITRE 2

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est un exposé succinct des conditions expérimentales et de l'ensemble des techniques d'investigation employées dans le cadre de cette étude. Il présente les renseignements indispensables à la compréhension de la démarche suivie. Des ouvrages spécialisés relatifs aux techniques utilisées sont donnés dans les références bibliographiques pour des détails complémentaires. Ainsi, les méthodes électrochimiques utilisées seront d'abord rapidement examinées ensuite le dispositif expérimental permettant de les appliquer sera décrit.

2.1. Méthodes électrochimiques

En plus des techniques stationnaires ou quasi-stationnaires, l'emploi de techniques électrochimiques en courant alternatif permet de mettre en évidence l'ensemble des processus élémentaires intervenant dans le processus global à l'interface métal/électrolyte, suivant leur temps de réponse respectif : seuls les processus rapides sont observés aux hautes fréquences, puis aux fréquences plus basses la contribution des processus plus lents se manifeste.

2.1.1. Méthodes stationnaires

2.1.1.1. Voltampérométrie cyclique et courbes de polarisation

2.1.1.1.1. Principe

La voltamétrie cyclique permet de situer les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans la zone de potentiel explorée. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage linéaire en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltammogramme. Deux types de voltammogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiel exploré : les voltammogrammes dits

simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique, et les voltammogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme d'un voltammogramme donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode.

La courbe courant tension stationnaire quant à elle, est obtenue point par point : à chaque potentiel imposé, la valeur du courant n'est relevée que lorsqu'elle est stable dans le temps.

2.1.1.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures de voltamétrie cyclique sont réalisées à l'aide du potentiostat galvanostat Ecochemie (Autolab). Le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) permet le pilotage de ce potentiostat-galvanostat, l'acquisition et le traitement des données. Le dispositif expérimental est donné sur la figure 2.1 :

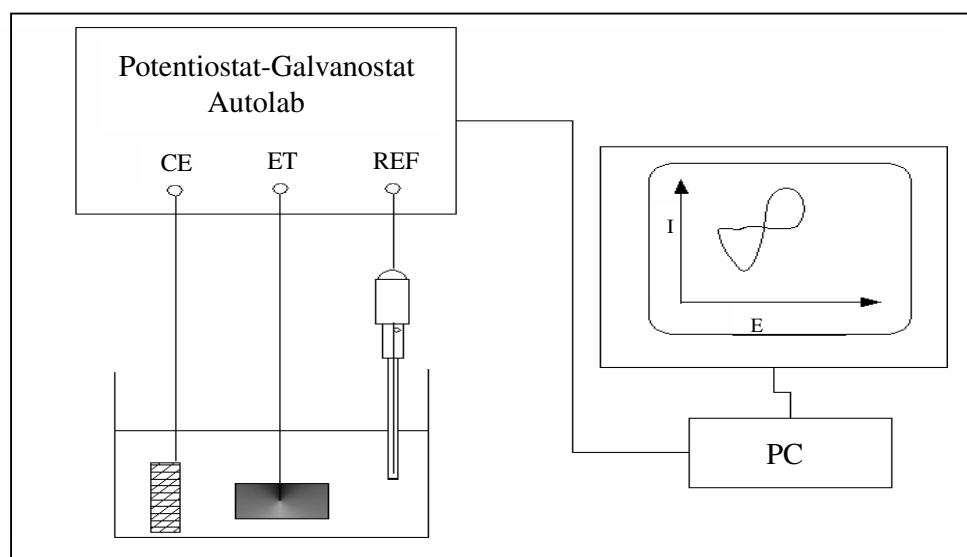


Figure 2.1. Dispositif expérimental pour les mesures de voltamétrie cyclique.

2.1.1.2. La perméation électrochimique

Pour déterminer les coefficients 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 [1, 2, 3]. Les bases mathématiques de cette méthode s'appuient sur les travaux de Devanathan et Stachurski [1], Manolatos [4], Crank [5], Boes et Zuchner [6] et Montella [7].

2.1.1.2.1. Principe de la perméation électrochimique

Une membrane métallique est insérée entre deux cellules électrochimiques symétriques. De l'hydrogène atomique est déchargé cathodiquement sur la face d'entrée de la membrane dans la première cellule, selon la réaction de Volmer (Equation [1.1]). Une partie des atomes adsorbés pénètre dans la membrane et diffuse jusqu'à l'autre face, où ils sont oxydés dans la deuxième cellule 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 la polarisation est suffisamment anodique pour que tout l'hydrogène arrivant sur la face de sortie soit oxydé et qu'il n'y ait pas de formation d'hydrogène moléculaire sur la face de sortie (réaction de Tafel, Equation [1.5]). Enfin il est également supposé que la décharge de l'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 des 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.

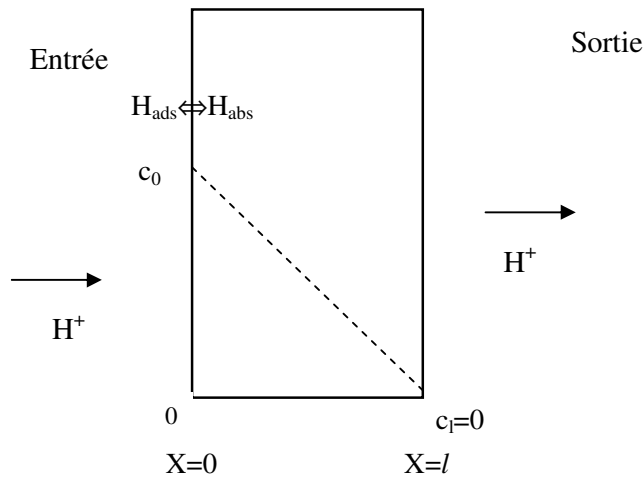


Figure 2.2. Profil de concentration de l'hydrogène dans une membrane, c_0 et c_l correspondent aux concentrations limites de H sous les faces d'entrée et de sortie, respectivement.

2.1.1.2.2. 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'hydrogène diffusent vers la face de sortie où ils sont oxydés. Un potentiel anodique est appliqué sur cette face, de façon à ce que cette oxydation soit totale et instantanée. Cette diffusion, uniquement due au gradient de concentration, est décrite par les lois de Fick [8, 9] :

-première loi de Fick :

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

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), l'équation devient :

$$J_H = -D_H (\partial c_H / \partial x) \quad [2.2]$$

et

$$(\partial c_H / \partial t) = D_H (\partial^2 c_H / \partial x^2) \quad [2.3]$$

Si $D_H = cst$

où J_H représente le flux d'hydrogène à l'instant t , c_H , la concentration en hydrogène à l'instant t , et D_H est le coefficient de diffusion de l'hydrogène.

Les conditions aux limites peuvent s'écrire :

$$\begin{array}{lll} c = c_0 & x = 0 & t > 0 \\ c = 0 & x = l & \forall t \text{ où } l \text{ est l'épaisseur de la membrane} \\ c = 0 & 0 < x < l & t < 0 \end{array}$$

L'équation de la diffusion peut être résolue soit par la méthode de Fourier, soit par la méthode de Laplace. On obtient alors l'évolution de $\frac{J_H(t)}{J_\infty}$ (courbe de perméation), où J_∞ est la valeur du flux pour un temps infini.

A partir de la courbe de perméation, Devanathan [1] a calculé le coefficient de diffusion de l'hydrogène : en utilisant le temps t_{lag} tel que $\frac{J_H}{J_\infty} = 0,63$. On a alors :

$$t_{lag} = \frac{l^2}{6D_H} \quad [2.4]$$

avec l : épaisseur de la membrane.

Cette méthode est valable pour des couches de plus de 1 mm, où la diffusion est le phénomène prédominant. Cependant, dans ce travail, nous étudierons la perméation dans des couches très minces pour mieux comprendre les phénomènes de surface. Un modèle mathématique a été développé dans ce sens dans le chapitre 4.

2.1.1.2.3. Dispositif expérimental

Les mesures potentiostatiques et galvanostatiques ont été effectuées dans la cellule de perméation à l'aide de deux potentiostats (SOTELEM-VINCI). Les acquisitions de données ont été effectuées à l'aide du logiciel FRQM. Les valeurs du potentiel appliqué sur chaque face de la membrane seront données dans la partie présentant les résultats de ce travail.

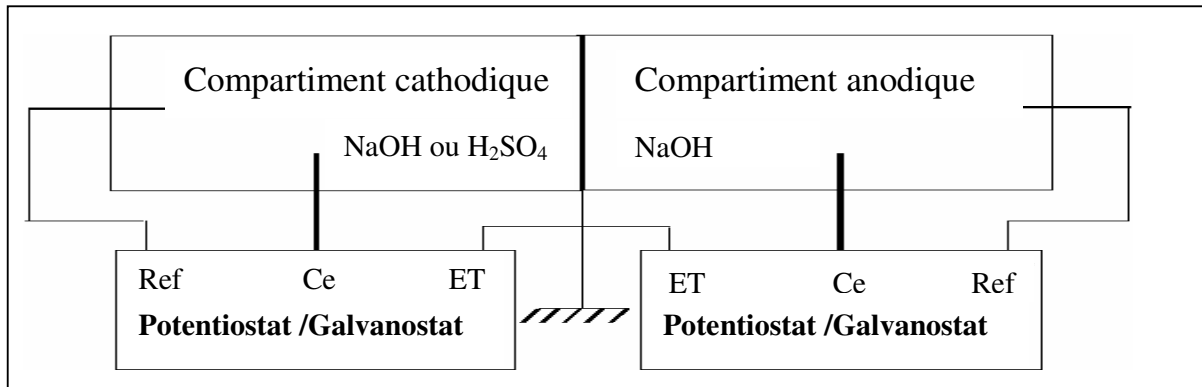


Figure 2.3. Dispositif expérimental pour les mesures de perméation électrochimique.

2.1.1.3. La microbalance à quartz électrochimique

Pour étudier des changements de masse provoqués par l'insertion ou l'expulsion de l'hydrogène du métal, une microbalance à quartz a été employée.

La microbalance à quartz est un transducteur piézo-électrique de plus en plus utilisé notamment dans le domaine de l'électrochimie. Elle permet de traduire une variation de masse en une variation de fréquence facilement mesurable. Le grand intérêt de ce dispositif repose sur sa grande sensibilité pour étudier in situ et en temps réel un processus électrochimique.

Le principe de la mesure fait appel à des techniques de type chronométrie : un résonateur, en général un monocristal de quartz, est inséré dans un circuit électronique qui délivre alors un signal très stable dans le temps en se calant sur la fréquence de résonance du quartz, l'ensemble formant un oscillateur. Toute perturbation de masse à la surface du cristal se répercute immédiatement par un changement de la fréquence d'oscillation, qui est la grandeur mesurée.

La loi de Sauerbrey relie la variation de fréquence à la variation de la masse. Ce modèle suppose que la couche d'un matériau étranger déposée uniformément à la surface du quartz à

la même influence sur la fréquence de résonance qu'une épaisseur de quartz. Ce modèle s'applique aux cas de dépôts minces, d'épaisseur uniforme et purement élastiques.

$$\Delta f = -K_{th} \Delta m \quad [2.5]$$

où Δf est la variation de fréquence de résonance, K_{th} , le coefficient de sensibilité du quartz et Δm , la variation de masse du quartz.

Les mesures de variation de la fréquence d'un circuit oscillateur, réalisé au laboratoire, qui constitue le cœur de la microbalance, où est inséré un quartz 9 MHz, ont été effectuées à l'aide d'un fréquencemètre (FLUKE PM 6685), comme schématisé figure 2.4, et à l'aide d'un programme d'acquisition (FRQM).

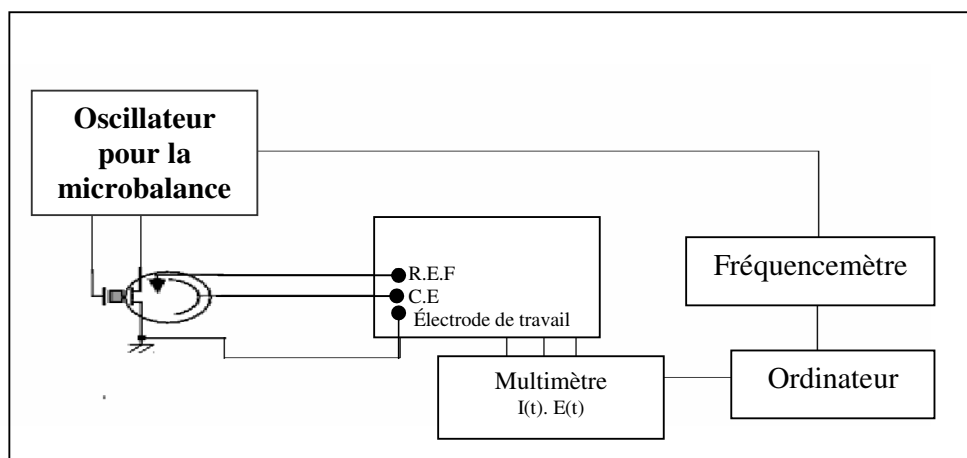


Figure 2.4. Dispositif expérimental de mesures gravimétrique et électrochimique.

2.1.2. Méthodes non stationnaires

2.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de matière,...) d'un mécanisme global lorsqu'ils ont des constantes de temps suffisamment différentes. Le principe est détaillé

successivement ci-dessous et il s'applique à toutes les techniques en courant alternatif que nous emploierons dans ce travail.

2.1.2.1.1. Principe

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire. Elle consiste à mesurer la réponse de l'interface électrode de travail/électrolyte à une perturbation de faible amplitude [11]. La perturbation est généralement un signal alternatif sinusoïdal qui peut être soit un courant $\Delta I(t)$, soit un potentiel $\Delta E(t)$ (Figure 2.5).

L'impédance électrochimique Z , rapport de la tension sur le courant, est mesurée pour des fréquences de perturbation variables. La mesure de Z tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle mécanistique.

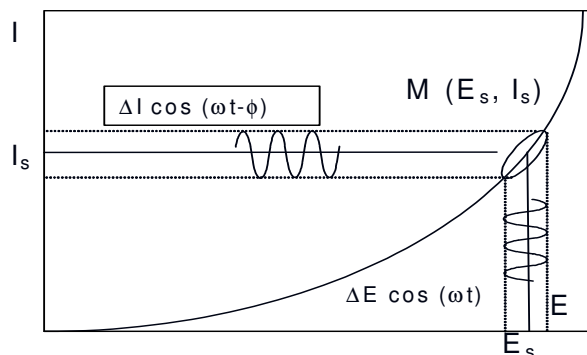


Figure 2.5. Application d'une tension de faible amplitude $\Delta E(t)$ en un point $M(E_s, I_s)$ de la courbe de polarisation.

L'électrode de travail est polarisée en un point (I_s, E_s) de la courbe stationnaire $I(E)$. Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel.

Ainsi à une perturbation en potentiel :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \cos(\omega t) = E_0 + \operatorname{Re}(\Delta E(\omega) \exp(j\omega t)) \quad [2.6]$$

avec

E_0 : valeur continue en tension,

ΔE : amplitude de la tension alternative,

ω : Pulsation en rad/s, ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz)

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \cos(\omega t + \Phi) = I_0 + \operatorname{Re}(\Delta I(\omega) \exp(j\omega t)) \quad [2.7]$$

avec

I_0 : valeur continue en courant,

ΔI : amplitude du courant.

$$\Delta I(\omega) = \Delta I \exp(j\Phi) \quad [2.8]$$

Φ : déphasage entre la réponse en courant et la perturbation en potentiel.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe à chaque pulsation ω définie par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad [2.9]$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, c'est-à-dire, $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée. $Z(\omega)$ peut aussi être exprimée en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \operatorname{Re}(Z) + j \operatorname{Im}(Z) \quad [2.10]$$

avec

$\operatorname{Re}(Z)$: partie réelle de Z ,

$\operatorname{Im}(Z)$: partie imaginaire de Z ,

j est tel que $j^2 = -1$.

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique :

- Présentation de Nyquist.
- Présentation de Bode.

L'impédance est caractérisée par le courant qui traverse l'interface métal /électrolyte qui a deux origines :

- le courant faradique I_F , lié au transfert d'électrons à travers l'interface (transfert de charge)
- le courant capacitif, I_c , issu de la charge de la double couche électrique.

Au courant I_f correspond une impédance faradique Z_f et au courant I_c correspond une impédance Z_c définie par :

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_d} \quad [2.11]$$

avec

C_d : capacité de la double couche électrique (C_d est de l'ordre de quelques dizaines de μFcm^{-2}).

L'impédance globale est la somme de la résistance de la solution, R_e (Figure 2.6), en série avec la connexion en parallèle de la capacité de la double couche C_d , et de l'impédance faradique. L'expression de l'impédance résultante est :

$$Z_c = R_e + [1 / ((1 / Z_F(\omega)) + j \omega C_d)] \quad [2.12]$$

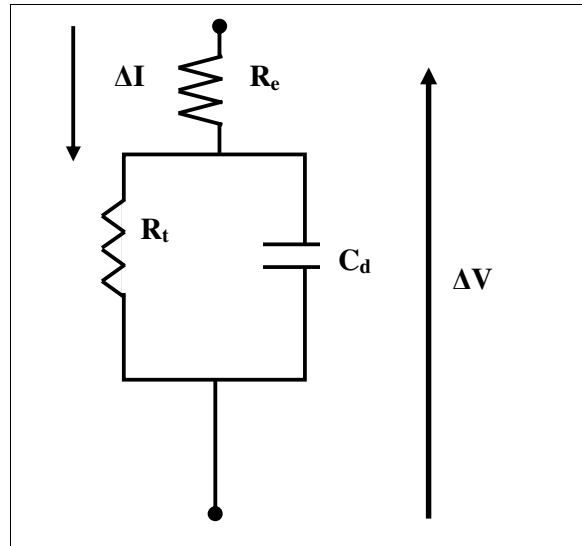


Figure 2.6. Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

Elle a pour limites :

- à hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), $Z = R_e$,
- à basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$), $Z = R_e + R_t$.

A partir d'un modèle cinétique donné, l'expression théorique de $Z(\omega)$ peut être établie assez facilement puisque les équations différentielles qui gouvernent la dépendance avec le temps des variables (concentration, taux de recouvrement...) sont linéaires.

$Z(\omega)$ peut être mesurée dans un très large domaine de fréquences allant de 10^5 à 10^{-3} Hz.

Une comparaison peut être faite entre $Z(\omega)$ expérimental et $Z(\omega)$ théorique et les paramètres apparaissant dans l'expression de $Z(\omega)$ théorique peuvent être obtenus par une technique numérique d'ajustement des paramètres.

2.1.2.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence SOLARTRON 1250 à deux canaux ou 1254 à quatre canaux si la mesure simultanée de l'impédance et d'une autre fonction de transfert est nécessaire (que ce soit la fonction de transfert électrogravimétrique ($\Delta m/\Delta E$ ou la fonction de transfert de perméation $\Delta I_2/\Delta I_1$ où les indices 1 et 2 représentent l'entrée et la sortie, respectivement). L'acquisition et le traitement des données se fait à l'aide de FRACOM (Logiciel d'acquisition développé à l'UPR15 du CNRS par H. Takenouti)

Le domaine de fréquence utilisé varie généralement de 63kHz à 1mHz, et l'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée est généralement de 10mV crête à crête pour les impédances électrochimiques tandis que pour les fonctions de transfert, elle est souvent de 80 m V crête à crête.

2.1.2.2. Impédance électrogravimétrique

2.1.2.2.1. Principe

La microbalance a été utilisée en régime stationnaire pour effectuer des mesures gravimétriques [13, 14]. 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 [15, 16] ou sur l'insertion d'ions ou de solvant dans des polymères conducteurs [17]. La perturbation en potentiel ou en courant de l'électrode de travail qui est une des deux électrodes du quartz, l'autre étant connectée à la masse, provoque une perturbation de la fréquence de celui-ci. Ainsi la fonction de transfert entre la réponse en fréquence donnée par la microbalance et la perturbation du potentiel de polarisation de l'électrode 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 [18, 19, 20].

2.1.2.2.2. Dispositif expérimental

Le montage expérimental permettant la détermination simultanée de l'impédance électrochimique et des fonctions de transfert électrogravimétrique se compose de quatre parties principales:

- La cellule électrochimique composée du montage à trois électrodes incluant la microbalance à quartz.
- Le potentiostat-galvanostat (SOTELEM-VINCI)
- Le synthétiseur de fréquence, f_r , (Marconi) permettant d'effectuer la différence, $f_m - f_r$, avec le signal issu de la microbalance, f_m .
- L'analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254) à quatre voies permettant la détermination des différentes fonctions de transfert électrochimique et électrogravimétrique.
- Un convertisseur fréquence/ tension (PRT 0302 développé à l'UPR15), qui convertit la différence de fréquence, $f_m - f_r$, en signal de tension.

Le montage expérimental est présenté sur la figure 2.7 suivante:

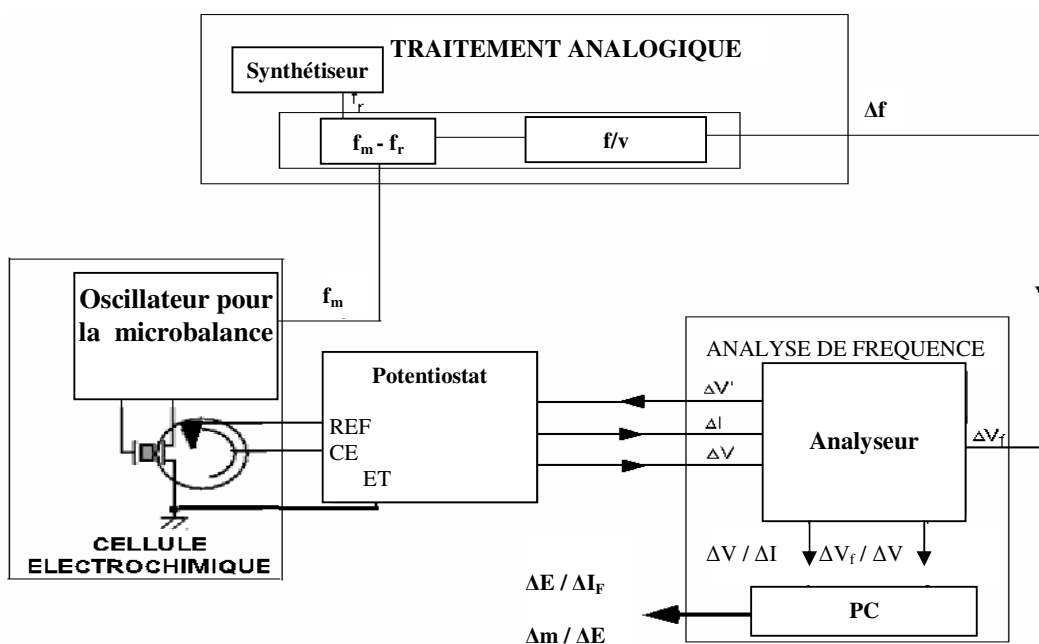


Figure 2.7. Dispositif expérimental de mesure simultanée de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert électrogravimétrique.

Une calibration préalable permet d'effectuer une correction du système (voir Annexe A.3). Elle a pour but de mesurer la fonction de transfert due aux phénomènes purement électrochimiques et de se débarrasser de la fonction de transfert parasite de la partie électronique.

2.1.2.3. Fonction de transfert de perméation $\Delta I_2/\Delta I_1$ [21, 22]

Différentes fonctions de transfert électrochimiques peuvent être définies pour une cellule de type Devanathan et Stachurski qui permettent d'étudier la perméation électrochimique de l'hydrogène. Le système permettant la mesure des différentes fonctions de transfert électrochimiques dans la cellule de perméation pour le système hydrogène/fer ou palladium sous perturbation se compose d'un analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254) à quatre voies, qui génère la perturbation sinusoïdale en potentiel sur la face d'entrée (indice 1) de la membrane et permet la détermination des différentes fonctions de transfert électrochimiques. Les acquisitions de données ont été effectuées à l'aide du logiciel FRACOM entre une grandeur de sortie (indice 2) et une grandeur d'entrée par exemple $\Delta I_2/\Delta I_1$ ou $\Delta V_1/\Delta I_1$.

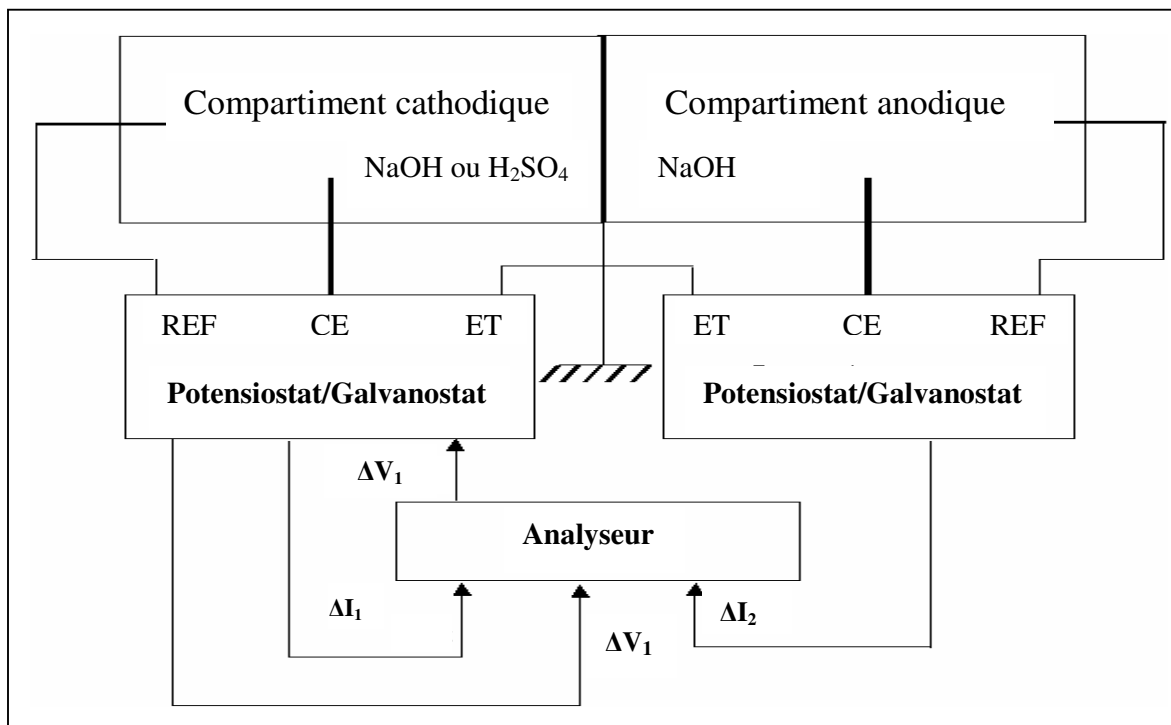


Figure 2.8. Dispositif expérimental de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les indices 1 et 2 représentent l'entrée et la sortie, respectivement.

2.1.2.4. Admittance électroacoustique

La modélisation électroacoustique d'un quartz lui associe un circuit électronique composé d'éléments passifs (résistance, inductance et capacitance). La valeur de ces éléments équivalents dépend des grandeurs matérielles (densité, géométrie...), acoustiques et piézo-électrique du quartz [12].

2.1.2.4.1. Modélisation du quartz

Les éléments du circuit équivalent caractérisent le comportement du quartz, l'influence d'un film à la 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 (6 ou 9MHz suivant les quartz utilisés). Autour de celle-ci, le transducteur peut-être assimilé au circuit électrique équivalent présenté Figure 2.9 :

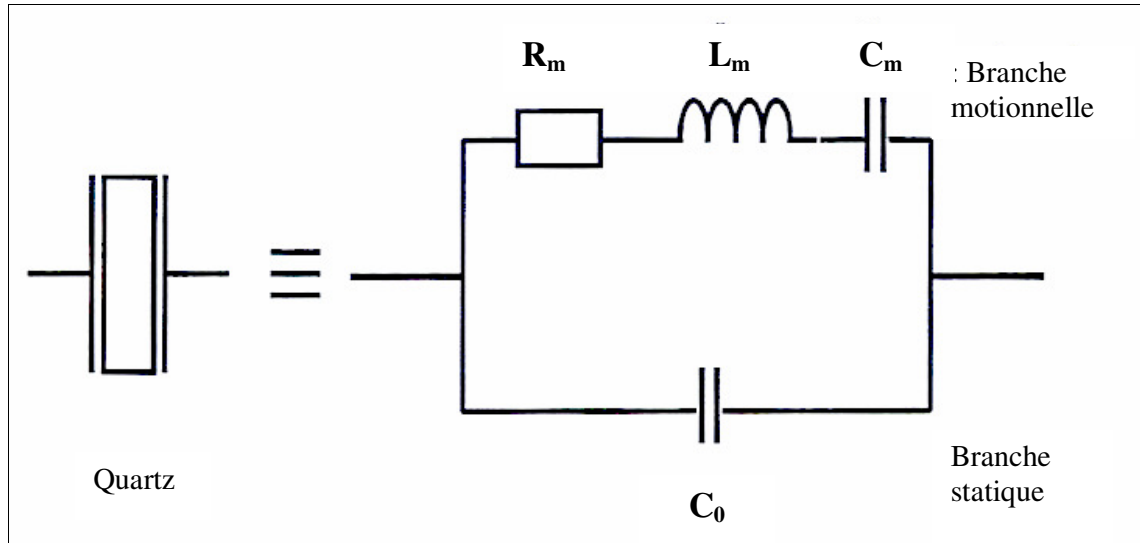


Figure 2.9. Circuit équivalent du quartz

Le circuit équivalent est composé de deux branches :

- la branche statique, qui est composé d'une capacité, représentant le condensateur plan formé par le monocristal de quartz et les deux électrodes sur ses faces.

- la branche motionnelle (*RLC*), ces éléments traduisent l'intervention des propriétés élastiques et piézoélectriques 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 réseau (Hewlett Packard 4197A, gamme de fréquence : 100Hz- 40MHz), de l'impédance électroacoustique.

2.1.2.4.2. Paramètres de l'impédance électroacoustique

Le circuit équivalent du quartz, représenté sur la figure 2.9, a pour admittance :

$$Y(\omega) = jC_0\omega + \frac{1}{R_m + jL_m\omega + \frac{1}{jC_m\omega}} \quad [2.13]$$

avec L_m : inductance motionnelle, qui suit linéairement les variations de masse.

C_m : capacité motionnelle, qui tient compte de la raideur du quartz. Ce terme ne donne aucune information pratique.

R_m : résistance motionnelle, qui caractérise l'amortissement de l'onde électroacoustique au sein du cristal.

Dans le cas d'un quartz chargé en milieu liquide, ses pertes énergétiques par dissipation, qui se traduisent par la résistance motionnelle, R_m , ont diverses origines : viscosité du liquide, rugosité de l'interface métal- liquide, contraintes internes au film....

L'admittance, $Y_m(\omega)$, est maximale pour une fréquence f_s , appelée fréquence de résonance série. Son expression analytique est :

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{L_m C_m}} \quad [2.14]$$

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

$$\left(\operatorname{Re}(Y) - \frac{1}{2R} \right)^2 + (\operatorname{Im}(Y) - \omega_s C_0)^2 = \left(\frac{1}{2R} \right)^2 \quad [2.15]$$

2.2. L'appareillage électrochimique

2.2.1. Cellules d'électrodéposition

La cellule d'électrodéposition est une cellule en verre pyrex. Les dépôts électrochimiques de palladium et de fer sont effectués sous agitation et après désoxygénation de la solution.

2.2.2. Cellules d'étude électrochimique

Trois types de cellule ont été utilisés suivant la forme de l'électrode de travail :

-Dans des conditions transmissives (passage de l'hydrogène à travers une feuille de métal), la cellule utilisée est de type Devanathan et Starchurski [1] (figure 2.10).

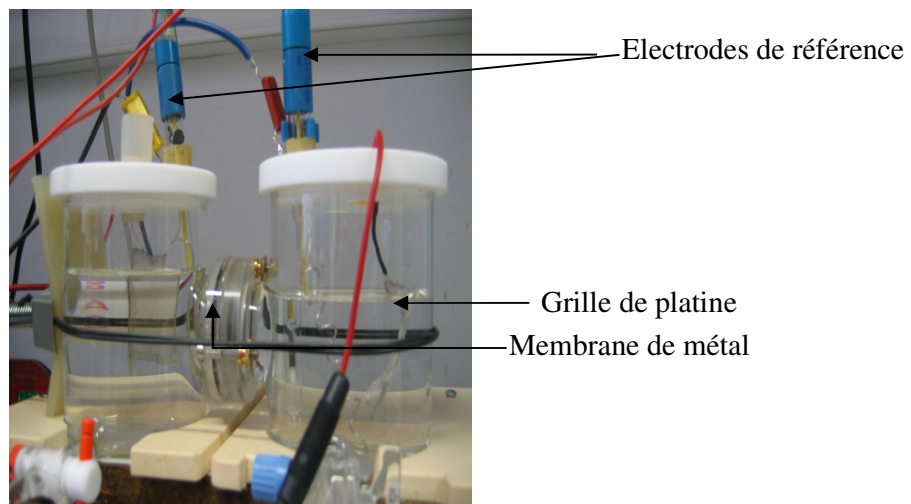


Figure 2.10. Cellule de Devanathan et Starchurski

La cellule de Devanathan-Stachurski est constituée de deux cellules électrochimiques séparées par la membrane métallique à étudier. Chaque compartiment contient une contre électrode (grille de platine) et une électrode de référence au sulfate mercureux.

La cellule utilisée, mise au point au laboratoire, utilise des feuilles de fer ou de palladium. L'étanchéité des compartiments est assurée par des joints toriques. La surface réactive de la plaque est de 0,95cm². Pour la membrane de fer, un revêtement (e=0,7µm) de palladium est effectué électrolytiquement du côté de la détection (anodique), pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène et maintenir la concentration de l'hydrogène nulle sur la face de sortie de la membrane.

Le principe de la cellule peut être résumé par le schéma suivant :

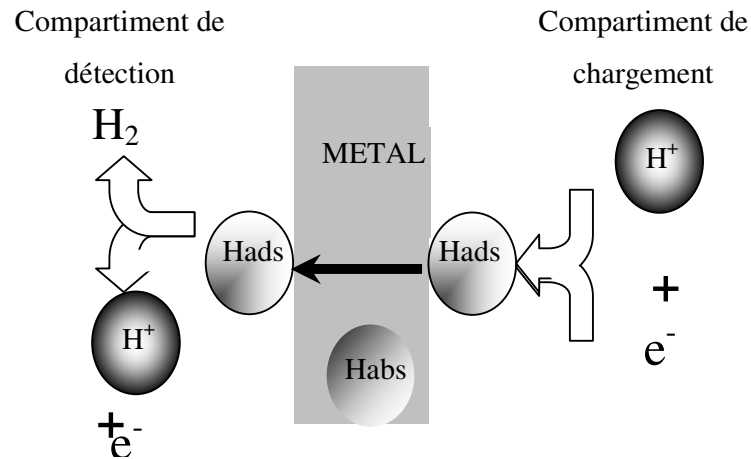


Figure 2.11. Principe de la cellule de Devanathan et Starchurski

- Pour travailler dans des conditions réfléchives, c'est-à-dire quand l'hydrogène ne peut pas traverser l'électrode de travail (dépôt sur un substrat d'or, ou une électrode massive), les études électrochimiques sont effectuées dans deux types de cellule :

1- une cellule en verre classique à trois électrodes. Avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

2- Une cellule à jet immergé, qui est réalisée en plexiglas. L'électrode de travail est placée au fond de la cellule, perpendiculairement à la buse (figure 2.12), qui est caractérisée par sa longueur et son diamètre. L'électrolyte est puisé dans un réservoir thermostaté à l'aide d'une pompe à engrenages et envoyé à travers la buse jusqu'à l'électrode de travail. L'électrolyte

circule en circuit fermé. La contre électrode est disposé sur la paroi perpendiculairement à la buse et l'électrode de référence est ajoutée à la cellule électrochimique. Les deux électrodes sont insérées par des passages étanches. Le jet d'électrolyte noyé dans la phase liquide arrive perpendiculairement à la surface de l'électrode de travail. L'intérêt de ce dispositif est que les conditions hydrodynamiques dans une région restreinte en face de la buse, sont proches des conditions rencontrées avec une électrode à disque tournant, c'est-à-dire que l'électrode est uniformément accessible au transport de matière.

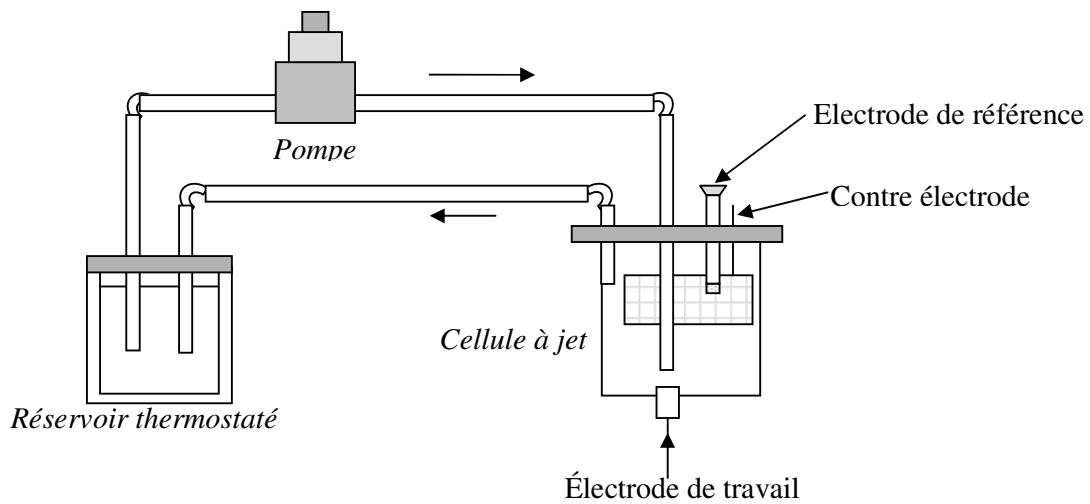


Figure 2.12. Principe de la cellule à jet

Pour mieux comprendre les conditions hydrodynamiques de la cellule à jet voir Annexe A.2.

2.2.3. Les électrodes

2.2.3.1. Électrode de travail

2.2.3.1.1. Film de métal déposé sur l'or

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

- électrode d'or massive polycristalline : Une électrode d'or polycristalline enrobée d'une résine inerte, de surface géométrique de 0,2 cm². Avant l'électrodéposition du métal, l'électrode d'or subit un polissage mécanique sur une table tournante avec différentes

graduations du papier émeri (600, 800 et 1200), l'électrode est rincée abondamment à l'eau distillée et nettoyée quelques minutes aux ultrasons entre chaque étape du polissage.

- le cristal de quartz recouvert d'un film d'or : Le schéma d'un quartz non monté recouvert de deux électrodes d'or est représenté figure 2.13. Préalablement à la couche d'or (épaisseur 1000 angströms et diamètre 5 mm), un film de quelques angströms de chrome est déposé sous vide pour favoriser l'accrochage de l'or sur le quartz.

Les quartz utilisés (diamètre 16 mm et épaisseur 280 μm) provenant de la société Matel-Fordahl, sont de coupe AT (angle de coupe $36^{\circ}12''$) et fonctionnent en mode de cisaillement d'épaisseur. Leur fréquence de résonance en mode fondamental est d'environ 9 MHz.

Les quartz précédemment décrits sont collés sur des supports en fibre de verre. 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 à base de silicone (Aracolles Bostik) qui assure également son étanchéité. Une seule électrode du quartz est en contact avec la solution, et est reliée à la masse.

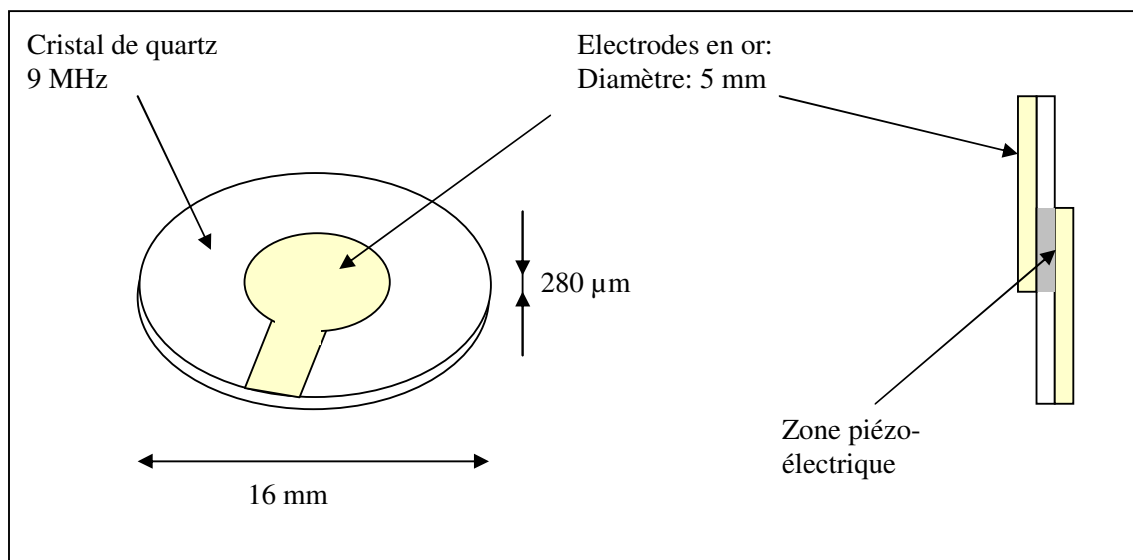


Figure 2.13. Schéma d'un quartz non monté recouvert de deux électrodes d'or.

L'or est choisi comme substrat pour effectuer le dépôt du fer ou du 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 métal jusqu'à ce qu'il se trouve bloqué par le substrat d'or.

Le métal est déposé par deux méthodes :

- électrochimiquement
- par pulvérisation sous vide (sputtering)

Voir Annexe A.1 pour la méthode utilisée pour l'électrodéposition du palladium et du fer et aussi sur le principe de la pulvérisation.

2.2.3.1.2. Autre électrode utilisée

Trois feuilles de fer de différentes épaisseurs (Goodfellow, 25, 50 et 100 μm , 99,5%), deux feuilles de palladium d'épaisseurs différentes (Goodfellow, 50 et 100 μm , 99,5%), des barreaux de fer, palladium, platine et or ont été également utilisés comme électrode de travail. Les feuilles de fer ont subi un recuit à 1000°C pendant 6h sous vide suivi d'un lent retour à température ambiante, pour fixer les tailles des grains et pour éliminer les tensions internes. Pour les feuilles de palladium le recuit se fait sous une température de 650°C sous vide pendant 2 h. Les électrodes de travail sont la section droite d'un barreau métallique de 5 mm de diamètre, monté sur une tige en inox assurant le contact électrique, il est nécessaire d'isoler l'électrode en effectuant un dépôt d'une couche de peinture cataphorétique d'environ 15 μm sur l'électrode de travail.

2.2.3.2. Contre électrode, électrode de référence

La contre électrode permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une grille de platine de surface 4 cm². Elle est disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

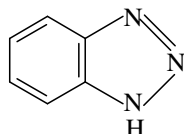
Pour l'électrodéposition du fer, une contre électrode en acier doux est utilisée et pour l'électrodéposition de palladium, une contre électrode de ce même métal est utilisée pour éviter le dépôt d'autres métaux sur l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au mercure/sulfate de mercure ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M et NaOH 1M) qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif, le potentiel standard de cette

électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de -655 mV par rapport à l'ERH..

2.2.4. Les solutions électrolytiques

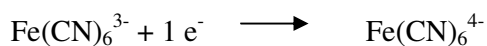
Les milieux choisis dépendent de l'étude à mener :

- Pour les dépôts électrochimiques :
 - Cas du Pd, la solution utilisée est LiCl 0,3 M +PdCl₂ 0,1 M (PdCl₂ 99,99%(Aldrich), LiCl 99,99% (Aldrich)).
 - Cas du Fe, la solution utilisée est FeSO₄ 7H₂O+FeCl₂ 4H₂O+NH₄Cl+ NaOH 0,1M (Barnstead NANO pure, sa conductivité 19,95ms).
- Pour les études électrochimiques, l'électrolyte est une solution H₂SO₄ 0,1 M (99,99% Aldrich) et NaOH 0,1 M (99,99%Aldrich).
- L'étude de l'influence de promoteur et d'inhibiteur de perméation et de pénétration est menée dans ces milieux. Nous utiliserons :
 - Un composé organique reconnu comme inhibiteur efficace contre la corrosion du cuivre et du fer. Il s'agit du benzotriazole, noté BTA, nous l'utiliserons comme inhibiteur de perméation, sa formule est la suivante :



- Un traceur électrochimique a été utilisé dans l'étude du dégagement de l'hydrogène sur différentes électrodes dans un milieu alcalin : l'ion ferricyanure Fe (CN)₆³⁻ (Deslouis et al [12]).

Le couple redox Fe (CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ a l'avantage d'être un système électrochimique commun. La réaction redox mise en jeu est très rapide comparée au transport de matière. Dans le cas de cette étude, la réduction du ferricyanure sera la réaction employée :



REFERENCES

- [1] M. A.V. DEVANATHAN et Z. STACHURSKI, Proc. Roy.Soc., London, **270**, 90, 1962.
- [2] DESLOUIS C., O, GIL, B. TRIBOLLETT et G. VALCHOS, J. applied Electrochem., **22**, 835, 1992.
- [3] M. A.V. DEVANTHAN et Z. STACHUSKI, J. Electrochem. SOC., **111**, 619, 1964.
- [4] J. CHENE et A. M. BRASS, « Corrosion sous contrainte », Bombannes 1990, D. DESJARDINS et R. OLTRA, Editions de Physiques, Paris, **159**, 1990.
- [5] J. CRANK. "The mathematics of diffusion", Clarendon Press, Oxford , 1976.
- [6] N. BOES et H.ZUCHNER, J. Less Common Metals. **49**, 223, 1976.
- [7] C. MONTELLA, J. Electroanal., Chem., **465**, 37, 1999.
- [8] J. S. CHEN, R. DURAND, et C. MONTELLA, J. Chim. Phys., **91**, 383, 1994.
- [9] C. LIM et S. I. PYNU, Electrochim. Acta. **39**, 363, 1994.
- [10] P. CURIE et J. CURIE. C. R., Acad. Sci., **91**, 294, 1880.
- [11] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, « Non-Steady state techniques »(for studying electrodicts), Comp.Treatise Electrochem., Plenum Press, New York, **9**, 175, 1984.
- [12] V. E. GRANSTAFF et S. J. MARTIN, J. Appl. Phys., **75**, 1319, 1994.
- [13] D.ORATA et D. A. BUTTRY, J. Am. Chem. Soc., **97**, 109, 1987.
- [14] R.M. TORRESI, S.I. CORDOBA- TORRESI, C.GABRIELLI, M. KEDDAM, et H.TAKENUTI, Synt. Met., **61**, 291, 1993.
- [15] S.BOURKANE, C. GABRIELLI, F.HUET, et M.KEDDAM, Electrochim. Acta. **38**, 1023, 1993.
- [16] C. GABRIELLI, M.KEDDAM, F.MINOUFLET, et H. PERROT, Electrochim. Acta. **41**, 1217, 1996.
- [17] H. YANG et J. KWAK. J.Phys. Chem. B. 101, 4656, 1996.
- [18] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, F. MINOUFLET-LAURENT, N. NADI, et H. PERROT, Polish J. Chem., **71**, 1171, 1997.
- [19] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, N. NADI et H. PERROT, Electrochim. Acta. **44**, 2095, 1999.
- [20] C. GABRIELLI, M.KEDDAM, H. PERROT, M.C. PHAM, ET R.TORRESI. ELECTROCHIM. ACTA. **44**, 4217, 1999.
- [21] P. BRUZZONI, R. M. CARRANZA, J. R. COLLET LACOSTE et E.A. CRESPO. Electrochim. Acta. **44**, 2693, 1999.
- [22] C. MONTELLA. J. Electroanal. Chem., **480**, 150, 2000.

CHAPITRE 3
PHENOMENES DE SURFACE

CHAPITRE 3

PHENOMENES DE SURFACE

De récents travaux sur la pénétration de l'hydrogène dans le palladium [38-40], ont montré l'importance des phénomènes de surface sur la cinétique d'insertion de l'hydrogène dans ce matériau. Une étude en fonction de l'épaisseur du matériau a permis de séparer les processus de surface des processus en volume. Malgré l'étendue des recherches sur le système hydrogène/ métal, plusieurs phénomènes restent méconnus. La littérature évoque plusieurs modèles différents pour les processus d'adsorption et d'absorption.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à deux aspects des phénomènes de surface. Une première partie est relative à la relaxation de l'hydrogène adsorbé et absorbé sur les trois métaux examinés (platine, fer et palladium) qui se distinguent par leur potentialité à absorber l'hydrogène. En second lieu, on étudiera le couplage de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène dans des couches minces de fer sous polarisation cathodique et les résultats seront comparés aux résultats obtenus pour le palladium. Nous nous limiterons à ces deux métaux car le platine est un métal qui n'absorbe pas l'hydrogène.

3.1. Relaxation de l'hydrogène adsorbé

3.1.1. Introduction

Le dégagement de l'hydrogène a été étudié sur différents métaux dans plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [1-5]. Cependant les mesures d'impédance électrochimique n'ont pas été utilisées d'une façon intensive car le dégagement gazeux était souvent considéré comme une source d'artefacts de mesure [6-8]. Pour cette raison, les travaux considérant la réaction du dégagement de l'hydrogène se sont limités aux courants faibles où le dégagement des bulles de H₂ était relativement faible et où une convection forcée était imposée pour éviter que les bulles de H₂ restent sur la surface de l'électrode [7-10].

Récemment [11], il a été montré que la relaxation de H_{ads} sur le Pt peut être révélée indirectement à l'aide d'une réaction concurrente parallèle (réduction du ferricyanure) qui se déroule à la surface du métal. Cependant, cette étude a été limitée à une électrode inerte (Platine). Le but de ce chapitre est de vérifier la possibilité d'étendre ces premières conclusions à des métaux qui absorbent l'hydrogène (à savoir, Fe et Pd).

L'efficacité d'une convection forcée sur le dégagement gazeux est étudiée sur les diagrammes d'impédance à l'aide d'une électrode tournante et d'une cellule à jet, de façon à mieux contrôler l'hydrodynamique du système H_2 / Fe^{3+} . Un modèle du mécanisme réactionnel global est proposé dans lequel la production de l'hydrogène suit les mécanismes de la littérature, la réaction de réduction de ferricyanure a lieu sur la partie active de la surface des différents métaux non bloquée par l'hydrogène adsorbé.

3.1.2. Rappels bibliographiques

3.1.2.1. Aspects physiques du dégagement gazeux

Le processus global de dégagement produit par électrolyse se décompose en plusieurs étapes : l'hydrogène formé par réaction électrochimique sur l'électrode se dissout sous forme moléculaire dans l'électrolyte, il est ensuite transporté au sein de la solution par diffusion et par la convection liée au mouvement du liquide et en particulier au mouvement des bulles qui se détachent de la surface du métal. Comme la réaction est continue, il apparaît cependant une sursaturation d'hydrogène moléculaire au voisinage de l'électrode. Dans ces conditions, la présence de sites actifs sur la surface de l'électrode provoque la germination de bulles. Ces sites actifs peuvent être soit des défauts cristallins soit des microcavités. Une fois que la bulle d'hydrogène a quitté son site, l'hydrogène restant dans les microcavités permet au processus de se reproduire et le dégagement s'effectue de façon répétitive sur le même site.

Il a été remarqué que si l'électrolyte est suffisamment agité pour évacuer l'hydrogène dissous à l'interface, on n'observait pas la formation des bulles [31]. Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer le niveau de sursaturation de l'hydrogène dissous [32-36]. La divergence entre leurs résultats montre que le concept de sursaturation n'est pas encore éclairci. Vogt [35] suppose alors l'existence de différents types de sursaturation :

- la première : localisée au voisinage de l'électrode, gouverne la germination ; elle dépend du courant et peut atteindre plusieurs dizaines de fois la solubilité du gaz à la pression d'un bar.
- La deuxième : localisée au niveau de la surface de la bulle, contrôle sa croissance.

3.1.2.2. Aspects électrochimiques du dégagement d'hydrogène

Dans des travaux antérieurs, l'influence du dégagement d'hydrogène sur les diagrammes d'impédance électrochimique a été étudiée dans une grande gamme de densité de courant sur une électrode en platine immobile ou tournant dans une solution alcaline [11]. Il a été montré que la réaction de dégagement d'hydrogène dans un milieu alcalin se déroule selon le processus de Volmer- Heyrovsky.

Le calcul de l'impédance faradique Z_f a été effectué pour un mécanisme basé sur ces deux réactions où intervient un intermédiaire adsorbé, H_{ads} . Il prévoit l'existence pour le diagramme d'impédance d'au moins deux boucles, une boucle capacitive, à haute fréquence, due à la capacité de la double couche et à la résistance de transfert de charge, et une deuxième boucle due à la relaxation du taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé à basse fréquence. Cette deuxième boucle a été obtenue dans des conditions particulières où le dégagement gazeux a été évité, soit pour une densité de courant faible [2, 13], soit pour une vitesse de rotation de l'électrode supérieure à 3600 tr/mn [7]. Or, dans ces mêmes conditions, cette boucle peut être déformée [14-16]. Le plus souvent la boucle capacitive haute fréquence est la seule présente avec des métaux très différents comme les alliages de Ni [8, 17-24], le platine [11, 25-28], le cobalt [29], et le fer [30], ce qui rend impossible l'étude de la relaxation de H_{ads} .

3.1.3. Résultats expérimentaux

Les électrodes à disque utilisées ont une surface de 0.2 cm² (platine, fer et palladium). Les mesures d'impédance ont été effectuées entre 10 kHz et 10 mHz, sous commande galvanostatique entre -0.25 et -90 mA.cm⁻², dans une solution de 1 M NaOH + 0,1 M K₃Fe (CN)₆. Les mesures ont été effectuées avec une électrode tournante et avec une électrode fixe montée au fond d'une cellule à jet.

3.1.3.1. Courbes courant- tension

La figure 3.1 montre les courbes courant -tension du système 1 M NaOH + 0,1 M K₃Fe (CN)₆ sur le platine pour des conditions hydrodynamiques différentes. La branche cathodique de la courbe pour le platine, montre un plateau de diffusion qui précède le début de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Il est dû à la limitation par la diffusion de la réduction du

ferricyanure. Les résultats obtenus pour le dégagement d'hydrogène sur Pt dans cette étude montre bien la reproductibilité concernant les résultats antérieurs obtenus dans l'article [11]. Comme il est bien connu pour ce genre de système où le transport de matière joue un rôle déterminant, le courant limite de diffusion augmente avec la vitesse de rotation. Ces paliers (densité de courant limite du palier de diffusion = J_p) se terminent à un potentiel où le dégagement d'hydrogène devient prédominant. Pour le platine, jusqu'aux environs de -1,5 V/ESS la réaction de réduction de ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6$ reste prédominante, mais pour le fer massif c'est aux environs de -1,6 V/ESS. Par contre pour le palladium c'est aux environs de -1,7 V/ESS.

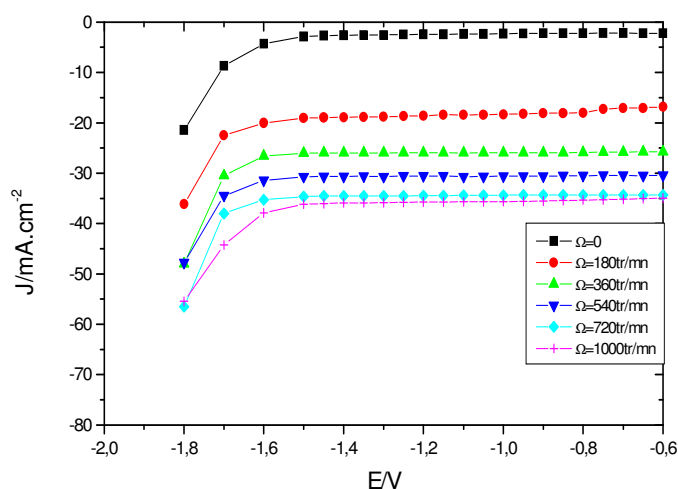


Figure 3.1. Densité de courant en fonction du potentiel. Electrode de platine dans 1M NaOH+0,1M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

La figure 3.2 représente l'évolution de la densité du courant limite J_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante pour les métaux testés dans le milieu 1 M NaOH + 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. La densité de courant varie linéairement avec la racine carrée de Ω , selon la loi de Levich. Pour séparer la réaction de production d'hydrogène du courant de réduction de ferricyanure, la densité de courant globale appliquée J est exprimée, de façon simplifiée, par

$$J = J_{\text{Fe(III)}} + J_{\text{H}^+} \quad [3.1]$$

où les termes de droite désignent les composantes liées aux deux réactions parallèles, relatives aux espèces réductibles $\text{Fe}(\text{III})$ et H^+ .

Avec $J_{Fe(III)} = J_p$ densité de courant limite.

A des potentiels plus cathodiques, le dégagement d'hydrogène augmente et les phénomènes convectifs entraînent une augmentation du courant de réduction de Fe(III), ce qui conduit à une nouvelle expression :

$$J = J_p + J_{H^*} \quad [3.2]$$

Où J_{H^*} est la contribution de la réaction de production d'hydrogène augmentée de celle de la réduction supplémentaire de ferricyanure entraînée par la convection forcée liée au dégagement des bulles. Les comparaisons des mesures d'impédance pour des conditions expérimentales équivalentes partiront donc de cette approche simplifiée.

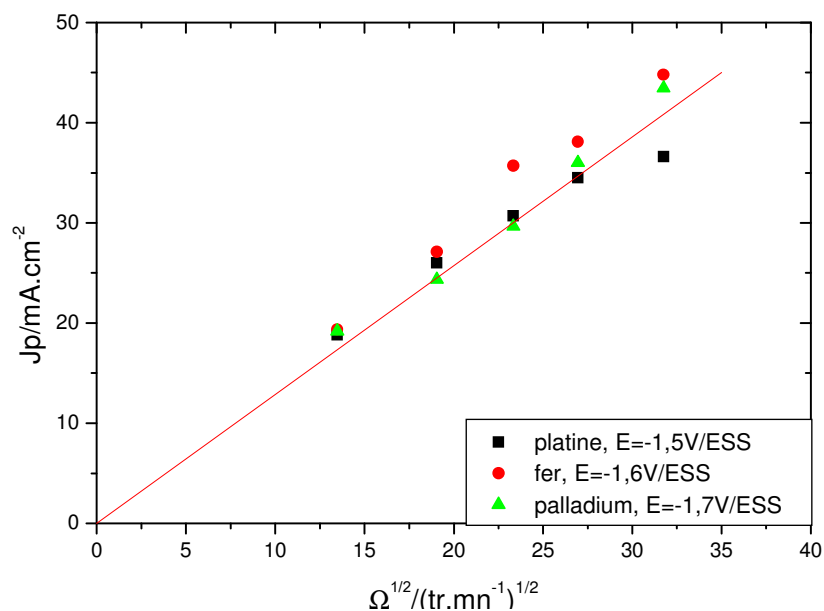


Figure 3.2. Courbe représentant la densité de courant limite J_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour les différents métaux: platine, fer et palladium. La droite représente la variation théorique $\Omega^{1/2}$.

Le Tableau 3.1 présente une comparaison des résultats obtenus pour le platine, le fer et le palladium. On vérifie que pour n'importe quelle vitesse de rotation de l'électrode tournante la densité du courant limite est pratiquement la même pour les trois métaux. Cela est dû au fait que le courant est limité par la diffusion et non par la cinétique.

Tableau 3.1 : Comparaison des courants limites pour les différents métaux (dans 1M NaOH+0,1M K₃Fe(CN)₆ avec E_{Pt}=-1,5V/ESS, E_{Fe}=-1,6V/ESS et E_{Pd}=-1,7V/ESS)

Vitesse de rotation (tr/mn)	180	360	540	720	1000
<i>J_p</i> Platine (mA/cm ²)	18,8	26	30,7	34,5	36,6
<i>J_p</i> Fer (mA/cm ²)	19,35	27,1	35,7	38,1	44,8
<i>J_p</i> Palladium (mA/cm ²)	19,2	24,35	29,65	36	43,45

3.1.3.2. Mesures d'impédance

Des mesures d'impédance ont été effectuées pour les trois métaux (platine, fer et palladium) dans le milieu alcalin 1 M NaOH + 0,1 M K₃Fe (CN)₆, pour différentes densités de courant limites et pour des vitesses de rotation de l'électrode tournante variant de 180 à 1000 tr/min. De plus, dans le cas du platine, nous ferons une comparaison entre les résultats obtenus avec l'électrode tournante et ceux obtenus dans la cellule à jet. Le paramètre pris en compte est *J-J_p* qui représente l'incrément de courant dû au dégagement d'hydrogène par rapport au courant limite de réduction du ferricyanure.

3.1.3.2.1. Mesures sur une électrode de platine

La figure 3.3 représente les mesures d'impédance obtenues pour une électrode en platine dans un système 1 M NaOH + 0,1M K₃Fe (CN)₆ à 720 tr/mn, pour différentes densités de courant du dégagement d'hydrogène. A titre de comparaison, une courbe équivalente est représentée dans la figure 4.b de l'article [11] qui démontre un bon accord quantitatif et qualitatif entre les deux travaux. Pour *J-J_p*=-3,5 mA.cm⁻², on ne trouve qu'une boucle capacitive due à la capacité de la double couche, *C_d*, et la résistance de transfert de charge, *R_t*, et une boucle capacitive à basse fréquence due à la diffusion car on est en grande partie limité par la réduction du ferricyanure. Quand la densité de courant cathodique augmente, le dégagement d'hydrogène devient plus important, et une boucle spécifique apparaît de plus en plus nettement en basse fréquence.

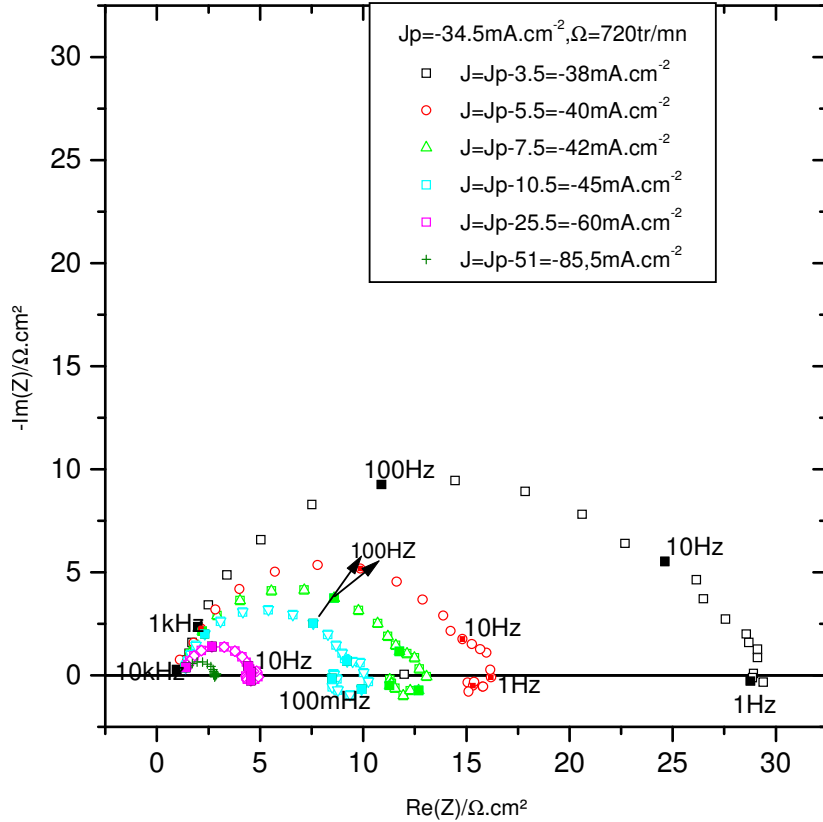


Figure 3.3. Diagrammes d'impédance mesurés pour différentes densités de courants sur une électrode tournante en platine dans 1 M NaOH + 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, pour une vitesse de rotation de 720 tr/mn.

En augmentant la vitesse de rotation de l'électrode tournante pour une densité de courant constante en plus d'une boucle capacitive à haute fréquence, une boucle inductive à basse fréquence apparaît dans le diagramme d'impédance (Figure 3.4). Alors que dans 1 M NaOH pure, il a été montré que la boucle à basse fréquence est absente [11], la présence d'une deuxième réaction compétitive permet de révéler la présence de cette deuxième boucle liée à la réduction du ferricyanure. Cette relaxation est donc en rapport avec le processus d'adsorption /désorption de l'hydrogène qui met en jeu l'intermédiaire adsorbé, H_{ads} .

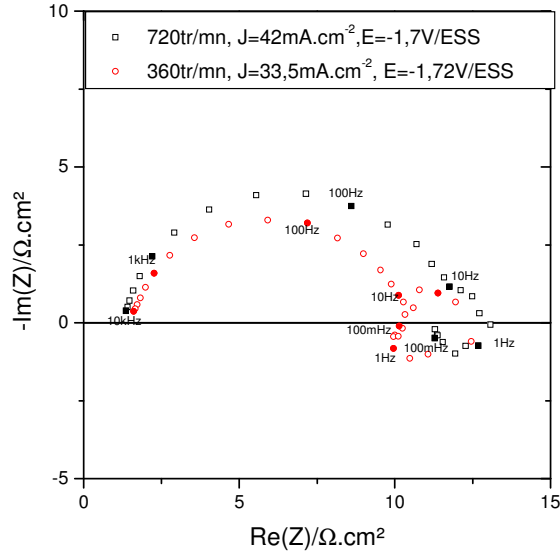


Figure 3.4. Comparaison des courbes d'impédance pour deux vitesses de rotation avec une électrode en platine en utilisant l'électrode tournante dans 1M NaOH +0,1M K₃Fe(CN)₆, pour une densité de courant constante.

3.1.3.2.2. Comparaison entre l'électrode à disque tournant et la cellule à jet

Avant d'étendre nos expériences aux autres métaux, nous allons comparer les courants limites obtenus avec une électrode à disque tournant (EDT) et ceux d'une cellule à jet. Nous avons cherché à trouver une équivalence entre l'électrode à disque tournant et la cellule à jet en utilisant des équations hydrodynamiques.

La comparaison des deux systèmes (contrôle hydrodynamique) peut être établie si le nombre de Reynolds est le même dans chaque cas :

$$\text{Re} = \frac{Vd}{\nu} = \frac{\Omega r^2}{\nu} \quad [3.4]$$

↙
↘

Cellule à jet immergé Electrode à disque tournant

où V est la vitesse linéaire du fluide en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, d est le diamètre de la buse de la cellule à jet (0,5 cm), Ω la vitesse de rotation de l'électrode tournante, r est le rayon de l'électrode (0,25 cm) et ν est la viscosité cinématique ($0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). L'exemple suivant illustre la relation entre les deux systèmes :

Pour la pompe de la cellule à jet nous savons que la vitesse de rotation qui correspond au débit 0,94 l/mn est de 6000 tr/mn.

Si on impose une vitesse de rotation de la pompe de 180 tr/mn qui correspond à un débit de 28,2 cm³/mn, nous avons donc :

$$Q = V * A \quad [3.5]$$

Avec $Q = 28,2 \text{ cm}^3/\text{mn}$ débit du jet, $A = 0,2 \text{ cm}^2$ la surface de la buse.

D'où le nombre de Reynolds est égal à :

$$Re = \frac{V * d}{\nu} \text{ donc } Re=117$$

Avec V : la vitesse linéaire du fluide ($2,35 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) et d : le diamètre de la buse (0,5 cm).

$$\text{On obtient d'après l'équation [3.4] : } \Omega = \frac{Re\nu}{r^2} \quad [3.6]$$

Avec r rayon de l'électrode (0,25cm).

Après calcul, on trouve

$$\Omega = 179,74 \text{ tr/mn} \approx 180 \text{ tr/mn} \text{ (Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant)}$$

Le Tableau 3.2 récapitule ces calculs :

Tableau 3.2 : Comparaison de la vitesse de rotation d'une électrode à disque tournant et celle d'une cellule à jet.

vitesse rotation de la pompe (tr/mn)	Débit (cm ³ /mn)	vitesse du jet (cm/s)	Re	vitesse de rotation équivalente d'une électrode tournante (tr/mn)
180	28,2	2,35	117	180
360	56,4	4,7	235	359
540	171	7	350	535
720	228	9,4	470	718
1000	316,67	13	650	993

Il est à noter que dans ces conditions particulières (débit de pompe, diamètre de la buse,...), on arrive, par hasard, à une égalité entre la vitesse de rotation de la pompe et la vitesse rotation de l'électrode à disque.

3.1.3.2.2.1. Courbes courant tension

La figure 3.5 représente les courbes courant tension pour une électrode en platine placée dans la cellule à jet à différentes vitesses de rotation. Les courbes courant tension sont indépendantes du débit de la pompe de la cellule à jet dans 1 M NaOH pur, par contre le courant augmente avec la vitesse de rotation en présence de 0,1 M $K_3Fe(CN)_6$. On remarque qu'on obtient les mêmes résultats que dans le cas de l'électrode tournante. Jusqu'aux environs du potentiel de -1,6 V/ESS la réaction de réduction de ferricyanure $Fe(CN)_6$ est la réaction prédominante.

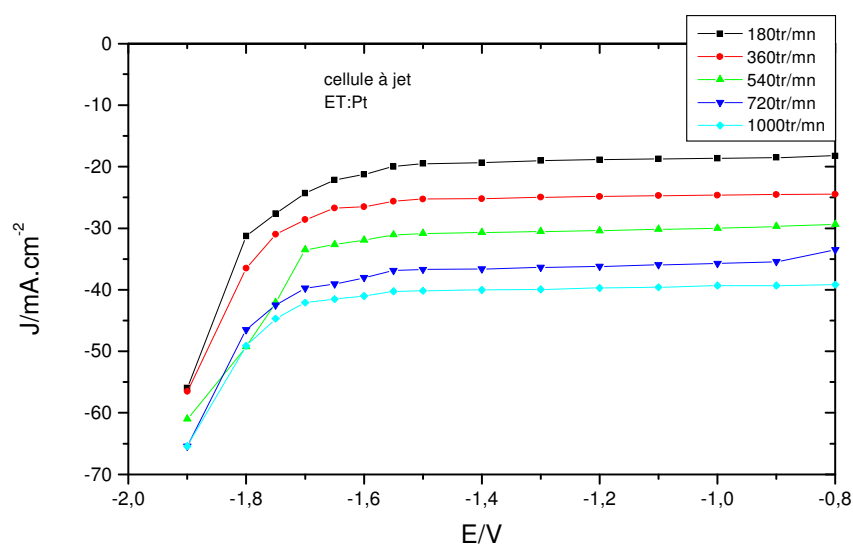


Figure 3.5. Densité de courant en fonction du potentiel pour une électrode de Platine immergée dans 1M NaOH+0,1M $K_3Fe(CN)_6$ dans la cellule à jet .

La figure 3.6 représente l'évolution du courant limite de réduction du ferricyanure en fonction de la vitesse de rotation de la pompe pour la cellule à jet et de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant.

On constate que pour les mêmes vitesses de rotation nous avons les mêmes densités de courant limite (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Comparaison des densités de courant limite avec une électrode à disque et une cellule à jet.

Vitesse de rotation (tr/mn)	180	360	540	720	1000
J_{EDT} (mA/cm ²)	18.8	26	30.7	34.5	36.6
$J_{Cellule\ à\ jet}$ (mA/cm ²)	20	25.6	31.1	36.1	40.25

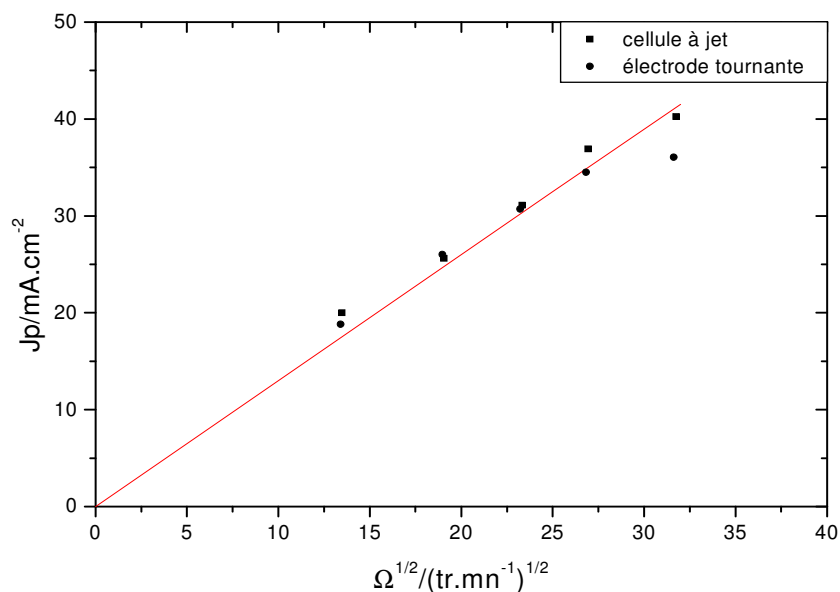


Figure 3.6. Comparaison des courants limites entre la cellule à jet et l'électrode tournante. Densité de courant tracée en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante et de la pompe pour le Platine.

3.1.3.2.2.2. Diagrammes d'impédance

La figure 3.7 représente la comparaison des diagrammes d'impédance dans les deux systèmes EDT et cellule à jet, pour $J=J_p-7,5$ mA.cm⁻², on remarque la reproductibilité des diagrammes

d'impédance pour l'électrode de platine. La différence principale entre les deux montages, est que dans le cas de la cellule à jet l'électrode a été placée verticalement afin que les bulles puissent se détacher plus facilement de la surface alors que l'électrode est placée horizontalement, tête vers le bas, dans le cas de EDT. Un bon accord entre les deux dispositifs indique que l'orientation de l'électrode vers le bas dans le cas de EDT n'était pas un inconvénient.

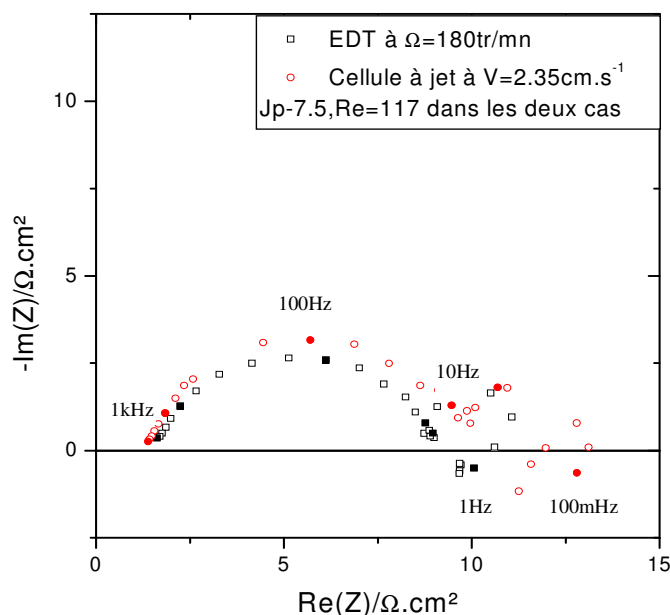


Figure 3.7. Comparaison des courbes d'impédance pour deux systèmes différents (EDT et cellule à jet) pour une électrode en platine dans 1M NaOH +0.1M $K_3Fe(CN)_6$.

Cette électrode confirme les résultats obtenus par impédance pour des courants plus faibles ou seule la réduction de ferricyanure intervient [36].

3.1.3.2.3. Mesures sur le fer et le palladium

La figure 3.8 représente les diagrammes d'impédance pour une électrode à disque en fer à 360 et 720 tr/m, respectivement. Nous obtenons la même allure que dans le cas du platine. En présence du ferricyanure, les diagrammes obtenus sont quantitativement proches de celle du Pt et dépendent fortement du transport de matière. On observe, en plus de la boucle capacitive en haute fréquence, due à la capacité de la double couche et à la résistance de transfert de

charge, deux boucles à basse fréquence, l'une capacitive, et l'autre inductive. Le modèle présenté par la suite permettra d'identifier ces deux boucles.

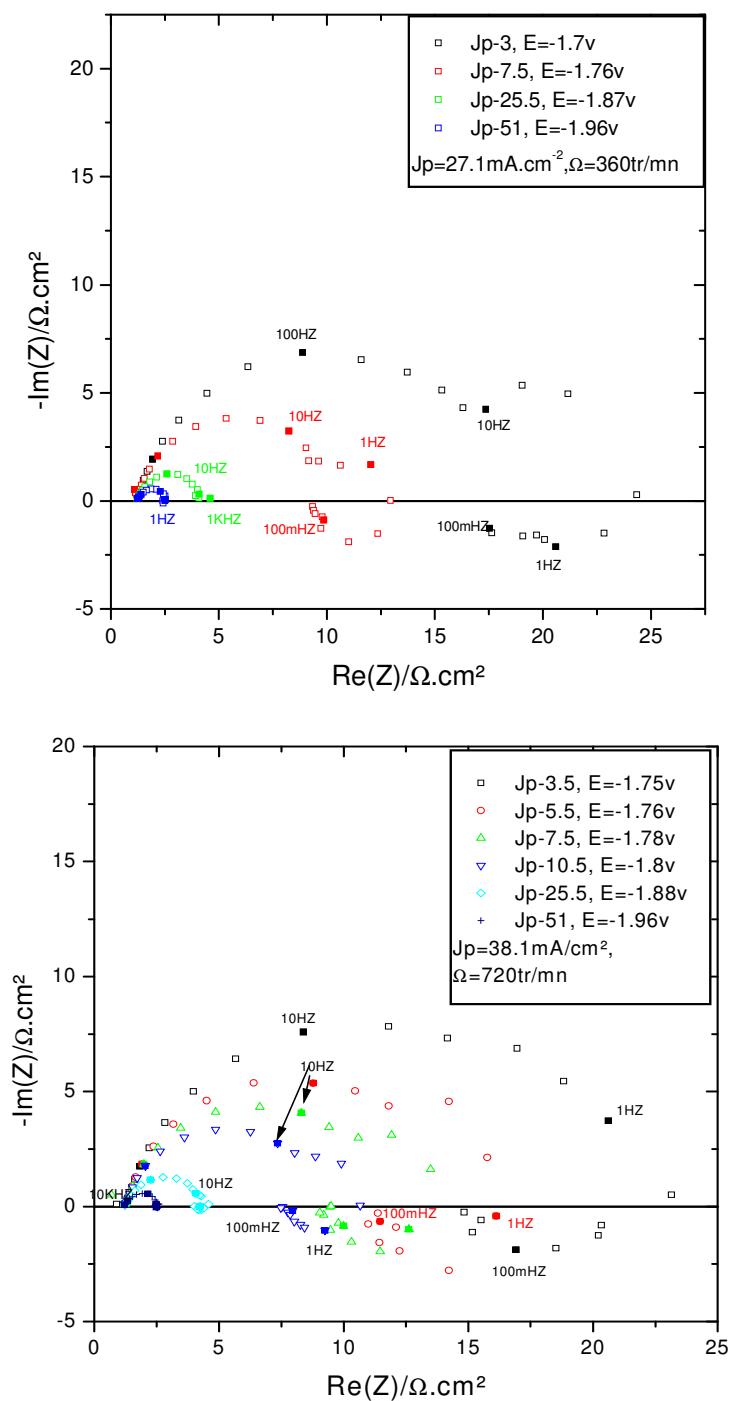


Figure 3.8. Comparaison des courbes d'impédance pour différents courants avec une électrode en fer en utilisant l'électrode tournante dans 1 M NaOH +0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, pour deux vitesses de rotation différentes.

Cependant, dans le cas d'une électrode en palladium, il y a un changement remarquable dans l'allure de l'impédance électrochimique comme on peut le constater sur la figure 3.9 pour une vitesse de rotation de 720 tr/mn. Dans ce cas, on observe une légère dispersion de l'impédance à basse fréquence et la boucle capacitive en basse fréquence semble avoir disparu. Cette différence avec les diagrammes obtenus pour le platine et le fer peut être attribuée à la forte absorption de l'hydrogène par l'électrode de Pd. Le modèle théorique développé dans ce sens permettra de mieux comprendre le phénomène.

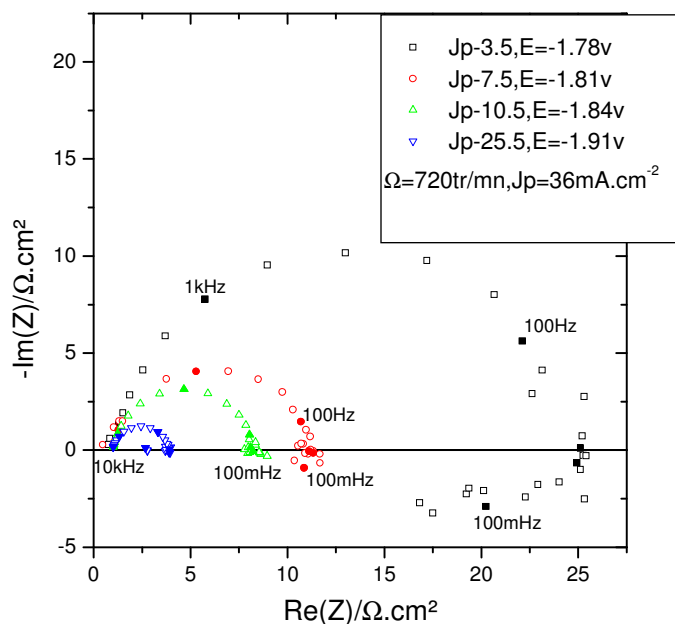


Figure 3.9. Comparaison des courbes d'impédance pour différents courants avec une électrode en Pd en utilisant l'électrode tournante dans 1 M NaOH +0.1 M $K_3Fe(CN)_6$, pour une vitesse de rotation de 180 tr/mn.

3.1.3.3. Résistance de transfert de charge R_t (platine)

La figure 3.10 représente la variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la vitesse de rotation pour des densités de courant constantes. On constate que la résistance augmente quand on augmente la vitesse de rotation, et diminue quand le potentiel est plus cathodique. Cependant à fort courant ($J_p=51$), la résistance de transfert est indépendante de la vitesse de rotation, ce qui montre que le dégagement d'hydrogène est limité par la cinétique et ne dépend pas du transport de matière.

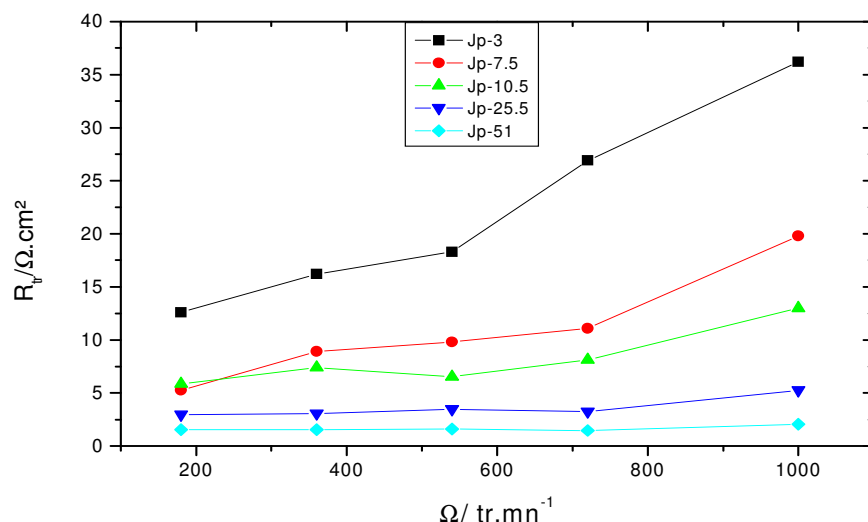


Figure 3.10. Variation de la résistance de transfert de charge en fonction la vitesse de rotation pour différentes densités de courant pour une électrode de platine.

3.1.4. Modèle

Ce modèle est proposé pour expliquer le dégagement d'hydrogène en présence de la réduction du ferricyanure en milieu NaOH.

3.1.4.1. Modèle d'impédance dans le cas du fer et du platine

Le modèle a été développé en supposant que la réduction du ferricyanure ne se déroule pas en tout point de la surface du métal, mais seulement sur des sites actifs non bloqués par la présence d'hydrogène adsorbé. Ainsi, le modèle tient compte des réductions parallèles de l'eau et de l'ion ferrique ayant lieu sur la surface métallique libre. Le développement de ce modèle a été introduit dans la référence [11], cette partie en présente donc seulement un bref résumé.

La réaction de dégagement d'hydrogène sur l'électrode métallique en milieu alcalin est généralement considérée comme suivant le modèle de Volmer (Equation [1.2]) et Heyrovsky (Equation [1.5]). Où k_1 est la constante de vitesse de la réaction de Volmer et k_2 est la constante de vitesse de la réaction de Heyrovsky.

Le modèle suppose que ces deux réactions ont lieu en parallèle avec la réduction du ferricyanure Fe^{3+} sur la surface libre selon la réaction :



Dans le domaine de potentiel cathodique, seule la réaction directe a été considérée. Le changement du taux de recouvrement de surface θ par l'hydrogène adsorbé H_{ads} est gouverné par :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta) - k_2\theta \quad [3.8]$$

Où β est le nombre de site maximum disponible par unité de surface; le courant faradique est égal à :

$$I_F = -F[k_1(1-\theta) + k_2\theta + k_3c(0)(1-\theta)] \quad [3.9]$$

où les constantes cinétiques k_i ($i=1, 2, 3$) sont supposées suivre la loi de Tafel et $c(0)$ est la concentration de Fe^{3+} à la surface du métal dans la solution. $c(x)$ obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [3.10]$$

Avec les conditions aux limites :

$$c(x = \delta_N) = c^\infty \quad \text{et} \quad D \frac{\partial c}{\partial x} = k_3c(0)(1-\theta) \quad \text{pour} \quad x = 0 \quad [3.11]$$

où δ_N est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst.

A l'état stationnaire, le taux de recouvrement de la surface, θ , obtenu en faisant $(d\theta/dt)=0$ dans l'équation [3.8] vaut :

$$\theta = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad [3.12]$$

Pour des petites perturbations du potentiel ΔE , la réponse de l'interface $\Delta\theta$ est égale à :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{G}{k_1 + k_2 + j\omega\beta} \quad [3.13]$$

où

$$G = (b_2 - b_1) \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad [3.14]$$

et la perturbation du courant faradique est telle que:

$$\Delta I_F = F[b_1 k_1(1-\theta) + b_2 k_2 \theta + b_3 k_3 c(0)(1-\theta)] \Delta E + F(k_1 - k_2 + k_3 c(0)) \Delta\theta - F k_1(1-\theta) \Delta c(0) \quad [3.15]$$

posons

$$R_i^{-1} = F[b_1 k_1(1-\theta) + b_3 k_3 c(0)(1-\theta) + b_2 k_2 \theta] \quad [3.16]$$

Avec $k_i = k_{0,i} \exp(-b_i \eta)$ est la constante de vitesse ($i = 1, 2, 3$), η est la surtension, b_i est le coefficient de Tafel.

Finalement, l'impédance faradique [3.17] peut s'écrire :

$$Z_F = \frac{1}{R_t^{-1} - F \frac{b_3 k_3^2 (1-\theta)^2 c(0)}{bD \coth(b\delta_N) + k_3(1-\theta)} + F \left(k_1 - k_2 + k_3 c(0) - \frac{k_3^2 (1-\theta)^2 c(0)}{bD \coth(b\delta_N) + k_3(1-\theta)} \right) \frac{G}{j\omega\beta + k_1 + k_2}} \quad [3.17]$$

où $b = (j\omega/D)^{1/2}$

L'impédance totale, Z , de l'interface est obtenue en prenant en considération la résistance de l'électrolyte, R_e , et la capacité de la double couche, C_{dl} :

$$Z = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dl} Z_F} \quad [3.18]$$

Cas limites de l'équation [3.17] :

- 1) cas où il n'y a pas de dégagement d'hydrogène : $k_1 = k_2 = 0$, alors $\theta = 0$ et $G = 0$, nous obtenons l'équation [3.19] :

$$Z_F = R_t [1 + k_3 (\text{th}(b\delta_N)/bD)] \quad [3.19]$$

qui est l'impédance de diffusion classique du système ferricyanure, ou D est égal $9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [37].

- 2) cas où il n'y a pas de réduction de Fe^{3+} , $k_3 = 0$, nous obtenons l'équation [3.20] qui caractérise la relaxation de H_{ads} :

$$Z_F = \frac{1}{R_t^{-1} + F(k_1 - k_2) \frac{G}{j\omega\beta + k_1 + k_2}} \quad [3.20]$$

- 3) cas d'un fort dégagement d'hydrogène qui donne une boucle capacitive ou inductive en basse fréquence et provoque une forte agitation de la solution qui peut être traduit par, $D \rightarrow \infty$, d'où nous obtenons l'équation [3.21] :

$$Z_F = \frac{1}{R_t^{-1} + F(k_1 - k_2 + k_3 c(0)) \frac{G}{j\omega\beta + k_1 + k_2}} \quad [3.21]$$

Les équations [3.20] et [3.21] montrent l'existence possible d'une boucle en basse fréquence associé à la relaxation de θ , excepté quand $b_1 = b_2$ ($G=0$) ou quand $k_1 \rightarrow \infty$ ($\theta = 1$) ou $k_2 \rightarrow \infty$ ($\theta = 0$). On voit donc que la boucle inductive dans les figures 3.11 et 3.12 est relative à la relaxation de l'adsorbat, H_{ads} . La boucle capacitive en basse fréquence est relative à la diffusion, d'ailleurs elle diminue quand le courant augmente dans le domaine où le

dégagement de l'hydrogène devient prépondérant. Elle a comme fréquence caractéristique $(k_1+k_2/2\pi\beta)$ et est située en basse fréquence. Les équations [3.17] et [3.18], où l'absorption d'hydrogène n'a pas été considérée, ont été utilisées pour simuler les diagrammes dans le cas du platine et du fer (figure 3.14 et 3.15). Les diagrammes d'impédance pour le fer sont proches des diagrammes du platine mais ils sont différents de ceux du palladium. On peut donc dire que l'absorption de l'hydrogène dans le fer n'est pas un processus majeur dans ces conditions. Contrairement, au cas du palladium, où l'absorption d'hydrogène est un phénomène essentiel, comme cela apparaît dans le modèle que nous allons développer.

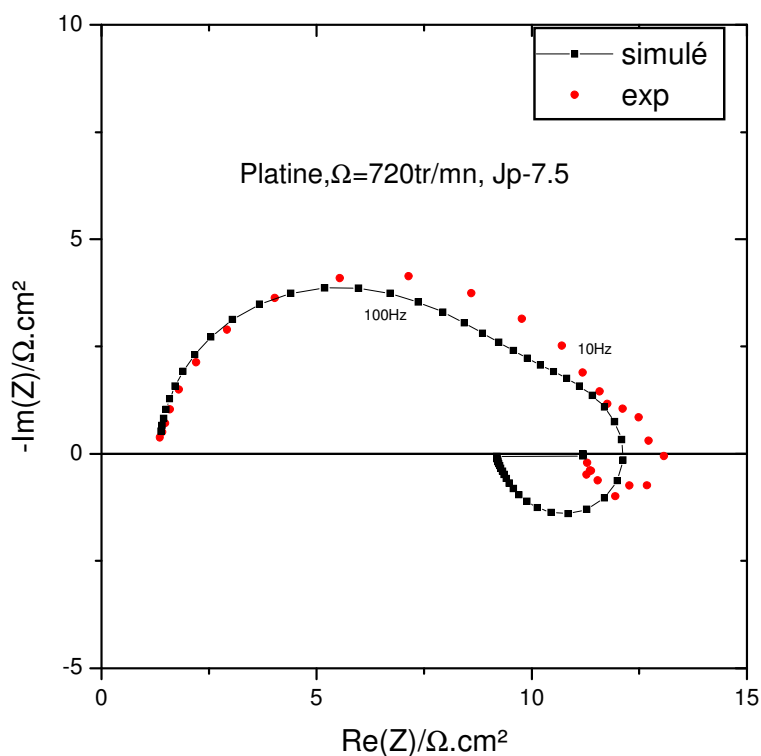


Figure 3.11. Comparaison entre les courbes d'impédance simulée et expérimentale pour le platine à une vitesse de 720 tr/mn et à $J_p-7,5$ (mA/cm²).

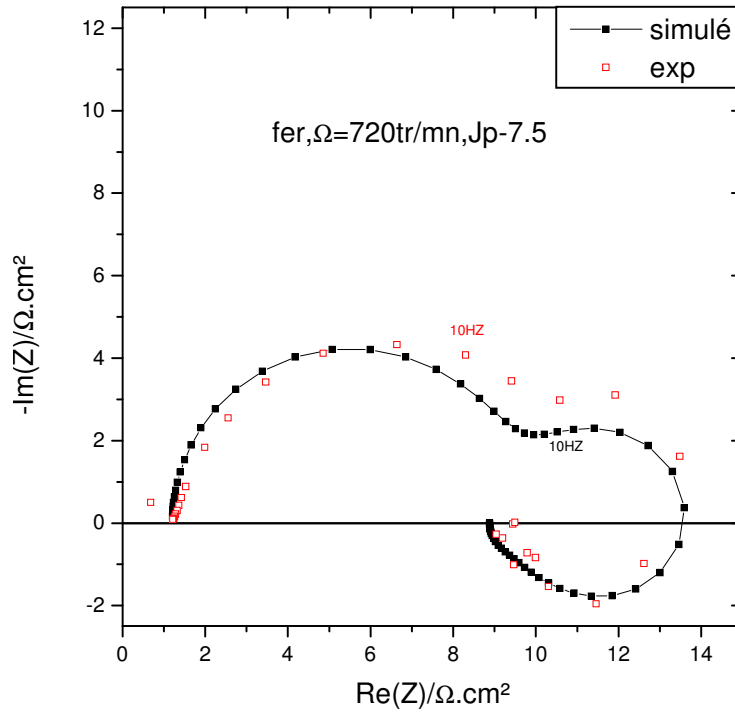


Figure 3.12. Comparaison entre la courbe d'impédance simulée et l'expérimental pour le fer à une vitesse de 720 tr/mn et à $J_p=7,5$ (mA/cm²).

3.1.4.2. Modèle d'impédance dans le cas du palladium

Dans le cas du palladium nous devons considérer une quatrième réaction décrivant formellement l'absorption d'hydrogène. Elle peut être représenté par souci de simplification par :



L'équation qui est modifiée à cause de la dernière réaction est :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta) - (k_2 + k_4)\theta \quad [3.23]$$

Le taux de recouvrement de la surface θ en régime stationnaire est alors :

$$\theta = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_4} \quad [3.24]$$

Pour de petites perturbations du potentiel ΔE , la réponse de l'interface $\Delta\theta$ est égale à :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{G}{k_1 + k_2 + k_4 + j\omega\beta} \quad [3.25]$$

avec

$$G = \frac{k_1[k_2(b_2 - b_1) + k_4(b_4 - b_1)]}{k_1 + k_2 + k_4} \quad [3.26]$$

Donc l'équation de l'impédance faradique [3.27] devient :

$$Z_F = 1/\left(R_i^{-1} - \frac{Fk_3^2(1-\theta)^2 c(0)b_3 th(b\delta)}{Db \coth(b\delta) + k_3(1-\theta)} + F \left[k_1 - k_2 + k_3 c(0) - \frac{k_3^2 c(0)(1-\theta)}{Db \coth(b\delta) + k_3(1-\theta)} \right] \frac{G}{j\omega\beta + k_1 + k_2 + k_4} \right) \quad [3.27]$$

En tenant compte de Z_F , l'impédance totale est exprimée par l'équation [3.18].

La figure 3.13 représentent la comparaison des diagrammes d'impédance mesurés et ceux simulés pour Le palladium à 720 tr/mn et à $J_p=7,5$ m A/cm². On constate le bon accord entre modèle et expérience. Il est à noter que pour le palladium les boucles en basse fréquence on pratiquement disparues en accord avec l'expérience.

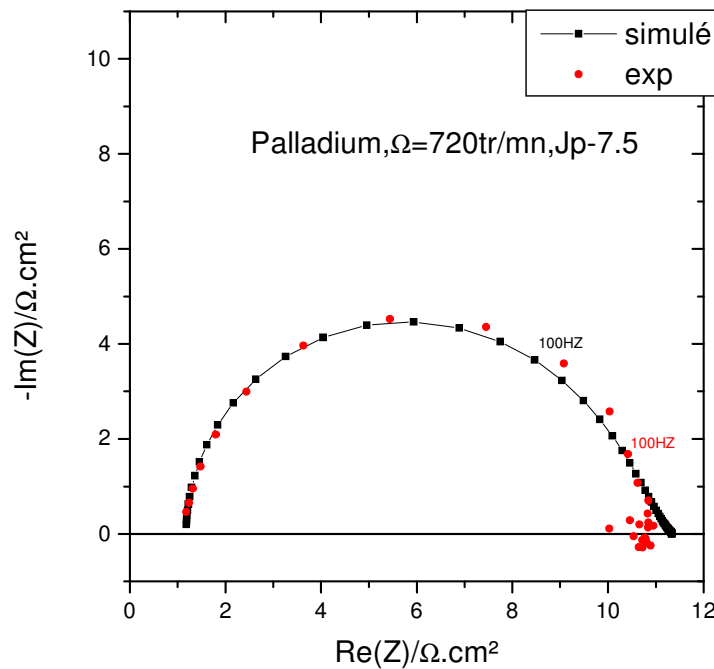


Figure 3.13. Comparaison entre les courbes d'impédance simulée et expérimentale pour le palladium à une vitesse rotation de 720 tr/mn et à $J_p=7,5$ (mA/cm²).

3.1.5. Discussion des résultats obtenus

Le Tableau 3.4 présente les paramètres cinétiques utilisés dans les simulations. La valeur de $c(0)$, concentration de Fe^{3+} à l'interface, a été choisie arbitrairement et est différente de la valeur théorique trouvée par calcul direct à partir de l'équation [3.12]. De la même façon, le coefficient de diffusion D a été supposé être localement plus grand que la valeur habituelle. Cela veut dire que les valeurs données dans le tableau 3.4 sont des coefficients de diffusion apparents dans des conditions spécifiques de convection forcée qui influent sur la couche de diffusion conventionnelle.

La constante de vitesse k_{03} de la réduction du ferrocyanure dans le cas du fer est inférieure à celle du platine pour la même densité de courant et la même vitesse de rotation, tandis que le taux de recouvrement est plus important pour le fer. La concentration $c(0)$ est plus importante pour le fer que le platine à cause d'un fort dégagement gazeux à l'interface du fer. Par contre pour le palladium, la légère dispersion des points et la disparition de la boucle à basse fréquence peut être associée à l'absorption totale de l'hydrogène adsorbé, ce qui est cohérent avec un taux de recouvrement très faible par rapport au fer et au platine.

Cette comparaison directe des impédances expérimentales et calculées confirme l'adéquation des simulations à basses fréquences. Le modèle proposé semble donc bien adapté pour simuler les différents résultats expérimentaux en considérant que la réduction du ferricyanure s'effectue sur les sites actifs $(1-\theta)$ non bloqués par l'hydrogène adsorbé. Le ferricyanure agit en tant que traceur pour indiquer indirectement la relaxation de l'hydrogène pour les différents métaux.

Tableau 3.4 : Paramètres cinétiques utilisés dans le modèle

Paramètres	Pt	Fe	Pd
E (V)	- 0,185	-0,195	-0,189
k_{01} (mol cm ⁻² s ⁻¹)	5,5 x 10 ⁻¹¹	5,5 x10 ⁻¹¹	5,5 x10 ⁻¹¹
k_{02} (mol cm ⁻² s ⁻¹)	8 x 10 ⁻⁸	8 x10 ⁻⁸	8 x10 ⁻⁸
k_{03} (mol cm ⁻² s ⁻¹)	0,2	0,045	0,2
k_{04} (mol cm ⁻² s ⁻¹)	-	-	3 x 10 ⁻⁶
b_1 (V ⁻¹)	33,5	33,5	33,5
b_2 (V ⁻¹)	3,5	1,5	3,5
b_3 (V ⁻¹)	2,5	1,7	1,8
b_4 (V ⁻¹)	-	-	0
C^∞ (mol cm ⁻³)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
β (mol cm ⁻²)	6 x 10 ⁻⁹	6 x10 ⁻⁹	6 x10 ⁻⁹
θ	0,162	0,261	9,78 x10 ⁻³
δ_N (μm)	200	400	450
D (cm ² s ⁻¹)	100 x 10 ⁻⁶	100 x 10 ⁻⁶	100 x 10 ⁻⁶
$c(0)$ (mol cm ⁻³)	1 x 10 ⁻⁶	3,7 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻⁶
C_{dl} (μF.cm ⁻²)	30	100	80

3.1.6. Conclusion

L'hydrogène adsorbé est supposé être l'adsorbat intermédiaire du mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène. La technique de l'impédance électrochimique nous a permis, en présence de ferricyanure de mettre en évidence sa relaxation. Jusqu'à maintenant cette technique n'a souvent révélé qu'une seule boucle capacitive à haute fréquence due à la résistance de transfert de charge qui est en parallèle avec la capacité de la double couche surtout en présence d'un dégagement gazeux. Cependant quelle que soit la technique expérimentale utilisée, le taux de recouvrement de surface est très difficile à mettre en évidence quantitativement.

3.2. L'adsorption -absorption de l'hydrogène dans des couches minces de fer

L'objectif de cette étude est de distinguer les différentes étapes qui limitent l'absorption de l'hydrogène et d'établir sous quelle forme cet élément est adsorbé à la surface et absorbé à l'intérieur du métal. Pour identifier les paramètres cinétiques qui contrôlent le processus de pénétration de l'hydrogène, nous avons utilisé des couches minces de métal pour minimiser les processus en volume. Dans cette partie de ce chapitre, nous allons nous limiter au comportement du fer et du palladium [38-40] en ce qui concerne son interaction avec l'hydrogène, puisque le platine n'absorbe pas l'hydrogène.

3.2.1. Rappel sur le système hydrogène/palladium sous perturbation de faible amplitude [38-40]

Dans cette partie nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus pour le système palladium/hydrogène, qui serviront de guide pour l'étude suivante. Selon la surtension appliquée, plusieurs réactions impliquant l'hydrogène peuvent se produire à la surface et/ou à l'intérieur du film de palladium; il s'agit des réactions d'adsorption, absorption et de dégagement d'hydrogène. A partir d'un certain potentiel, où commence à se former la phase β , phase où l'hydrogène est absorbé en grande quantité (0,6 atome d'hydrogène par atome de palladium), les protons se réduisent à la surface du métal : l'hydrogène produit, se dégage, d'une part, dans la solution et, d'autre part, il entre dans le métal. Pour des potentiels moins cathodiques (phase α : phase où l'hydrogène est absorbé en petite quantité $<0,02$ atome d'hydrogène par atome de palladium), les protons se réduisent toujours mais l'hydrogène ne se dégage plus, seule une insertion a lieu dans le métal. Les mesures d'impédance ont été réalisées en conditions dites imperméables : une couche de palladium est déposée sur un substrat d'or, connu pour bloquer l'hydrogène. L'évolution des paramètres cinétiques en fonction de la surtension appliquée et de l'épaisseur du film de palladium a été examinée.

3.2.1.1. Mesures d'impédance

La couche de palladium d'épaisseur d est déposée sur un disque d'or mono ou polycristallin. Lorsqu'une surtension suffisamment cathodique est appliquée, l'hydrogène adsorbé à la surface du palladium pénètre puis diffuse à travers le film jusqu'à ce qu'il soit arrêté par le

film d'or qui joue le rôle d'électrode bloquante. Des exemples d'impédance mesurée sur une telle électrode avec des films minces de palladium déposé, sont donnés sur les figures 3.14 et 3.15 en phase α et β respectivement.

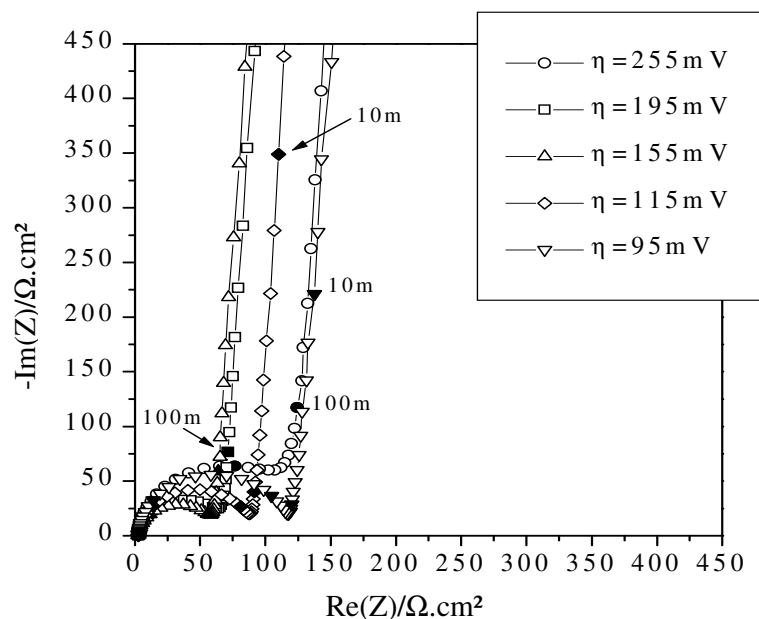


Figure 3.13. Impédance électrochimique pour un dépôt de Pd 250 nm à différentes surtensions dans H_2SO_4 0,1 M [38, 40].

Lorsqu'il n'y a pas de dégagement d'hydrogène (phase α), le diagramme d'impédance enregistré sur un film de palladium de 250 nm montre une boucle capacitive à haute fréquence suivie d'une branche purement capacitive aux plus basses fréquences. Cette dernière partie correspond au blocage de l'hydrogène par 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 des couches aussi minces.

Dans le domaine de surtension où il y a coexistence du dégagement d'hydrogène et de son insertion (phase β), pour un film de très faible épaisseur (40 nm), deux boucles capacitives sont observées (figure 3.14) dans le plan complexe.

Ces diagrammes d'impédance montrent donc l'apparition d'un nouveau comportement : une deuxième boucle capacitive apparaît en basse fréquence, en présence de dégagement d'hydrogène. Comme précédemment pour des films aussi minces, il n'y a pas d'impédance de

diffusion. De plus, une dépendance de la résistance de transfert (diamètre de la boucle capacitive haute fréquence) avec l'épaisseur de l'échantillon est mise en évidence.

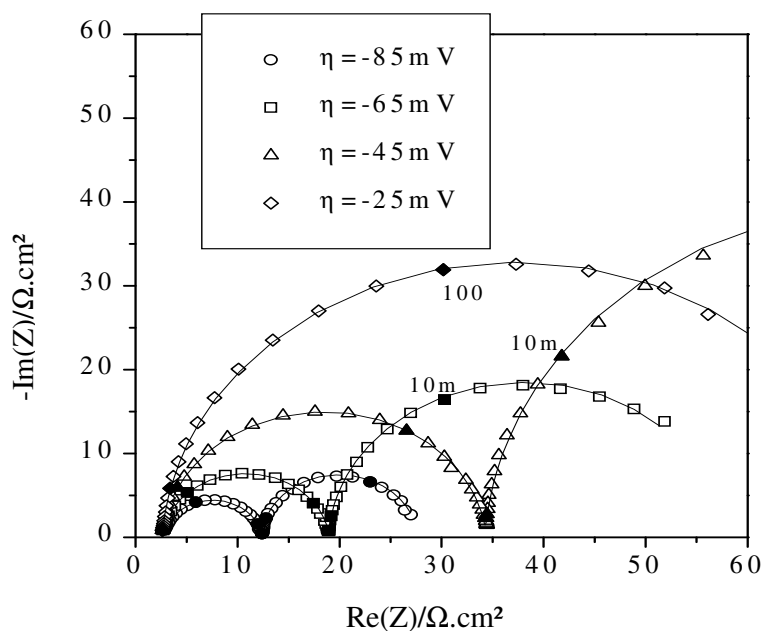


Figure 3.14. Impédance électrochimique pour un dépôt de 40 nm à différentes surtensions, dans H_2SO_4 à 0,1 M [38, 40].

3.2.1.2. Résistance de transfert de charge R_t

L'évolution de la valeur de R_t en fonction de l'épaisseur est représentée sur la figure 3.16. R_t décroît quand l'épaisseur du film augmente. Cela n'est que partiellement dû à l'augmentation de la rugosité qui peut être quantifiée en considérant les variations de la capacité haute fréquence.

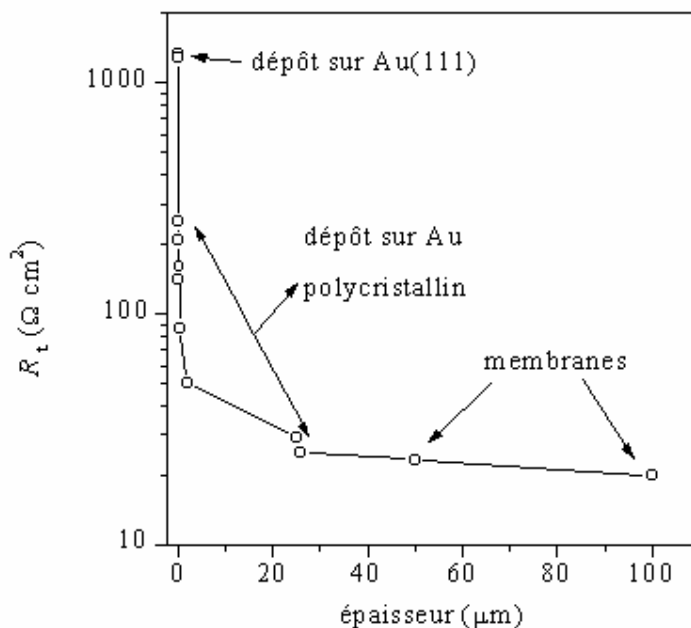


Figure 3.15. Evolution de R_t en fonction de l'épaisseur du film de Pd à $\eta = 45$ mV, dans H_2SO_4 à 0,1 M [38, 40]

Ce comportement très particulier qui est observé pour les couches minces de palladium met en lumière des processus de surface qui ne sont plus négligeables devant les processus de volume. La résistance de transfert qui représente le transfert de charge électrique à l'interface entre le palladium et la solution dépend, de façon inhabituelle, de l'épaisseur du film de Pd.

Ces travaux [38-40] ont permis de proposer un modèle pour expliquer l'interaction de l'hydrogène basé sur les équations du mécanisme réactionnel de Volmer- Heyrovsky- Tafel en milieu acide pour des faibles épaisseurs. Ce mécanisme suppose un piégeage de l'hydrogène dans une sous- couche juste en dessous de la surface de l'électrode d'où l'hydrogène peut diffuser vers le sein du métal ou se désorber directement dans la solution. Il explique, à la fois l'influence de l'épaisseur du film de palladium sur la résistance de transfert et la présence de la deuxième boucle observée pendant le dégagement de l'hydrogène gazeux.

Cette avancée expérimentale sur la pénétration de l'hydrogène dans des couches minces de palladium a inspiré les travaux de recherches présentés dans cette partie du travail sur l'interaction entre l'hydrogène et le fer.

3.2.2. Etude de la pénétration de l'hydrogène dans des couches minces de fer

Dans cette partie de ce chapitre relatif aux phénomènes de surface, le système hydrogène/fer a été étudié en utilisant la chronopotentiométrie et l'impédance électrochimique pour caractériser la cinétique des différents processus sur des couches minces de fer déposées sur une électrode en or. L'évolution des paramètres cinétiques en fonction du potentiel et de l'épaisseur du film de fer a été examinée. Un modèle, basé sur les équations du mécanisme réactionnel de Volmer- Heyrovsky- Tafel, est proposé à la fin de ce chapitre en tenant compte de la pénétration de l'hydrogène dans le fer, inspiré du modèle de l'interaction entre l'hydrogène et le palladium.

Afin de comparer les résultats expérimentaux, les mesures d'impédance électrochimique seront tout d'abord effectuées sur une électrode de fer massif puis sur les couches de fer d'épaisseur variable déposées électrolytiquement sur une électrode d'or, puis on traite chimiquement (voir annexe A.1) pour éliminer l'hydrogène déjà pénétré lors du dépôt. Une cellule à jet immergé est utilisée de façon à ce que la surface active soit verticale pour éliminer l'influence des bulles d'hydrogène qui se dégagent sur l'électrode. Les mesures sont effectuées dans un milieu acide 0,1 M H_2SO_4 puis dans un milieu basique 1 M NaOH.

3.2.2.1. Etude du système H/Fe dans un milieu acide (0,1 M H_2SO_4)

3.2.2.1.1. Obtention de l'état stationnaire

Les électrodes en fer massif ou en couche mince déposée sur l'or sont montées dans une cellule à jet. Les protons H^+ se réduisent en hydrogène atomique qui peut pénétrer dans le métal ou bien se dégager sous forme d'hydrogène moléculaire après combinaison de deux atomes d'hydrogène. Il faut un certain temps pour atteindre l'état stationnaire avant de pouvoir procéder à des mesures d'impédance. Cet état semble correspondre au chargement complet en hydrogène de l'échantillon de fer et dépend du potentiel imposé.

La figure 3.16 représente le transitoire de courant pour un dépôt de fer d'une épaisseur de 4,4 μm sur une électrode d'or après imposition d'un potentiel de $-1,05$ V/ESS comme potentiel de polarisation dans l'acide sulfurique. On constate qu'il faut 50 minutes au fer électrodéposé sur l'or pour atteindre une valeur de courant stable avant d'effectuer la mesure d'impédance.

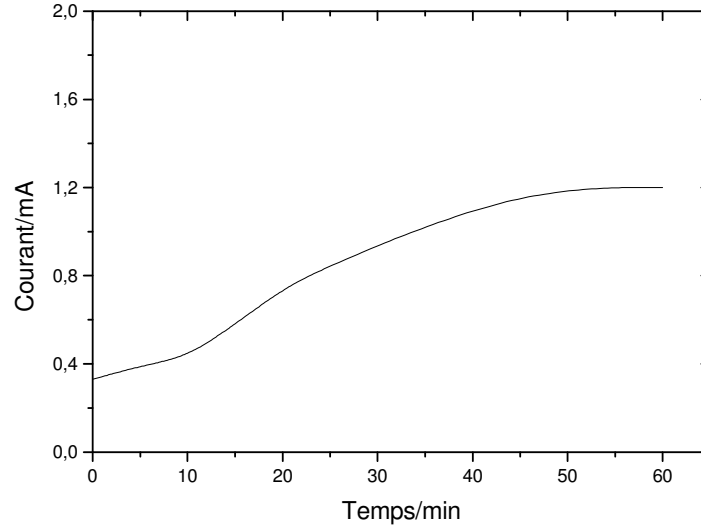


Figure 3.16. Transitoire de courant après imposition d'un potentiel de $-1,05$ V/ESS pour un dépôt électrochimique de fer d'une épaisseur de $4,4 \mu\text{m}$ sur une électrode d'or dans H_2SO_4 à $0,1$ M.

3.2.2.1.2. Courbes courant- tension

Pour les faibles potentiels cathodiques, le courant est relativement indépendant de l'épaisseur de la couche de fer déposé. Par contre, pour les potentiels plus cathodiques, ($E < -0,98\text{V/ESS}$) on constate que le courant d'hydrogène dépend fortement de l'épaisseur de la couche de fer. Ce courant augmente quand l'épaisseur diminue (Figure 3.17).

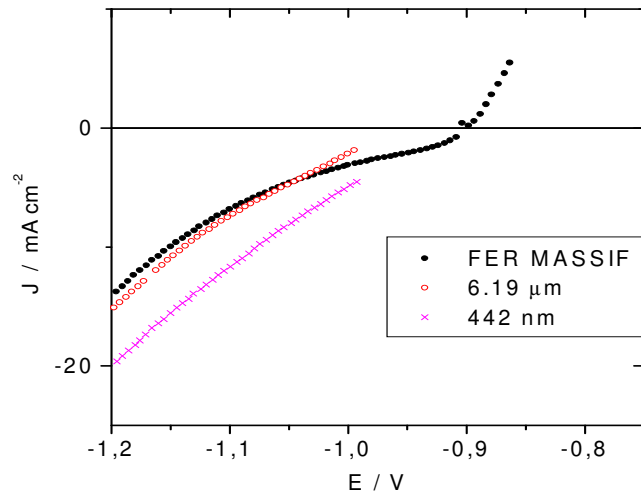


Figure 3.17. Comparaison des courbes courant tension du fer massif et des dépôts de fer de différentes épaisseurs.

3.2.2.1.3. Impédances électrochimiques

Les impédances d'une électrode de fer massif et d'une électrode d'or recouverte d'un film de fer ont été mesurées en fonction du potentiel et pour différentes épaisseurs du film. La figure 3.18 représente des diagrammes d'impédance obtenus pour différents potentiels dans 0,1 M H_2SO_4 pour le fer massif. Ces diagrammes se caractérisent par une boucle capacitive en forme de demi-cercle. Comme indiqué dans la partie précédente, on n'observe pas de boucle en basse fréquence pendant le dégagement d'hydrogène sur le fer. La valeur trouvée pour la capacité est de l'ordre de grandeur de celle d'une capacité de double couche (quelques dizaines de microfarads). Le diamètre de la boucle capacitive peut donc représenter la résistance de transfert de charge, qui est ainsi facilement déterminée. La résistance de transfert de charge décroît quand le potentiel est plus cathodique. Comme pour le palladium, la valeur de la résistance de transfert de charge change avec l'épaisseur du film électrodéposé (figure 3.19).

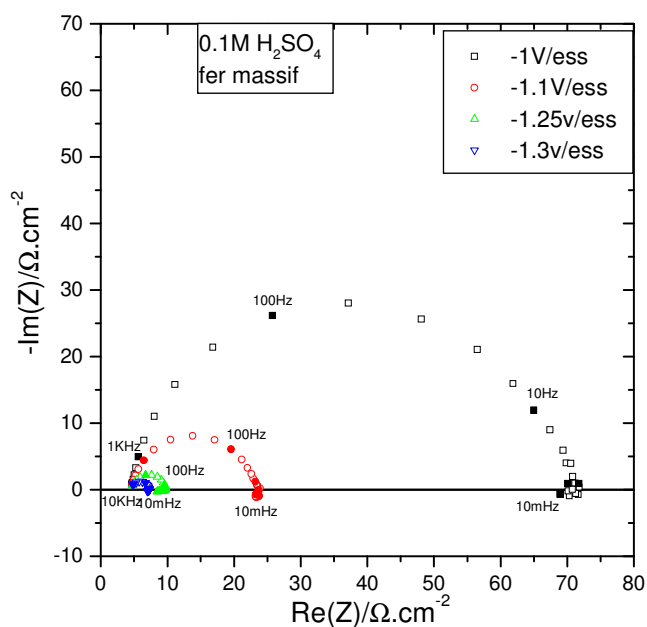


Figure 3.18. Diagrammes d'impédance pour du fer massif pour différents potentiels à 0,1M H_2SO_4 .

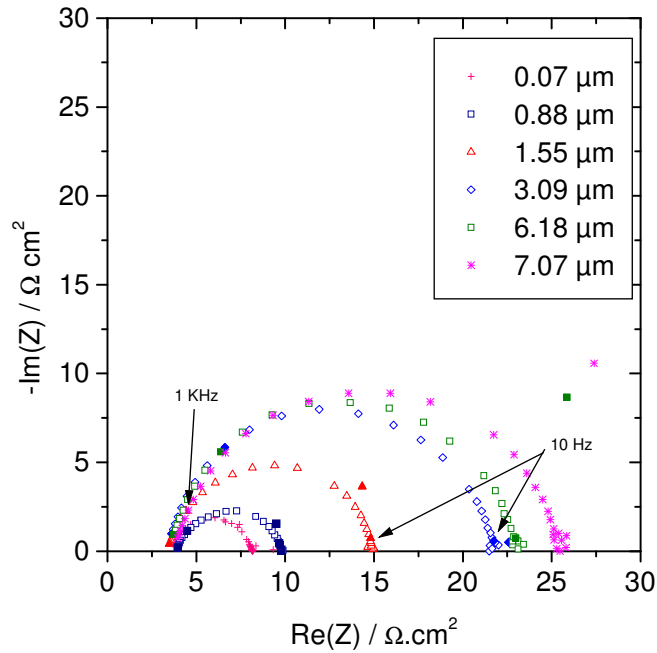


Figure 3.19. Diagrammes d'impédance pour différentes épaisseurs du film de fer électrodéposé sur de l'or à $-1,1\text{V/ESS}$ à $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

3.2.2.1.4. Variation de la résistance de transfert

La figure 3.20 représente la variation de R_t en fonction de l'épaisseur du film de fer obtenues à $-1,1\text{ V/ESS}$ et $-1,2\text{ V/ESS}$. Contrairement au palladium, cette résistance augmente avec l'épaisseur de l'échantillon et semble tendre asymptotiquement vers les valeurs trouvées pour le fer massif. La résistance de transfert est pratiquement constante pour des épaisseurs inférieures au micromètre puis elle augmente de façon très marquée à partir de 1 micromètre jusqu'à tendre vers son asymptote. Pour des potentiels plus cathodiques, c'est-à-dire à $-1,2\text{V/ESS}$, le même phénomène est observé.

La figure 3.21 représente la variation de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel pour différentes épaisseurs de la couche de fer déposée et pour le fer massif. Dans le cas de ce dernier, une forte augmentation de R_t est observée entre $-1,1\text{ V/ESS}$ et -1 V/ESS tandis que dans le cas des couches minces de fer la résistance de transfert semble augmenter entre $-1,2\text{ V/ESS}$ et $-1,1\text{ V/ESS}$. Pour des potentiels plus cathodiques, la valeur de la résistance de transfert semble se stabiliser. Le fer a un comportement différent de celui du palladium : alors que la résistance de transfert dans le cas du fer augmente avec l'épaisseur, la résistance de transfert diminue dans le cas de palladium quand l'épaisseur augmente [38- 40].

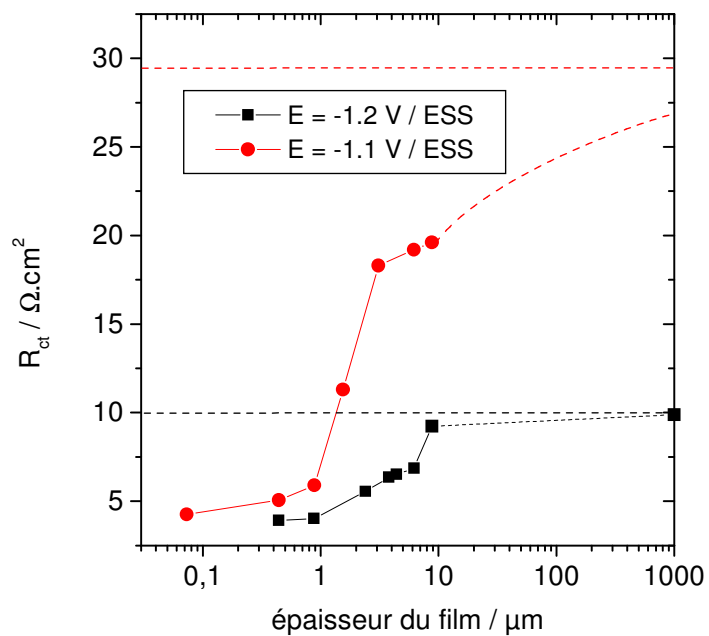


Figure 3.20. Variation de résistance de transfert en fonction de l'épaisseur de la couche de fer dans 0,1 M H_2SO_4 .

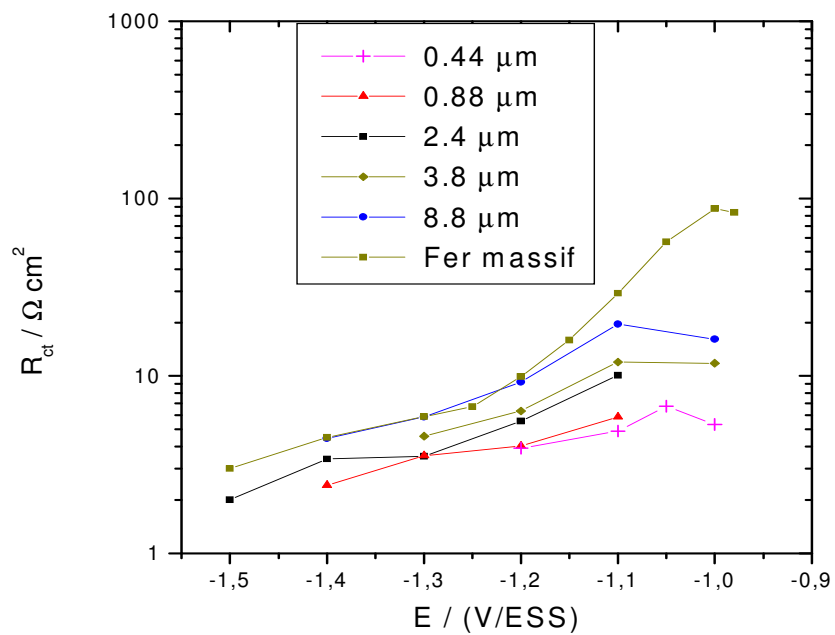


Figure 3.21. Variation de résistance de transfert en fonction du potentiel pour différentes épaisseurs de la couche de fer dans 0,1 M H_2SO_4 .

3.2.2.2. Etude du système H/Fe dans un milieu basique (1M NaOH)

3.2.2.2.1. Courbes courant- tension

La figure 3.22 représente une comparaison des courbes courant- tension du fer massif et du fer électrodéposé de différentes épaisseurs dans 1M NaOH. On constate que le courant d'hydrogène dépend fortement de l'épaisseur de la couche de fer. Ce courant augmente quand l'épaisseur diminue

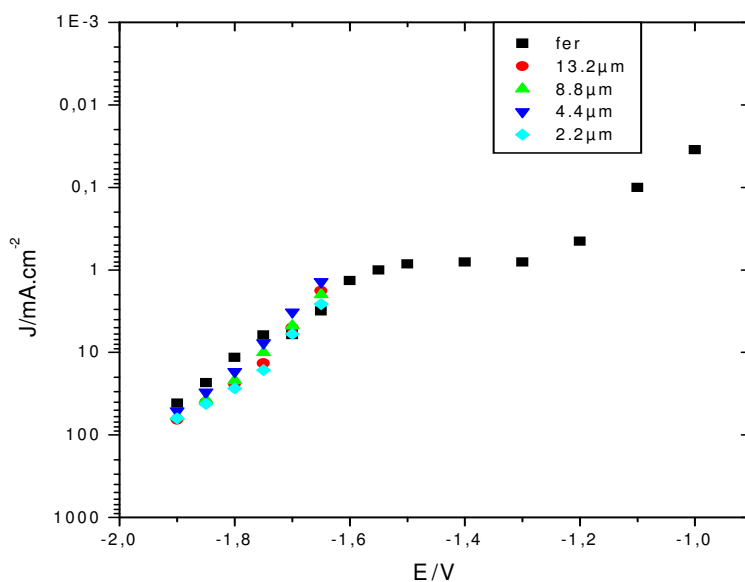


Figure 3.22. Comparaison des courbes courant tension du fer massif et du fer électrodéposé de différentes épaisseurs dans 1M NaOH.

3.2.2.2.2. Impédance électrochimique

Nous avons effectué des mesures d'impédance pour différentes épaisseurs du film de fer et en fonction du potentiel. L'hydrogène pénètre dans le film de fer mais il est bloqué par l'or. Les figures 3.23 et 3.24 représentent une comparaison des diagrammes d'impédances de différentes épaisseurs à $-1,6$ V/ESS et à $-1,65$ V/ESS. La forme de la boucle représente la résistance de transfert de charge. On remarque que la résistance de transfert de charge augmente avec l'épaisseur du film.

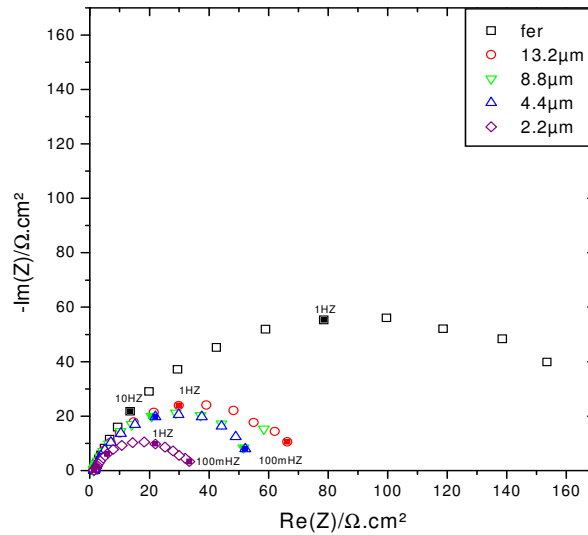


Figure 3.23. Comparaison des diagrammes d'impédances de différentes épaisseurs sur une électrode en or à -1.6 V/ESS dans 1 M NaOH.

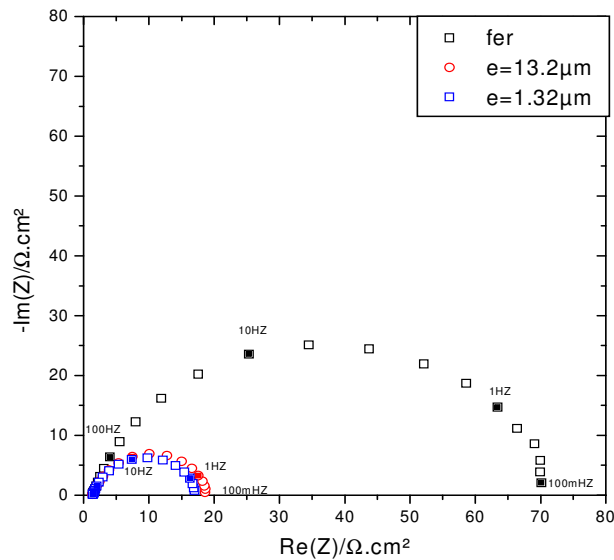


Figure 3.24. Comparaison des diagrammes d'impédances de différentes épaisseurs sur une électrode en or à -1.65 V/ESS dans 1 M NaOH.

3.2.2.2.3. Variation de la résistance de transfert et la capacité de la double couche

La figure 3.25 représente la variation de R_t en fonction de l'épaisseur du film de fer. Cette résistance augmente avec l'épaisseur de l'échantillon et tend asymptotiquement vers la valeur trouvée pour le fer massif. La résistance de transfert est pratiquement constante pour des

épaisseurs inférieures à une dizaine de micromètres puis elle augmente de façon très marquée à partir de 10 micromètres jusqu'à tendre vers son asymptote. Pour des potentiels plus cathodiques, c'est-à-dire à -1,7, et - 1,75 V/ESS, le même phénomène est observé. Ces mesures n'ont pas été corrigés pour la rugosité de surface à partir des mesures de la capacitance.

La figure 3.26 représente la variation du produit de la résistance de transfert et du courant en fonction du potentiel pour différentes épaisseurs de la couche déposée de fer et pour le fer massif. Dans le cas de ce dernier, une forte augmentation de $R_t \cdot I$ est observée entre -1,7 V/ESS et -1,6 V/ESS. Pour des potentiels plus cathodiques, la valeur de la résistance de transfert semble se stabiliser.

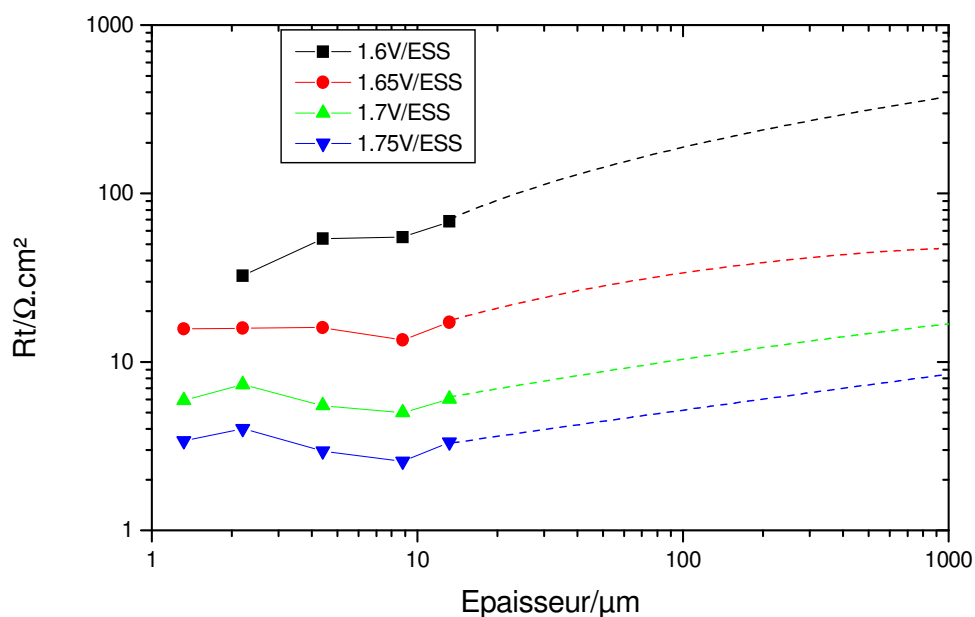


Figure 3.25. Représentation de la résistance de transfert en fonction de l'épaisseur des films de fer sur une électrode en or dans 1M NaOH.

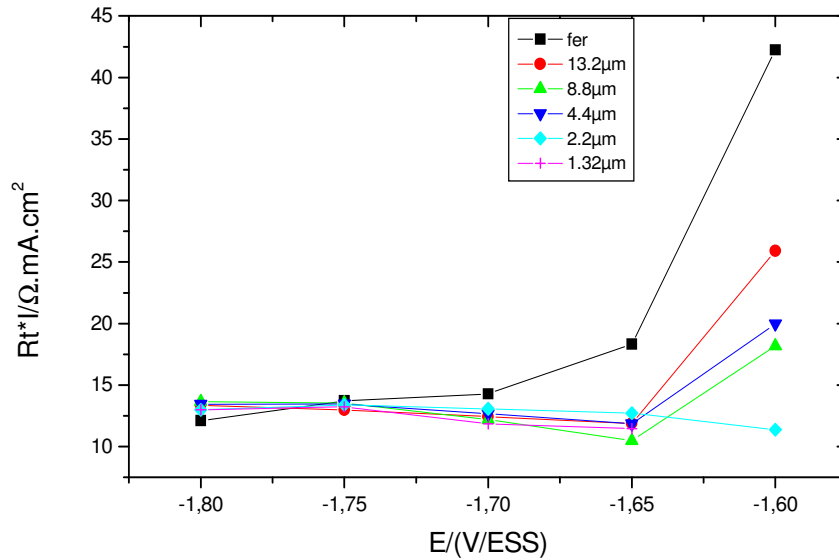


Figure 3.26. Variation du produit de la résistance de transfert et du courant en fonction de l'épaisseur du film de fer dans NaOH à 1 M.

La figure 3.27.a et 3. 27. b représentent la variation de C_d en fonction du potentiel et en fonction de l'épaisseur de la couche déposée de fer. On constate que la capacité de la double couche décroît quand le potentiel est cathodique. Aussi, on observe une diminution de la capacité quand l'épaisseur croit ce qui montre que la surface active est probablement inférieure pour les films épais (dû à un dépôt moins rugueux) que pour des films plus minces.

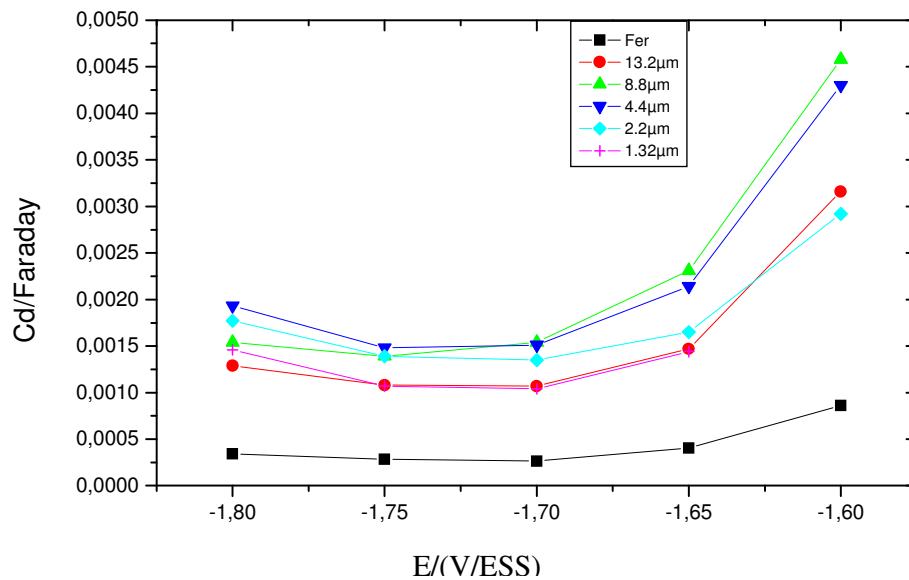


Figure 3. 27. a. Variation de la capacité de la double couche en fonction du potentiel dans NaOH à 1M, pour différentes épaisseurs du film de fer.

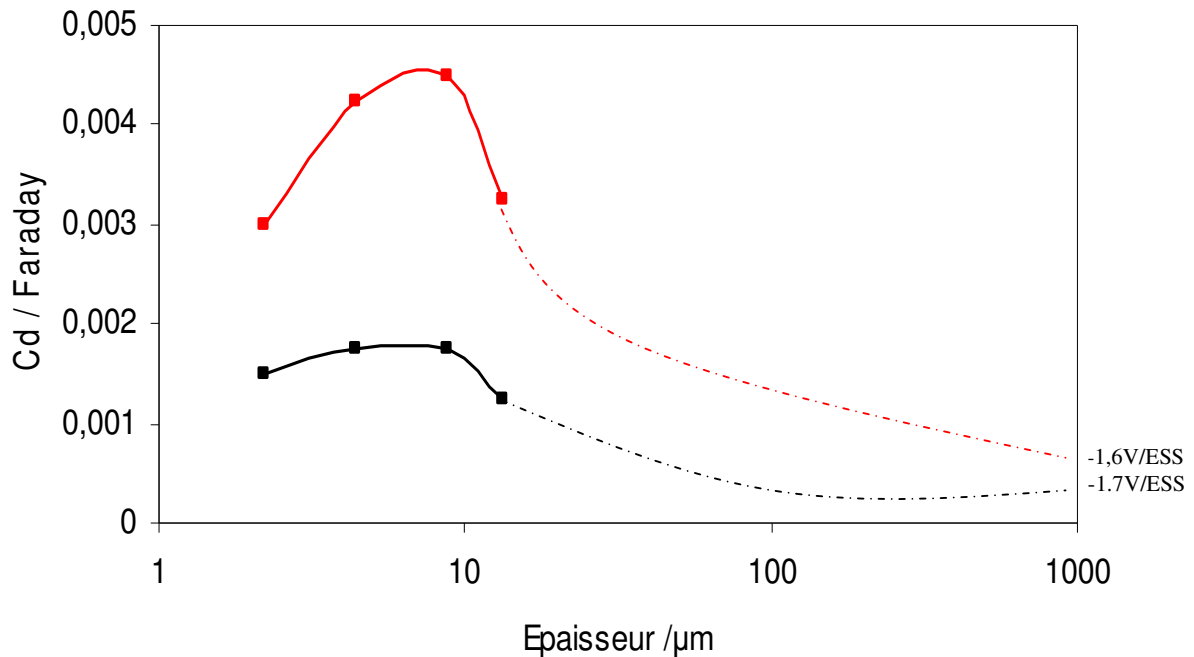


Figure 3. 27. b. Variation de la capacité de la double couche de l'épaisseur des films de fer sur une électrode en or dans NaOH à 1 M.

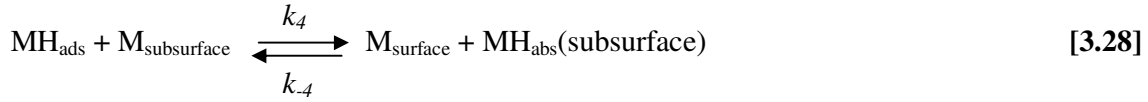
Le même comportement est donc observé dans les milieux acide ou basique : la résistance de transfert varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Cependant dans le cas du milieu basique, il est plus délicat à interpréter car il est connu que dans ce cas la surface du fer est souvent recouverte d'un oxyde [41]. Un modèle est proposé ci-dessous pour expliquer ce phénomène.

3.2.2.3. Aspect théorique et modélisation

Le modèle proposé ici est une variante du modèle proposé pour l'interaction entre l'hydrogène et le palladium. Cependant, comme le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer est beaucoup plus grand que dans le palladium, nous ne considérons pas de limitation de la cinétique par la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

En ce qui concerne le dégagement de l'hydrogène, la première étape est la réaction de formation de l'hydrogène adsorbé sur le métal $M-H_{ads}$, en milieu acide (Equation [1.1]), qui est la réaction de Volmer. La seconde étape produit de l'hydrogène gazeux soit par désorption électrochimique (Equation [1.4]), c'est la réaction de Heyrovsky, soit par recombinaison chimique (réaction de Tafel, Equation [1.3]).

On considère qu'il y a absorption d'une partie des H_{ads} dans la sous couche et qu'il y a équilibre entre H_{ads} et H_{abs} , avec une vitesse v_4 selon :



Alors que les atomes d'hydrogène absorbés diffusent à l'intérieur du métal



Le modèle qui est proposé contient deux hypothèses supplémentaires :

- Pénétration de l'hydrogène mono atomique dans une sous couche et piégeage, sous forme de H_{abs}^* [42] :



- Les atomes "piégés" peuvent être directement échangés avec des protons dans la solution, avec une vitesse v_5



3.2.2.3.1. Description du modèle mathématique

Les vitesses des différentes réactions sont les suivantes :

$$v_1 = k_1(1 - \theta) - k_{-1}\theta \quad [3.32]$$

où θ est le taux de recouvrement de la surface du métal par H_{ads}

$$v_2 = k_2\theta - k_{-2}(1 - \theta) \quad [3.33]$$

$$v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1 - \theta)^2 \quad [3.34]$$

$$v_4 = k_4\theta [1 - X(0)] - k_{-4}[1 - \theta]X(0) \quad [3.35]$$

où $X(x) = c(x)/c_{\max}$ est le taux d'occupation des sites en volume. La concentration relative $X(x)$ est définie comme le rapport de la concentration d'hydrogène sur la concentration maximale d'hydrogène dans le métal, c_{\max} . Les concentrations de protons et les molécules d'hydrogène sont incluses dans les constantes de vitesse k_1 et k_{-3} , respectivement.

La vitesse de réaction v_5 est obtenue pour le flux, $J_t(x)$, des atomes d'hydrogène « piégés », H_{abs}^* , qui traverse la surface de l'électrode

$$v_5 = -J_t(0) \quad [3.36]$$

d'où

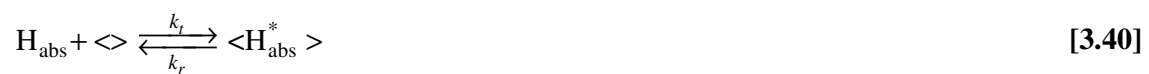
$$v_5 = -\int_0^d \frac{\partial J_t(x)}{\partial x} dx \quad [3.37]$$

$$\text{avec } c_{\max} \frac{\partial X_t(x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_t(x)}{\partial x} \quad [3.38]$$

Cependant, comme $X_t(x) = c_t(x)/c_{\max}$ est la concentration de H_{abs}^* "piégés" dans le volume, V , du film métallique. $X_t(x)$ est supposé dépendre de x , d'ou:

$$v_5 = c_{\max} \int_0^d \frac{dX_t(x)}{dt} dx \quad [3.39]$$

La diffusion dans le film de fer est supposée être très rapide comparé à la vitesse des réactions et les processus qui se déroulent dans la sous couche [43]. Dans la sous couche, un processus de piégeage/ dépiégeage est supposé se produire tel que:



où $\langle \rangle$ représente un site vide et $\langle H_{\text{abs}}^* \rangle$ un site occupé par H_{abs}^* . Par conséquent, l'équation cinétique de piégeage/dépiégeage est :

$$\frac{\partial X_t(x)}{\partial t} = v_t(x) + v_e(x) \quad [3.41]$$

où

$$v_t(x) = k_t X(x) [N(x) - X_t(x)] - k_r X_t(x) \quad [3.42]$$

est la vitesse de piégeage de l'hydrogène. De plus, $N(x) = N_0 \exp(-x/x_0)$ est la densité de sites ($x=0$ représente la surface de l'électrode) qui est supposé exponentiellement décroissante avec la distance à la surface métallique.

$$\text{Ainsi} \quad v_e(x) = k_5 [N(x) - X_t(x)] - k_{-5} X_t(x) \quad [3.43]$$

est la vitesse des échanges avec la solution, d'où

$$v_5 = c_{\text{max}} \int_0^d v_e(x) dx \quad [3.44]$$

où la vitesse des échanges des hydrogène piégés avec la solution est :

$$v_5 = c_{\text{max}} \int_0^d \{k_5 [N(x) - X_t(x)] - k_{-5} X_t(x)\} dx \quad [3.45]$$

Dans les équations précédentes, $k_i = k_i^0 \exp(b_i E)$ sont en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, pour $i = 1, -1, 2, -2$, et k_5, k_{-5}, k_t et k_r sont en s^{-1} , b_i les coefficients de Tafel et E est la surtension.

$X(0)$ est la concentration de l'hydrogène sous la surface, et $1-X(0)$ est la concentration sous la surface des sites libres [44, 45].

Le courant faradique est alors égal à :

$$j_F = -F(v_1 + v_2 + v_5) \quad [3.46]$$

De la même manière, le changement de recouvrement de la surface est gouverné par:

$$\Gamma_{\text{max}} \frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_2 - 2v_3 - v_4 \quad [3.47]$$

où Γ_{\max} est la densité d'adsorption maximale de l'hydrogène à la surface métallique (mol cm⁻²).

Les conditions aux limites imposées au film métallique sont les suivantes :

- En $x = 0$, le flux de l'hydrogène d'entrée dans le métal est égale à:

$$J(0) = v_4 + v_5 \quad [3.48]$$

- En $x = d$, l'hydrogène absorbé ne peut pas traverser l'interface entre le métal et l'or, par conséquent :

$$J(d) = 0 \quad [3.49]$$

La valeur à l'état stationnaire du taux de recouvrement de H_{ads}, θ , et la concentration des espèces H sous la surface de l'électrode, $X(0)$, sont calculées en supposant que la désorption de Tafel de l'hydrogène est négligeable ($k_3(E) = k_{-3}(E) = 0$ d'où $v_3 = 0$) d'où [1.3]:

Comme l'état stationnaire, $d/dt = 0$, alors $J(0) = J(d)$ et comme la diffusion est supposé être rapide et l'équation [3.47] montre que la concentration de l'hydrogène est constante dans tout le métal $v_1 - v_2 = v_4$ d'où

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-2} + k_{-4} X(0)}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + k_4 (1 - X(0)) + k_{-4} X(0)} \quad [3.50]$$

De plus, à partir de $v_1 - v_2 = -v_5$

on obtient

$$\theta = \frac{k_{-4} X(0) - v_5}{k_4 (1 - X(0)) + k_{-4} X(0)} \quad [3.51]$$

où, en tenant compte de l'équation [3.51],

$$v_5 = c_{\max} d \{ k_5 (1 - n) - k_{-5} n \} N^* \quad [3.52]$$

où

$$N^* = \frac{1}{d} \int_0^d N(x) dx = N_0 \frac{x_0}{d} \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{x_0}\right) \right] \quad [3.53]$$

est le nombre total de sites piégés dans le métal par unité de volume (cm^{-3}) et $n = \frac{X_t(x)}{N(x)}$ est

la fraction des sites occupés par l'hydrogène égal à :

$$n = \frac{k_t X(0) + k_5}{k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5}} \quad [3.54]$$

A l'état stationnaire, l'équation [3.41] donne, $v_t + v_e = 0$.

Dans ce cas, où la densité des sites décroît quand on s'enfonce dans le métal; les atomes d'hydrogène « piégés » dans ces sites sont principalement localisés dans une « sous couche » sous la surface dont l'épaisseur peut être considérée comme égale à 2 ou 3 fois la grandeur caractéristique x_0 , et la quantité totale dans l'électrode de ces atomes « piégés » par unité du volume est égale à :

$$X^* = nN^* \quad [3.55]$$

A partir des équations [3.50] et [3.51], $X(0)$ est alors la solution d'une équation du second degré en $X(0)$:

$$aX(0)^2 + bX(0) + c = 0.$$

où

$$a = \gamma k_4 (k_1 + k_{-2}) + \gamma k_{-4} (k_{-1} + k_2) - \alpha (k_{-4} - k_4)$$

$$b = \delta k_4 (k_1 + k_{-2}) + \delta k_{-4} (k_{-1} + k_2) - \beta (k_{-4} - k_4) - \alpha (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + k_4) - \gamma k_4 (k_1 + k_{-2})$$

$$c = -\beta (k_1 + k_{-1} k_2 + k_{-2} + k_4) - \delta k_4 (k_1 + k_{-2})$$

$$\text{et } v_5 = \frac{\alpha X(0) + \beta}{\gamma X(0) + \delta} = c_{\max} N^* \frac{-k_t k_{-5} X(0) + k_r k_5}{k_t X(0) + k_r + k_5 + k_{-5}}$$

Avec :

$$\alpha = -c_{\max} N^* k_t k_{-5}$$

$$\beta = c_{\max} N^* k_r k_5$$

$$\gamma = k_t$$

$$\delta = k_r + k_5 + k_{-5}$$

Par conséquent

$$X(0) = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

A partir des équations [3.46], [3.47] et [3.48], les réponses $\Delta\theta$, ΔJ_F , $\Delta J(0)$, et $\Delta X(0)$ à des perturbations du potentiel de faible amplitude sont égales, dans le domaine de la fréquence, à:

$$\Delta j_F = -F(\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_5) \quad [3.56]$$

où, en utilisant les équations [3.45] et [3.52] :

$$\Delta v_5 = c_{\max} d \left\{ [b_5 k_5 (1-n) - b_{-5} k_{-5} n] N^* \Delta E - (k_5 + k_{-5}) \Delta X^* \right\} \quad [3.57]$$

où

$$\Delta X^* = \frac{1}{d} \int_0^d \Delta X_t(x) dx \quad [3.58]$$

$$\text{d'où} \quad \Delta j_F = R_t^{-1} \Delta E + FK_I \Delta\theta + FK_5 \Delta X^* \quad [3.59]$$

avec

$$R_t^{-1} = -F \left[b_1 k_1 (1-\theta) - b_{-1} k_{-1} \theta + b_2 k_2 \theta - b_{-2} k_{-2} (1-\theta) + c_{\max} N^* (b_5 k_5 (1-n) - k_{-5} b_{-5} n) \right] \quad [3.60]$$

$$\text{et} \quad K_I = k_1 + k_{-1} - k_2 - k_{-2} \quad [3.61]$$

$$K_5 = c_{\max} d (k_5 + k_{-5}) \quad [3.62]$$

Dans ces équations, des petites variations de la quantité X sont définies par $\Delta X(t) = X(t) - X$ (état stationnaire).

Par conséquent, la résistance du transfert de charge, R_t dépend de l'épaisseur du film métallique à travers $N^*(d)$ et θ (Equation [3.53 et 3.60]).

De la même façon de l'équation [3.47], on peut obtenir :

$$j\omega\Gamma_{\max}\Delta\theta = K\Delta E - K_0\Delta\theta + K_4\Delta X(0) \quad [3.63]$$

où

$$K = b_1k_1(1-\theta) - b_{-1}k_{-1}\theta - b_2k_2\theta + b_{-2}k_{-2}(1-\theta) \quad [3.64]$$

$$K_0 = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + k_4[1 - X(0)] + k_{-4}X(0) \quad [3.65]$$

$$K_4 = k_4\theta + k_{-4}(1-\theta) \quad [3.66]$$

Par conséquent
$$\Delta\theta = \frac{K\Delta E + K_4\Delta X(0)}{j\omega\Gamma_{\max} + K_0} \quad [3.67]$$

Finalement, l'équation [3.48] donne:

$$\Delta J(0) = \Delta v_4 + \Delta v_5 \quad [3.68]$$

d'où
$$\Delta J(0) = K_1\Delta E + K_2\Delta\theta + K_3\Delta X(0) + K_5\Delta X^* \quad [3.69]$$

avec

$$K_1 = c_{\max}dN^*(b_5k_5(1-n) - b_{-5}k_{-5}n) \quad [3.70]$$

$$K_2 = k_4[1 - X(0)] + k_{-4}X(0) \quad [3.71]$$

$$K_3 = -K_4 \quad [3.72]$$

L'équation [3.73] donne la réponse de la concentration de l'hydrogène "piégé", ΔX_t , pour une distance x de la surface de l'électrode:

$$\frac{d\Delta X_t}{dt} = -(k_r + k_t X + k_5 + k_{-5})\Delta X_t + k_t [N(x) - X_t(x)]\Delta X \quad [3.73]$$

où X_t , ΔX_t , et ΔX sont dépendant de x , alors que $X = X(0)$.

Ainsi on trouve l'équation [3.74] :

$$j\omega\Delta X_t = -(k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5})\Delta X_t + k_t \frac{k_r + k_{-5}}{k_t X(0) + k_5} X_t(x)\Delta X \quad [3.74]$$

Par conséquent

$$\Delta X_t = \frac{k_t \frac{k_r + k_{-5}}{k_t X(0) + k_5} X_t(x)\Delta X}{j\omega + k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5}} \quad [3.75]$$

Cependant à partir de l'équation [3.58] et en utilisant l'équation [3.75] :

$$\Delta X^* = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{k_t (k_r + k_{-5}) n N(x) \Delta X(x)}{(j\omega + k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5})(k_t X(0) + k_r)} dx \quad [3.76]$$

Par conséquent,

$$\Delta X^* = A \Delta X(0) \quad [3.77]$$

où

$$A = \frac{k_t (k_r + k_{-5}) N_0 x_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{x_0}\right) \right)}{(j\omega + k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5})(k_r + k_t X(0) + k_5 + k_{-5})} \quad [3.78]$$

Cependant, comme $\int_0^d \frac{\partial \Delta J}{\partial x} dx = -c_{\max} \int_0^d \frac{\partial \Delta X}{\partial t} dx$

on a $\Delta J(0) = -j\omega d c_{\max} \Delta X(0)$

et par

$$\Delta X(0) = -\frac{K_1 \Delta E + K_2 \Delta \theta}{j\omega d c_{\max} + K_3 + AK_5} \quad [3.79]$$

Enfin à partir de l'équation [3.67], on obtient la perturbation du taux de recouvrement, θ :

$$\Delta \theta = \frac{1}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0} \left(K - \frac{K_1 K_4}{j\omega d c_{\max} + K_3 + AK_5} \right) \Delta E \quad [3.80]$$

$$1 + \frac{K_2 K_4}{(j\omega \Gamma_{\max} + K_0)(j\omega d c_{\max} + K_3 + AK_5)}$$

En revanche, en utilisant l'équation [3.77], et en substituant $\Delta X(0)$ par sa valeur donnée par l'équation [3.79] dans l'équation [3.59], on obtient finalement le courant :

$$\Delta j_F = \left(R_t^{-1} - \frac{FAK_5K_1}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5} \right) \Delta E + F \left(K_I - \frac{FAK_5K_2}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5} \right) \Delta \theta \quad [3.81]$$

Alors l'admittance électrochimique $Y_F = \Delta j_F / \Delta E$ peut être obtenue par l'équation [3.82] :

$$Y_F = R_t^{-1} - \frac{FAK_5K_1}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5} + F \left(K_I - \frac{FAK_5K_2}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5} \right) \frac{K - \frac{K_1K_4}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5}}{j\omega \Gamma_{\max} + K_0 + \frac{K_2K_4}{j\omega dc_{\max} + K_3 + AK_5}} \quad [3.82]$$

Cette quantité peut aussi être obtenue en considérant la valeur de l'admittance calculée pour le palladium [39], où la diffusion a été supposée être le processus limitant et en considérant que le coefficient de diffusion de l'hydrogène tend vers l'infini. Dans ce cas, l'admittance prend la même valeur que celle donnée par l'équation [3.82].

L'impédance, $Z(\omega)$, et la variation de la résistance du transfert de charge en fonction de l'épaisseur de la couche du fer, d , ont été calculées à partir des équations [3.82] et [3.60] respectivement (figure 3.28 et 3.29). L'impédance, $Z(\omega)$, a la forme d'un demi-cercle quand une capacité de double couche est prise en considération en parallèle sur l'impédance faradique, (figure 3.28). La résistance de transfert de charge augmente quand l'épaisseur du fer augmente (figure 3.29). Ceci est cohérent avec la dépendance de R_t avec l'épaisseur du film du fer à travers N^* et n dans l'équation [3.60].

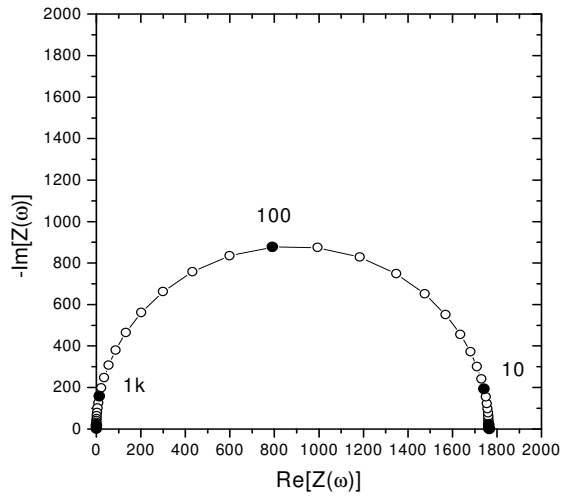


Figure 3.28. Impédance calculée avec les paramètres suivants: $k_1(E) = 10^{-10} \exp(-20E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-1}(E) = 10^{-7} \exp(50E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_2(E) = 10^{-9} \exp(-10E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-2}(E) = 10^{-9} \exp(10E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_3 = 10^{-3} \exp(-20E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-3}(E) = 0$, $k_4(E) = 2.10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-4}(E) = 10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_5(E) = 10^{-3} \exp(-25E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-5}(E) = 2.10^{-8} \exp(10E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_t(E) = 10^3$ mol $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $k_d(E) = 0$, $N_0 = 5.10^5$ mol cm^{-3} , $x_0 = 0.1 \mu\text{m}$, $c_{\text{max}} = 0.116$ mol cm^{-3} , $\Gamma_{\text{max}} = 7.10^{-9}$ mol cm^{-2} , $C_d = 1 \mu\text{F}$,

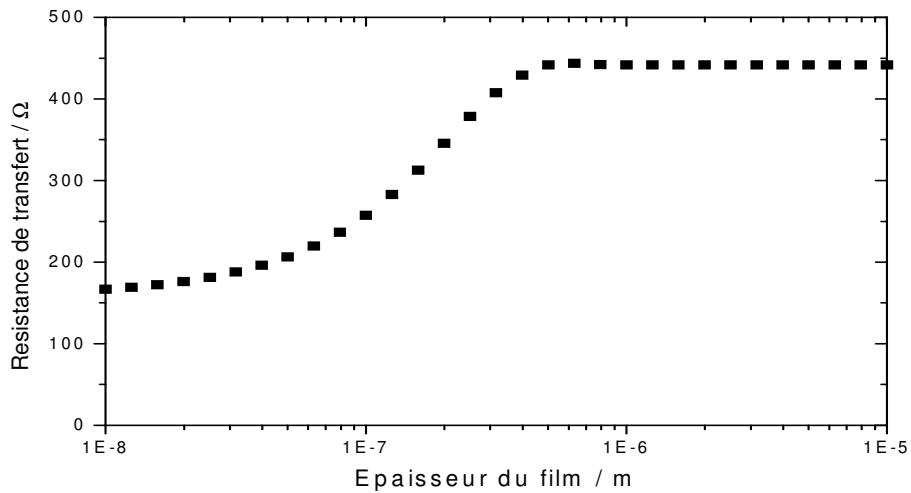


Figure 3.29. Variation de la résistance de transfert de charge calculée en fonction de l'épaisseur du film en utilisant les paramètres suivants : $k_1(E) = 10^{-10} \exp(-20E)$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

¹, $k_{-1}(E) = 10^{-7} \exp(50E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2(E) = 10^{-9} \exp(-10E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
 $k_{-2}(E) = 10^{-9} \exp(10E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 10^{-3} \exp(-20E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{-3}(E) = 0$,
 $k_4(E) = 2.10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{-4}(E) = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_5(E) = 10^{-3} \exp(-25E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
¹, $k_{-5}(E) = 2.10^{-8} \exp(10E) \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_t(E) = 10^3 \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_d(E) = 0$, $N_0 = 5.10^5$
 mol cm^{-3} , $x_0 = 0.1 \mu\text{m}$, $c_{\text{max}} = 0.116 \text{ mol cm}^{-3}$, $\Gamma_{\text{max}} = 7.10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, $C_d = 1 \mu\text{F}$.

3.2.3.2. Discussion des résultats obtenus

Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance de transfert de charge dépend de l'épaisseur de l'électrode en fer, alors, qu'habituellement, cette résistance est indépendante du volume du substrat et ne dépend que de processus se développant à la surface de l'électrode.

La figure 3.30 montre la variation de la capacité de la double couche en fonction de l'épaisseur de la couche de fer et de l'électrode de fer massif obtenu à partir des diagrammes d'impédance. En fait, cette capacité diminue quand l'épaisseur croît ce qui montre que la surface active est probablement inférieure pour les films épais (dû à un dépôt moins rugueux) que pour des films plus minces. La surface active est approximativement de 1,5 à 2 fois plus petite pour des dépôts épais que pour des dépôts minces ce qui explique pourquoi le courant est plus grand pour des dépôts minces dans la figure 3.18. Comme la résistance de transfert de charge est trois fois plus grande pour des dépôts épais, cette croissance n'est pas seulement due à un changement de surface active.

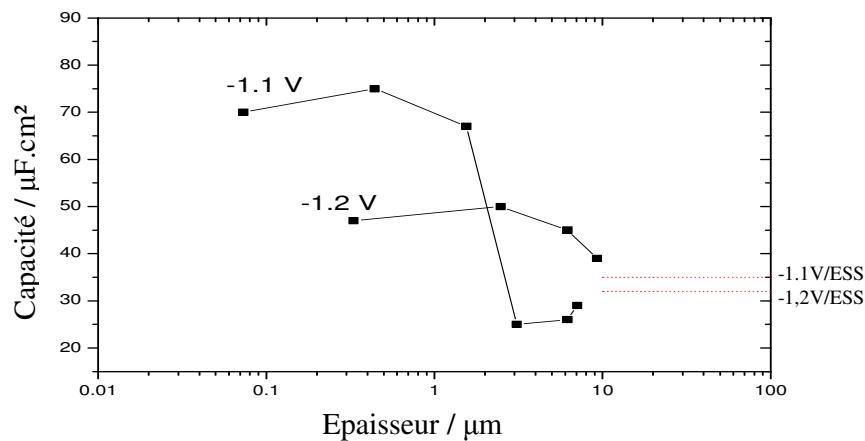


Figure 3.30. Variations expérimentales de la capacité de la double couche en fonction de l'épaisseur de la couche de fer dans 0,1M H_2SO_4 .

En partant des simulations données sur la figure [3.29], ce phénomène peut être expliqué par l'insertion de l'hydrogène dans le film de fer par deux processus en parallèle (figure 3.31). Le premier processus est l'étape d'absorption classique, proposé en premier par Bockris [46]. Ses constantes de vitesse sont k_1, k_{-1}, k_4, k_{-4} . Le deuxième processus peut être considéré comme une généralisation du processus d'insertion directe de l'hydrogène proposé par Frumkin [47, 48, 49], de constantes de vitesse k_5, k_{-5} avec $(k_5/k_{-5}) \gg 1$. Dans la sous couche, l'hydrogène absorbé, H_{abs} , et l'hydrogène "piégé", H^* , sont supposés interagir par k_t et k_d . Le modèle proposé prédit que la résistance de transfert de charge dépend de l'épaisseur si k_5 ou k_{-5} est différent de 0.

Quand $k_{-5} = 0$ la résistance de transfert de charge augmente toujours avec l'épaisseur de fer quelles que soient les valeurs des autres constantes de vitesse. Quand $k_5 = 0$, la résistance de transfert de charge diminue quand l'épaisseur du métal augmente. Cela veut dire que pour le fer nous devons considérer une absorption directe de l'hydrogène: expérimentalement R_t croit quand d augmente (ainsi $k_5(E) \gg k_{-5}(E)$ est exigé).

Quand $k_{-5} \neq 0$, le sens de la variation de la résistance de transfert de charge en fonction de l'épaisseur du film dépend des valeurs de k_t et k_d quelle que soit la valeur de k_5 .

Finalement, le mécanisme de la réaction proposé pour décrire l'interaction de l'hydrogène avec le fer est représenté dans la figure 3.31.

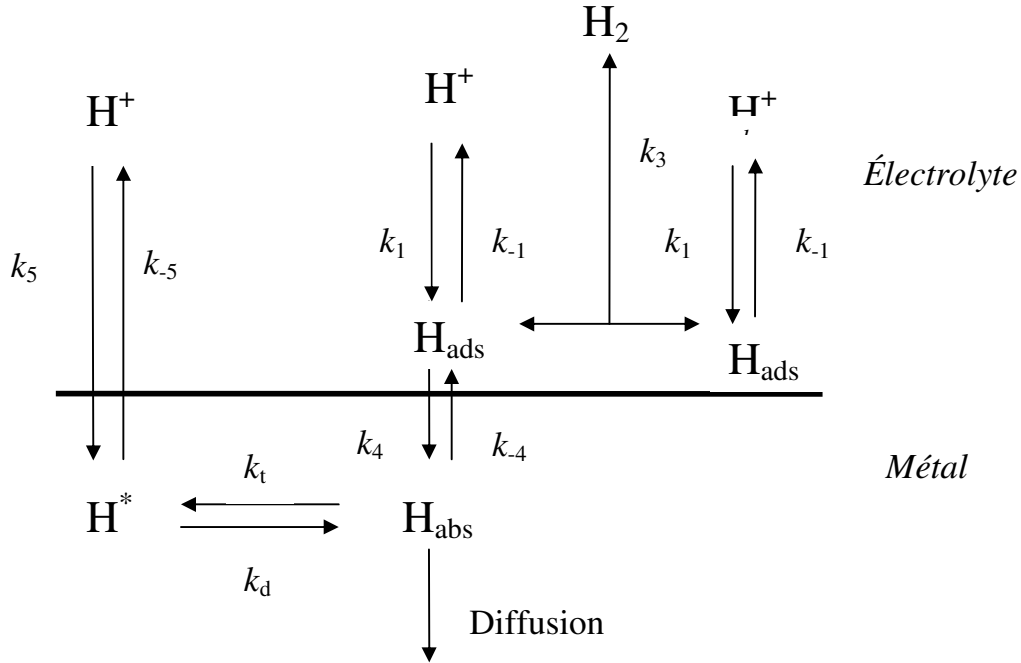


Figure 3.31. Modèle proposé de l'insertion de l'hydrogène dans le fer.

Dans les modèles cinétiques habituels, le transfert de charge est supposé se produire à la surface de l'électrode et la résistance de transfert de charge est indépendante de l'épaisseur du métal. Dans cette étude, on a supposé que le transfert de charge se produit à la fois sur la surface du métal et aussi dans une sous couche très mince de l'échantillon pour expliquer la relation entre la résistance de transfert de charge et l'épaisseur du film. Il a été supposé que les atomes d'hydrogène sont piégés sur quelques sites ayant une distribution exponentiellement décroissante à partir de la surface de l'électrode. Ces sites peuvent être différents des pièges habituellement considérés dans la littérature qui est produits par la fragilisation ou des dislocations et pourraient être seulement des liaisons particulières de l'hydrogène avec le fer. Ainsi, on pourrait également interpréter le modèle en considérant le fer comme un métal inhomogène où dans une couche mince en surface coexisterait du fer pur où diffuseraient les H_{abs} et du fer hydrogéné MH^* aux propriétés différentes explicitées par k_5 et k_{-5} . Cela est en accord avec l'hypothèse de l'existence de deux types d'hydrogène lié au

métal, déjà considérée dans la littérature (H_{UPD} et H_{OPD} dans [50, 51] ou H et H^* dans [52, 53]).

Remarquons qu'un modèle qui considérerait une densité de "pièges" constante dans le métal et des constantes de vitesses k_5 et k_{-5} qui diminueraient exponentiellement avec la distance de la surface donnerait lieu à des prédictions très proches sur R_t , parce que k_5 , k_{-5} et N^* apparaissent toujours sous la forme de produits $k_5 N^*$ et $k_{-5} N^*$ dans l'expression de la résistance de transfert de charge (équation [3.60]). Le modèle, proposé ci-dessus, explique le comportement observé expérimentalement, mais, comme tout modèle, n'a pas la prétention d'être unique.

3.2.2.4. Conclusion

Cette étude a permis d'étudier les processus de surface liés à l'interaction de l'hydrogène avec le fer. L'objectif était de distinguer les étapes qui limitent l'absorption de l'hydrogène et d'établir sous quelle forme l'hydrogène est adsorbé à la surface et absorbé à l'intérieur du matériau. Ce travail nous a permis de comparer, au moins qualitativement, les comportements du fer et du palladium en ce qui concerne son interaction avec l'hydrogène.

En principe, la résistance de transfert de charge est une grandeur qui caractérise les phénomènes de surface et qui généralement est indépendante du volume de l'échantillon. Cependant pour le palladium et le fer, un comportement différent est observé. Concernant le palladium [40], ce phénomène a pu être expliqué par une désorption directe et par le piégeage de l'hydrogène absorbé dans une mince sous-couche juste en-dessous de la surface de l'électrode. Dans ce cas, la résistance de transfert diminue quand l'épaisseur du film augmente. Dans le cas du fer cette dernière croît avec l'épaisseur.

Ce comportement différent est expliqué par un modèle, qui prend compte le piégeage des atomes de l'hydrogène absorbé dans des sites de la sous couche et une entrée directe de l'hydrogène (absorption directe) dans la sous couche.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que la relaxation de H_{ads} pouvait être révélée indirectement en additionnant du ferricyanure dans la solution de NaOH. Trois métaux ont été utilisés : platine, fer et palladium, où la quantité d'hydrogène adsorbé est très différente.

Les mesures d'impédance électrochimique nous ont permis d'observer l'apparition de la deuxième boucle capacitive à basses fréquences, qui n'était pas présente dans les conditions expérimentales usuellement employées dans des études précédentes. Un modèle du mécanisme réactionnel de production d'hydrogène a été proposé pour l'ensemble des métaux étudiés, la réaction de réduction de ferricyanure étant supposée avoir lieu dans des sites actifs non bloqués par l'hydrogène adsorbé ou des bulles. La présence de l'espèce réductrice (ferricyanure), agit comme un traceur pour révéler la relaxation de l'hydrogène adsorbé qui est très souvent difficile à identifier expérimentalement.

En ce qui concerne la deuxième partie de chapitre, les résultats d'impédance électrochimique obtenus pour les couches minces de fer dans une solution acide ou basique, montrent un comportement différent de celui du Pd. En général, la résistance de transfert de charge explique un phénomène de surface, mais les diagrammes d'impédance observés montrent une évolution de R_t avec l'épaisseur. Ce comportement peut être attribué à un piégeage de l'hydrogène dans des sites sous la surface et une absorption directe, déjà proposée par Frumkin, pour expliquer l'insertion de l'hydrogène dans le fer.

RÉFÉRENCES

- [1] C. ELSNER, L. MARCHIANO, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 735, 1982.
- [2] A. SHAH, J. JORNE, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 153, 1989.
- [3] J. EIGELDINGER, H. VOGT, *Electrochim. Acta*, **45**, 4449, 2000.
- [4] D.P. SUTIJA, C.W. TOBIAS, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2599, 1994.
- [5] P. BOISSONNEAU, P. BYRNE, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 767, 2000.
- [6] P. EKDUNGE, K. JUTTNER, G. KREYSA, T. KESSLER, M. EBERT, W.J. LORENZ, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2660, 1991.
- [7] L. BAI, A. HARRINGTON, B.E. CONWAY, *Electrochim. Acta*, **32**, 1713, 1987.
- [8] L. BIRRY, A. LASIA, *J. App. Electrochem.*, **34**, 735, 2004.
- [9] M. METIKOS-HUCOVIC, A. JUKIC, *Electrochim. Acta*, **45**, 4159, 2000.
- [10] M. R. GENNERO DE CHIALVO, A. C. CHIALVO, *J. Electroanal. Chem.*, **448**, 87, 1998.
- [11] C. GABRIELLI, F. HUET, R.P. NOGUEIRA, *Electrochim. Acta*, **47**, 2043, 2002.
- [12] K.J. VETTER, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967.
- [13] N.R. ELEZOVIC, V.D. JOVIC, N.V. KRSTAJIC, *Electrochim. Acta*, **50**, 5594, 2005.
- [14] N.V. KRSTAJIC, S. BUROJEVIC, LJ.M. VRACAR, *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 635, 2000.
- [15] N.V. KRSTAJIC, B.N. GRGUR, N.S. MLADENOVIC, M.V. VOJNOVIC, M.M. JAKSIC, *Electrochim. Acta*, **42**, 323, 1997.
- [16] E. NAVARRO-FLORES, S. OMANOVIC, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **242**, 182, 2005.
- [17] E.B. CASTRO, M.J. DE GIZ, E.R. GONZALES, J.R. VILCHE, *Electrochim. Acta*, **42**, 951, 1997.
- [18] A. KROLIKOWSKI, A. WIECKO, *Electrochim. Acta*, **47**, 2065, 2002.
- [19] P. ELUMALAI, H.N. VASAN, N. MUNICHANDRAIAH, S.A. SHIVASHANKAR, *J. of App. Electrochem.*, **32**, 1005, 2002.
- [20] A. DAMIAN, S. OMANOVIC, *J. Power Sources*, **158**, 464, 2006.
- [21] O. SAVADOGO, E. NDZEBET, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 213, 2001.
- [22] J. BARBER, B. E. CONWAY, *J. Electroanal. Chem.*, **466**, 124, 1999.
- [23] J. H. BARBER, B. E. CONWAY, *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 80, 1999.

- [24] J. BARBER, S. MORIN, B. E. CONWAY, *J. Electroanal. Chem.*, **446**, 125, 1998.
- [25] A. LASIA, A. RAMI, *J. Electroanal. Chem.*, **294**, 123, 1990.
- [26] C. HITZ, A. LASIA, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 213, 2001.
- [27] C. HITZ, A. LAIA, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 133, 2002.
- [28] A. LASIA, in *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, vol. **2**, W. VIELSTICH, A. LAMM and H. A. GASTEIGER, Eds., JOHN WILEY and SONS Ltd., 416, 2003.
- [29] M. METIKOS-HUKOVIC, A. JUKIC, *Electrochim. Acta*, **45**, 4159, 2000.
- [30] C. GABRIELLI, MAURIN, L. MIRKOVA, H. PERROT, *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 15, 2006.
- [31] C. K. BON, "Supersaturation at gas evolving electrodes", Thèse de l'université de Californie, Berkeley, 1970.
- [32] S. SHIBATA, *Electrochim. Acta*, **23**, 619, 1978.
- [33] S. SHIBATA, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 1635, 1960.
- [34] H. VOGT, *Electrochim. Acta*, **29**, 167, 1984.
- [35] H. VOGT, *Electrochim. Acta*, **25**, 527, 1980.
- [36] V. BOUET, C. GABRIELLI, G. MAURIN, H. TAKENOUTII, *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 325, 1992.
- [37] D. DOBOS, *Electrochemical Data*, Elsevier, New York, 1975.
- [38] P. P. GRAND, «Étude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide», thèse de l'université de Sherbrooke et de Paris VI, 2001.
- [39] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1925, 2004.
- [40] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1943, 2004.
- [41] I. FLIS- KABULSKA, T. ZABROCZYMKI, J. FLIS, *Electrochim. Acta*, **52**, 2966, 2007.
- [42] A. MCNABB, P. K. FOSTER, *Trans. Metal. Soc. Of AIME*, **227**, 618, 1963.
- [44] B. G. POUND, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 25, J. O'M BOCKRIS et al. Ed., Plenum Press, N. Y. , 63, 1993.
- [45] S. Y. QIAN, B. E. CONWAY, and G. JERKIEWICZ, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2945, 1998.
- [46] A. LASIA, D. GRÉGOIRE, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3393, 1995
- [47] J. O'M BOCKRIS, J. MCBREEN, L. NANIS, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1025, 1965.

- [48] I. A. BAGOTSKAYA, Zhurn. Fiz. Khim., **36**, 2667, 1962.
- [49] A. N. FRUMKIN, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. **3**, P. DELAHAY Ed., Interscience PuB;, N. Y., 287, 1963.
- [50] G. ZHENG, B. N. POPOV, R. E. WHITE, J. Electrochem. Soc., **142**, 154, 1995.
- [51] B. E. CONWAY, G. JERKIEWICZ, J. Electroanal. Chem., **357**, 47, 1993.
- [52] M. E. MARTINS, C. F. ZINOLA, G. ANDREASEN, R. C. SALVAREZZA, A. J. ARVIA, J. Electroanal. Chem., **445**, 135, 1998.
- [53] B. BÉCHET, I. EPELBOIN, M. KEDDAM, J. Electroanal. Chem., **76**, 129, 1977.
- [54] I. EPELBOIN, PH. MOREL, H. TAKENOUTI, J. Electrochem. Soc., **118**, 1282, 1971.

CHAPITRE 4

PHENOMENES EN VOLUME

CHAPITRE 4

PHENOMENES EN VOLUME

Selon le potentiel appliqué, plusieurs processus impliquant l'hydrogène (adsorption, dégagement et absorption) peuvent se produire à la surface et /ou à l'intérieur d'une électrode métallique. Dans le chapitre 3, nous avons utilisé principalement la technique de l'impédance électrochimique pour étudier les phénomènes en surface et dans une sous couche de l'électrode proche de la surface. Comme l'étude directe ne donne pas de renseignements suffisants, nous avons utilisé des artifices (présence d'un traceur, couche mince de métal) pour étudier les phénomènes de surface et leur couplage avec les phénomènes de pénétration de l'hydrogène. Dans ce chapitre nous allons étudier les phénomènes en volume de deux façons. D'abord, dans des conditions transmissives : sous l'action d'un gradient de concentration, l'hydrogène qui entre par une des faces d'une membrane métallique ressort par l'autre face. Basé sur les équations du mécanisme réactionnel de Volmer-Heyrovsky-Tafel en milieu basique, un modèle tenant compte de l'absorption et de transport de l'hydrogène dans le film sera présenté. Ensuite, le comportement de l'hydrogène stocké dans le volume du métal sera étudié par des techniques électroacoustiques mettant en jeu des dispositifs piézo-électriques. Dans cette dernière partie, l'étude de ce phénomène sur des films de fer s'avérant très difficile à cause du dégagement gazeux, nous avons été obligés de nous limiter à un seul métal: le palladium. Ce métal a cependant été déposé sous vide alors que les études précédentes de ces phénomènes avaient été effectuées sur du palladium déposé électrochimiquement.

4.1. Perméation de l'hydrogène à travers une membrane métallique

4.1.1. Rappel Bibliographique

La méthode électrochimique de Devanathan est couramment utilisée en raison de sa simplicité et de son efficacité [1]. Le courant de perméation (courant de sortie I_2) est une mesure directe du flux de perméation. L'étude des transitoires $I_2=f(t)$ donne des informations sur le processus de perméation et en particulier sur le coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans le métal. Divers modèles ont déjà été élaborés [2]. C'est souvent θ_1 , le taux de recouvrement

de la surface d'entrée en hydrogène adsorbé H_{ads} , qui est considéré comme la force motrice de la perméation. Mais c'est plus probablement la concentration $c(0)$ de l'hydrogène absorbé, H_{abs} , dans la couche métallique située juste sous la surface qui joue ce rôle. Il faut alors considérer une réaction d'équilibre entre H_{ads} et H_{abs} [3].

Récemment, une nouvelle approche est apparue. Elle est basée sur l'analyse en petit signaux alternatifs des fonctions de transfert reliant les courants et potentiels des deux faces de la membrane métallique au cours du régime stationnaire [3, 4]. Bruzzoni *et al* [5] ont développé une expression analytique en considérant la diffusion dans la masse du métal, mais en négligeant les processus superficiels. Des travaux à l'UPR15 ont démontré l'intérêt de l'analyse de la fonction de transfert dans l'étude de la perméation dans le palladium [6, 7] et le fer [8, 9]. Un modèle mathématique de l'impédance électrochimique d'entrée et la fonction de transfert de perméation qui tient compte d'une cinétique de pénétration, a été développé.

Dans ce chapitre, sont rappelées dans une première partie les grandes lignes d'un modèle général de l'impédance d'entrée et de la fonction de transfert de perméation qui caractérise le dispositif de Devanathan [8, 9]. Nous l'avons complété en calculant aussi une impédance de sortie. Il est important de noter que ce modèle prend en considération une réaction d'équilibre entre θ_l et $c(0)$. Par souci de simplification, un éventuel piégeage de l'hydrogène dans la matrice n'est pas pris en compte. En raison de la grande complexité de l'expression mathématique de ces fonctions, des formes plus simples relatives à des cas limites, qui en première approximation représente des cas concrets, seront examinées.

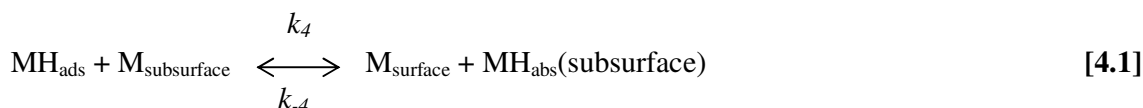
Ensuite, les résultats issus d'une étude expérimentale sur la perméation dans le palladium et le fer pur seront exposés, dans une seconde partie, par mesure couplée des impédances d'entrées de sortie et de fonctions de transfert de perméation [9]. Les effets de quelques paramètres expérimentaux seront décrits et interprétés à la lumière du modèle ; en particulier, l'effet d'un additif organique, qui, ajouté à la solution d'entrée, inhibe la perméation sera examiné.

4.1.2. Aspect théorique et modélisation

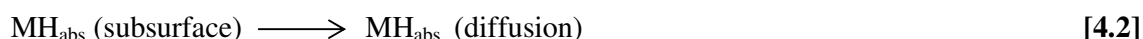
La première étape du mécanisme d'adsorption/ absorption est la réaction de formation de l'hydrogène adsorbé sur le métal, $M-H_{ads}$, en milieu alcalin (Equation [1.2]), réaction de Volmer. La seconde étape produit de l'hydrogène gazeux soit par désorption électrochimique

(Equation [1.5]), réaction de Heyrovski, soit par recombinaison chimique (Equation [1.3]), réaction de Tafel.

On considère qu'il y a absorption d'une partie des H_{ads} dans une sous couche située juste sous la surface de l'électrode et qu'il y a équilibre entre H_{ads} et H_{abs} selon :



Alors que les atomes d'hydrogène absorbés diffusent à l'intérieur du métal



4.1.2.1. Description du modèle mathématique

4.1.2.1.1. Description de l'interaction Métal/ Hydrogène

En accord avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la vitesse de la réaction de formation de l'hydrogène adsorbé et les vitesses de dégagement de l'hydrogène, des réactions électrochimique et chimique, sont données dans le chapitre 3 (Paragraphe 3.2.2.3.1).

Où $X(x) = c(x)/c_{max}$, représente la concentration de H_{abs} en volume. La concentration relative $X(x)$ est définie comme le rapport de la concentration d'hydrogène sur la concentration maximale d'hydrogène dans le métal, c_{max} . Dans cette expression, on considère que la vitesse de pénétration dépend de θ et de $c(0)$ mais que cette quantité ne peut dépasser la valeur maximum, c_{max} . Ceci exprime que la vitesse de pénétration ralentit au cours de la charge.

Les constantes de vitesse de réaction sont les suivantes :

$$k_i = k_i^0 \exp(b_i E) \text{ pour } i=1, -1, 2, -2, b_i = -\beta_i F / RT,$$

Le taux de recouvrement en H_{ads} suit :

$$\Gamma_{max} \frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_2 - v_4 - v_3 \quad [4.3]$$

où Γ_{max} est le nombre de site maximum par unité de surface. La densité de courant faradique est :

$$j = -F(v_1 - v_2) \quad [4.4]$$

L'hydrogène absorbé est supposé diffuser d'une face à l'autre en suivant l'équation de Fick usuelle :

$$\frac{\partial X(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \quad [4.5]$$

Comme le modèle sera confronté à des résultats expérimentaux sur le palladium et le fer, nous prenons en compte la limitation par la diffusion du transport de l'hydrogène inséré.

4.1.2.1.2. Description du modèle pour une membrane

Quand on considère la perméation de l'hydrogène dans la cellule de Devanathan, les vitesses des réactions à l'entrée (représenté par l'indice 1) et à la sortie (représenté par l'indice 2) de la membrane sont données par les expressions suivantes.

A l'entrée on a :

$$v_{11} = k_{11}(1 - \theta_1) - k_{-11}\theta_1 \quad [4.6]$$

$$v_{21} = k_{21}\theta_1 - k_{-21}(1 - \theta_1) \quad [4.7]$$

$$v_{31} = k_{31}\theta_1^2 - k_{-31}(1 - \theta_1)^2 \quad [4.8]$$

$$v_{41} = k_{41}\theta_1[1 - X(0)] - k_{-41}(1 - \theta_1)x(0) \quad [4.9]$$

Sur la face de sortie, le dégagement d'hydrogène est supposé négligeable, donc

$$k_{32} = k_{22} = k_{-22} = k_{-32} = 0 :$$

Il reste donc :

$$v_{12} = k_{12}(1 - \theta_2) - k_{-12}\theta_2 \quad [4.10]$$

$$v_{42} = k_{42}\theta_2[1 - X(d)] - k_{-42}(1 - \theta_2)X(d) \quad [4.11]$$

$$v_{22} = v_{32} = 0 \quad [4.12]$$

En revanche, les conditions aux limites de l'équation de Fick imposées à chaque côté de la membrane sont:

-sur la face d'entrée ($x=0$), le flux de diffusion de l'hydrogène qui pénètre dans le métal est égal à :

$$J(0) = v_{41}$$

-sur la face de sortie ($x=d$), le flux d'hydrogène qui est extrait du métal est égal au flux de perméation :

$$J(d) = v_{42}$$

4.1.2.1.3. Régime stationnaire

Lorsque le régime stationnaire du système est atteint, on considère classiquement que

$$\frac{d\theta_i}{dt} = 0 \text{ et } \frac{\partial X}{\partial t} = 0,$$

où $i = 1$ ou 2 représentent les faces d'entrée et de sortie de la membrane respectivement. On admet que la vitesse de recombinaison de l'hydrogène à la sortie est négligeable, ce qui est le cas le plus fréquent. Dans le cas limite où θ_1 et X_1 sont très faibles le courant de perméation s'exprime par :

$$J_2 = \frac{Fk_{41}}{1+k_{-41}\frac{d}{D_{C_{\max}}}} \theta_1 = Fk_{01}\theta_1 \quad [4.13]$$

Suivant que $k_{-4}(d/D) < 1$ ou que $k_{-4}(d/D) > 1$, on a un contrôle cinétique ou diffusionnel de la vitesse de pénétration. En supposant que k_{-2} et k_{-3} sont négligeables, on arrive à une expression du courant de perméation de la forme :

$$J_2 = Fk_{01} \frac{-(2k_{21}+k_{01}) + \sqrt{(2k_{21}+k_{01})^2 + 4k_{31}\frac{j_1}{F}}}{2k_{31}} \quad [4.14]$$

A partir de là, on peut distinguer quatre cas caractéristiques :

- 1- La vitesse de pénétration est très rapide,
- 2- La réaction de Heyrovsky est la plus lente, le courant j_2 est une fonction de $\sqrt{j_1}$,
- 3- La réaction de Heyrovsky est plus rapide que les réactions de Tafel et de pénétration. On obtient : $J_2 = \frac{k_{01}^2}{2k_{21}} j_1$ [4.15]

Mais, dans le cas, comme k_2 dépend du potentiel, la relation n'est pas linéaire.

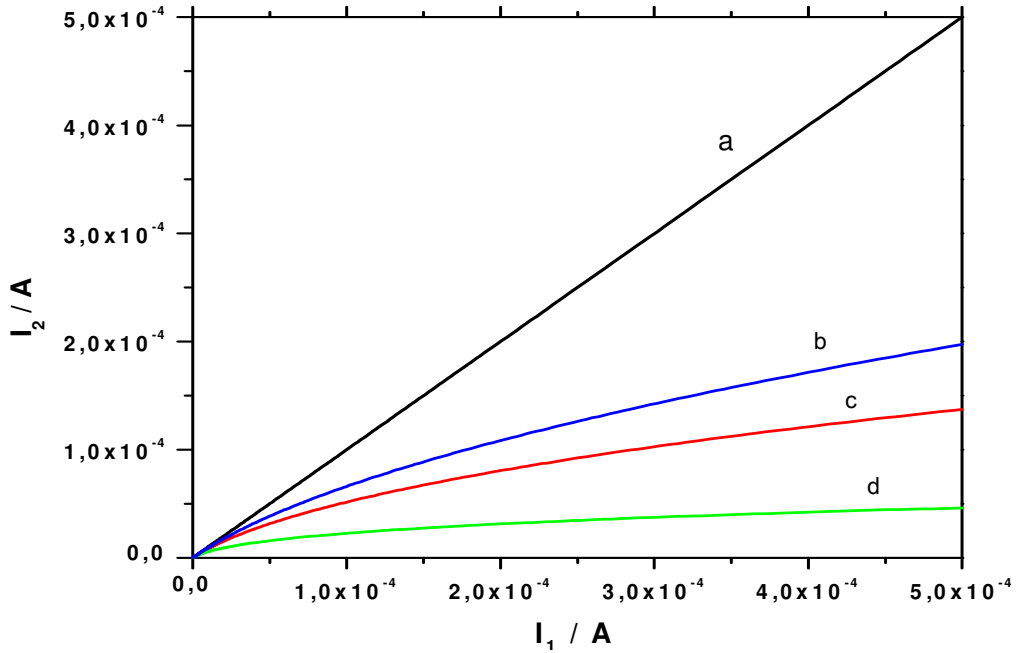


Figure 4.1. Courant de sortie limite en fonction du courant d'entrée. Courbe (a) absorption totale : cas 1. Courbe (b) forme quadratique : cas 2. Courbe (c) cas général. Courbe (d) limitation par recombinaison de Tafel : cas 3.

Sur la Figure 4.1, on a reporté les courbes représentatives de la relation $I_{2st}=f(I_1)$ pour ces différents cas, calculées avec le modèle en prenant des valeurs réalistes des coefficients k_i et D , et une épaisseur $d=25\mu\text{m}$.

On constate que l'aspect des courbes représentatives b, c, d se distingue difficilement expérimentalement. Il est donc délicat d'identifier l'étape limitante du processus à partir du seul examen des courbes obtenues en régime stationnaire.

4.1.2.1.4. Analyse en petit signaux

On superpose au potentiel d'entrée E un petit signal alternatif ΔE et on évalue les réponses $\Delta\theta$, Δj_i , $\Delta J(0)$ et $\Delta X(0)$. On aboutit à des expressions complexes :

$$\Delta\theta = \frac{K\Delta E + K_4\Delta X(0)}{j\omega\Gamma_{\max} + k_0} \quad [4.16]$$

$$\Delta J_i = \Delta E \left(K_i - (K_{2i} - j\omega\Gamma_{\max i} - K_{0i}) \frac{R_{li}^{-1}}{FK_{li}} \right) + (K_{2i} - j\omega\Gamma_{\max i} - K_{0i}) \frac{1}{AFK_{li}} \Delta I_{Fi} \quad [4.17]$$

$$\Delta X_i = \frac{j\omega\Gamma_{\max i} + K_{0i}}{FK_{li}K_{4i}} \left[\frac{\Delta I_{Fi}}{A} - \left(R_{ii}^{-1} + \frac{FK_i K_{li}}{j\omega\Gamma_{\max i} + K_{0i}} \right) \Delta E_i \right] \quad [4.18]$$

où A est la surface de l'électrode.

$$K_i = [b_1 k_1 (1-\theta) - b_{-1} k_{-1} \theta - b_2 k_2 \theta + b_{-2} k_{-2} (1-\theta)]_i \quad [4.19]$$

$$K_{0i} = [k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + 2k_3\theta + 2k_{-3} + k_4(1-X(0)) + k_{-4}X(0)]_i \quad [4.20]$$

$$K_{2i} = [k_4(1-X(0)) + k_{-4}X(0)]_i \quad [4.21]$$

Pour simplifier les écritures on prend :

$$\Delta X_1 = \Delta X(0), \Delta X_2 = \Delta X(d), \Delta J_1 = \Delta J(0) \text{ et } \Delta J_2 = \Delta J(d).$$

Cependant, $\Delta E_i = \Delta V_i - R_{ei} \Delta I_i$ et $\Delta I_{Fi} = j\omega C_{di} \Delta E_i$, où R_{ei} et C_{di} sont la résistance de l'électrolyte (Ω) et la capacité de la double couche ($F \text{ cm}^{-2}$).

Nous pouvons écrire :

$$\Delta X_i = \frac{1}{FA_i} [Z_{0i} \Delta I_i - \Delta V_i] \quad [4.22]$$

$$\Delta J_i = \frac{1}{FB_i} (\Delta V_i - Z_{2i} \Delta I_i) \quad [4.23]$$

$$\text{De plus, on a } A_i' = A_i A (Z_{0i} - R_{ei}) \quad [4.24]$$

$$B_i' = B_i A (Z_{2i} - R_{ei}) \quad [4.25]$$

$$\text{où } A_i = \frac{K_{li} K_{4i}}{j\omega\Gamma_{\max i} + K_{0i}} \quad [4.26]$$

$$B_i = \frac{K_{li}}{j\omega\Gamma_{\max i} + K_{0i} - K_{2i}} \quad [4.27]$$

$$Z_{0i} = R_{ei} + [1/A (R_{ii}^{-1} + (FK_i K_{ji} / j\omega\Gamma_{\max i} + K_{0i}) + j\omega C_{di})] \quad [4.28]$$

$$Z_{2i} = R_{ei} + [1/A (R_{ii}^{-1} + (FK_1 K_{ji} / j\omega \Gamma_{max} I + K_0 - K_{2i}) + j\omega C_{di})] \quad [4.29]$$

Z_{0i} et Z_{2i} sont des valeurs limites de l'impédance pour $\Delta X_i = 0$ et $\Delta J_i = 0$, respectivement pour la face i .

La relation générale entre les quantités de la face d'entrée ($\Delta V_1, \Delta I_1$) et les quantités de la face de sortie ($\Delta V_2, \Delta I_2$) de la membrane est donnée sous forme matricielle par :

$$\Delta X_i \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta J_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{A_1} [Z_{01} \Delta I_1 - \Delta V_1] \\ \frac{1}{B_1} [\Delta V_1 - Z_{21} \Delta I_1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh \sqrt{ju} & (\sinh \sqrt{ju} / m \sqrt{ju}) \\ m \sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju} & \cosh \sqrt{ju} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{A_2} [Z_{02} \Delta I_2 - \Delta V_2] \\ \frac{1}{B_2} [\Delta V_2 - Z_{22} \Delta I_2] \end{bmatrix} \quad [4.30]$$

On peut remarquer que Z_{21} est l'impédance de l'électrode quand il n'y a pas de pénétration de l'hydrogène.

avec $J = \sqrt{-1}$, $m = D/d$, $u = \omega d^2 / D$ et D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal.

a- Calcul de l'impédance d'entrée et de la fonction de transfert de perméation

Pour un contrôle potentiostatique de la face de sortie ($\Delta V_2 = 0$), le cas le plus courant, l'impédance d'entrée et la fonction de transfert de perméation apparaissent respectivement sous les formes :

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta I_1} = Z_{01} + \frac{(Z_{21} - Z_{01}) A_1 \left[\frac{Z_{02}}{A_2} - \frac{Z_{22}}{B_2} \frac{\tanh \sqrt{ju}}{m \sqrt{ju}} \right]}{B_1 \left(\frac{Z_{02}}{A_2} m \sqrt{ju} \tanh \sqrt{ju} - \frac{Z_{22}}{B_2} \right) + A_1 \left[\frac{Z_{02}}{A_2} - \frac{Z_{22}}{B_2} \frac{\tanh \sqrt{ju}}{m \sqrt{ju}} \right]} \quad [4.31]$$

et

$$\frac{\Delta I_2}{\Delta I_1} = \frac{Z_{21} - Z_{01}}{B_1 \left(\frac{Z_{02}}{A_2} m \sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju} - \frac{Z_{22}}{B_2} \cosh \sqrt{ju} \right) + A_1 \left(\frac{Z_{02}}{A_2} \cosh \sqrt{ju} - \frac{Z_{22}}{B_2} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m \sqrt{ju}} \right)} \quad [4.32]$$

Cas limites :

Les équations [4.31] et [4.32] prennent des formes plus simples et accessibles en considérant des cas limites des valeurs des paramètres. Ainsi, si on admet qu'il y a extraction totale de l'hydrogène sur la face de sortie ($\theta_2=0$). Si de plus on admet que la vitesse d'extraction est beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion, la fonction de transfert devient :

$$\frac{\Delta I_2}{\Delta I_1} = - \frac{Z_{21} - Z_{01}}{\cosh \sqrt{ju} \left(B_1 (Z_{21} - R_{el}) + A_1 (Z_{01} - R_{el}) \frac{\tanh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right)} \quad [4.33]$$

Cette expression correspond au cas usuel où une fine de couche de palladium déposée sur la face de sortie catalyse l'oxydation de l'hydrogène émergeant du métal. On remarquera que par le biais du coefficient $m=D/d$, l'épaisseur d de la membrane intervient dans l'expression de la fonction de transfert mais aussi dans celle de l'impédance d'entrée.

De même, on peut obtenir une expression simplifiée correspondant à une absorption totale de l'hydrogène dans la face d'entrée couplée avec une extraction totale à la sortie. On trouve alors :

$$\frac{\Delta I_2}{\Delta I_1} = - \frac{1}{\cosh \sqrt{ju}} \quad [4.34]$$

Expression qui a déjà été proposée dans la littérature pour décrire le cas de la perméation dans un métal sans tenir compte des effets de surface et qui a été vérifiée expérimentalement [5-7].

b- Calcul de l'impédance de sortie

Au modèle déjà publié, nous avons ajouté le calcul de l'impédance de sortie. Ainsi, pour un contrôle potentiostatique de la face d'entrée ($\Delta V_1 = 0$), à partir de l'équation [4.35], on a :

$$Z_{01}\Delta I_1 = A_1' \left(\frac{1}{A_2'} [-Z_{02}\Delta I_2 - \Delta V_2] \cosh \sqrt{ju} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} [\Delta V_2 + Z_{22}\Delta I_2] \right) \quad [4.35]$$

$$Z_{01}\Delta I_1 = \Delta V_2 A_1' \left(-\frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right) - \Delta I_2 A_1' \left(Z_{02} \frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} - Z_{22} \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right) \quad [4.36]$$

A partir de l'équation [4.36], l'impédance de sortie est égale à :

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta I_2} = \frac{Z_{01} \frac{\Delta I_1}{\Delta I_2} + A_1' \left(Z_{02} \frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} - Z_{22} \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right)}{A_1' \left(-\frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right)} \quad [4.37]$$

En revanche, en utilisant l'équation [4.25]:

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta I_2} = \frac{B_1' \left(Z_{02} \frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} - Z_{22} \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right) - Z_{21} \frac{\Delta I_1}{\Delta I_2}}{B_1' \left(-\frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right)} \quad [4.38]$$

Par conséquent

$$\frac{Z_{01} \frac{\Delta I_1}{\Delta I_2} + A_1' \left(\frac{Z_{02} \cosh \sqrt{ju}}{A_2'} - \frac{Z_{22} \sinh \sqrt{ju}}{B_2' m\sqrt{ju}} \right)}{A_1' \left(-\frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right)} = \frac{\left(Z_{02} \frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} - \frac{Z_{22} \cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right) - \frac{Z_{21} \Delta I_1}{B_1' \Delta I_2}}{\left(-\frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right)} \quad [4.39]$$

Pour un contrôle potentiostatique de la face d'entrée ($\Delta V_1 = 0$), l'inverse de la fonction du transfert du permeation est égale à :

$$\frac{\Delta I_1}{\Delta I_2} = \frac{A_1' \left(\frac{Z_{02} \cosh \sqrt{ju}}{A_2'} - \frac{Z_{22} \sinh \sqrt{ju}}{B_2' m\sqrt{ju}} \right) \left(-\frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right) - A_1' \left(-\frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right) \left(Z_{02} \frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} - \frac{Z_{22} \cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right)}{\left(Z_{01} \left(-\frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right) + Z_{21} \frac{A_1'}{B_1'} \left(-\frac{\cosh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{1}{B_2'} \frac{\sinh \sqrt{ju}}{m\sqrt{ju}} \right) \right)} \quad [4.40]$$

$$\frac{\Delta I_1}{\Delta I_2} = \frac{Z_{22} - Z_{02}}{-B_2' \left(\frac{Z_{01} m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_1'} + \frac{Z_{21} \cosh \sqrt{ju}}{B_1'} \right) + A_2' \left(\frac{Z_{01} \cosh \sqrt{ju}}{A_1'} + \frac{Z_{21} \sinh \sqrt{ju}}{B_1' m\sqrt{ju}} \right)} \quad [4.41]$$

Enfin, on obtient l'impédance de sortie:

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta I_2} = \frac{B_1' \left(Z_{02} \frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} - Z_{22} \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right) - Z_{21} \frac{Z_{22} - Z_{02}}{-B_2' \left(\frac{Z_{01} m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_1'} + \frac{Z_{21} \cosh \sqrt{ju}}{B_1'} \right) + A_2' \left(\frac{Z_{01} \cosh \sqrt{ju}}{A_1'} + \frac{Z_{21} \sinh \sqrt{ju}}{B_1' m\sqrt{ju}} \right)}}{B_1' \left(-\frac{m\sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}}{A_2'} + \frac{\cosh \sqrt{ju}}{B_2'} \right)} \quad [4.42]$$

Estimation du coefficient de diffusion :

Dans le cas simplifié de l'équation [4.34], on constate que le maximum de la fonction de transfert correspond à une fréquence maximum f_{max} telle que :

$$f_{\max} = 0.37 f_0 \quad [4.43]$$

avec f_0 fréquence caractéristique de diffusion

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{D}{d^2} \quad [4.44]$$

Cette expression peut permettre d'estimer une valeur approchée du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal.

Valeurs limites de la fonction de transfert et de l'impédance :

Les limites haute fréquence et basse fréquence des deux fonctions sont aisément mesurables sur les diagrammes expérimentaux. Elles ont été explicitées à partir du modèle. Ainsi, on constate que la limite basse fréquence de l'impédance d'entrée $Z(0)$ est reliée simplement à R_t et à C_{dl} . La limite basse fréquence de la fonction de transfert de $H(0)$ est égale au rendement de perméation différentiel j^{st}/j_l .

En raison de la grande complexité des expressions mathématique de Z et H et du grand nombre de paramètre mis en cause, il est difficile de procéder à des ajustements de paramètres sur les diagrammes expérimentaux.

4.1.3. Etude expérimentale

Ce paragraphe décrit les résultats des expériences de perméation électrochimiques de l'hydrogène à travers une membrane métallique de fer dans une cellule de type Devanathan et Stachurski. Quelques résultats sur le palladium sont également donnés. Cependant dans le cas du palladium les essais ont été effectués dans un milieu acide H_2SO_4 0,1M, par contre dans le cas du fer nous utiliserons un milieu basique NaOH 0,1M, car dans un milieu acide nous avons un fort dégagement gazeux qui rend les expériences difficiles à effectuer.

Dans le cas du fer, une couche mince de palladium est électrodéposé sur la face de sortie de la membrane pour catalyser la réaction d'oxydation anodique de l'hydrogène et maintenir la concentration de l'hydrogène nulle sur la face de sortie [8, 9].

Pour réaliser une expérience de perméation, il faut déterminer le potentiel anodique à appliquer sur la face de sortie pour permettre d'extraire tout l'hydrogène qui diffuse à travers la membrane. Dans le cas du palladium, pour respecter la condition $c_H(d,t)=0$ sur la face de

sortie, il faut appliquer un potentiel supérieur à celui de l'adsorption de l'hydrogène UPD (qui débute à $-0,305\text{V/ESS}$) et inférieur à celle de l'oxydation du palladium (qui débute à $0,95\text{V/ESS}$). Ainsi un potentiel de $E=-0,155\text{V/ESS}$ sera appliqué sur la face anodique de sortie. Pour le fer, le potentiel appliqué sur la face de sortie permettant l'oxydation de tout l'hydrogène ayant diffusé à travers la membrane sans possibilité de formation de H_2 gazeux à la surface est de $E=-0,240\text{V/ESS}$

4.1.3.1. Courant stationnaire de perméation

Les figures 4.2 et 4.3 représentent la densité de courant de perméation stationnaire (courant de sortie) en fonction de la densité de courant appliquée sur la face d'entrée pour une membrane de Pd et de Fe.

Pour le palladium, la courbe montre qu'un rendement $\rho = I_2/I_1$ proche de 100% est obtenu car la relation entre I_2 et I_1 est parfaitement linéaire avec $I_2 = I_1$. Nous avons donc une absorption totale d'après la figure 4.1.

Pour le fer, la relation $I_2=f(I_1)$ peut être considérée comme quadratique, ce qui, d'après la figure 4.3 signifie que c'est la cinétique de formation de l'hydrogène qui est l'étape limitante du processus. La courbe montre que le rendement $\rho = I_2/I_1$ est de l'ordre de 1%.

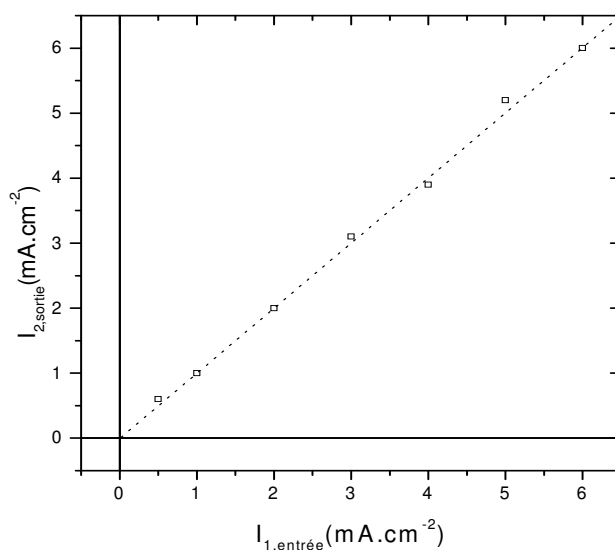


Figure 4.2. Densité de courant de perméation en fonction de la densité de courant sur la face d'entrée, membrane de palladium de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur, $E_{\text{appliqué}}$ sur la face anodique $=-155\text{mV/ESS}$; dans H_2SO_4 0,1M.

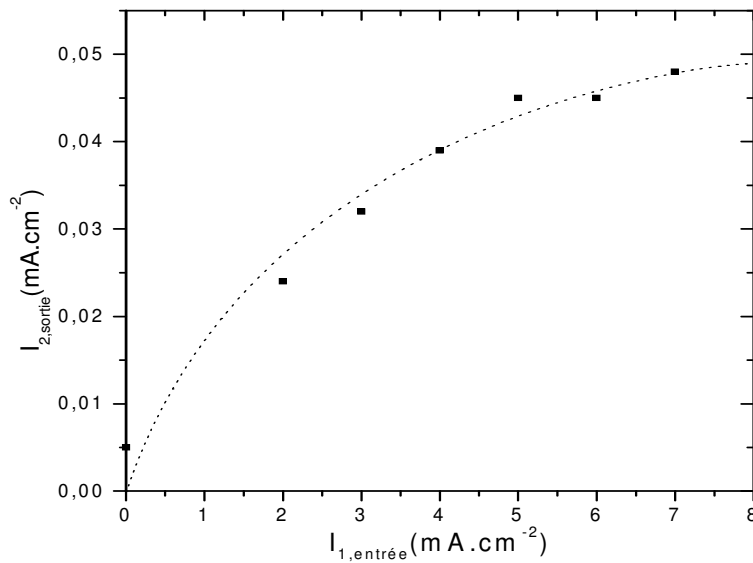


Figure 4.3. Densité de courant de perméation en fonction de la densité de courant sur la face d'entrée, membrane de fer de 50 μm d'épaisseur, $E_{appliqué}$ sur la face anodique=-0,240 V/ESS ; dans NaOH 0,1M.

4.1.3.2. Courbes de perméation

Les essais de perméation ont été réalisés sur des membranes de 25, 50 et 100 μm d'épaisseur pour le fer (leur prétraitement est décrit dans le chapitre conditions et méthodes expérimentales).

La figure 4.4 représente des transitoires de perméation pour trois épaisseurs différentes obtenus quand un potentiel d'entrée $E_1=-1,8$ V/ESS est imposé.

Quel que soit le potentiel appliqué sur la face d'entrée, on ne remarque pas de pic sur la courbe de perméation caractéristique d'une fragilisation due à l'hydrogène [10]. Le courant de perméation croît progressivement pendant quelques dizaines de minutes pour atteindre sa valeur limite qui correspond à un courant stationnaire d'oxydation obtenu quand l'hydrogène ayant traversé tout le métal.

Le courant limite de perméation de 35 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ est atteint après 50 min pour une membrane de 50 μm , alors qu'il atteint 70 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour une membrane de 25 μm après 100 min. Une fois ces valeurs limites atteintes, si le système est laissé en circuit ouvert sur la face d'entrée, tout l'hydrogène présent dans le film s'oxyde.

Le temps nécessaire pour obtenir le courant stationnaire de perméation dépend de l'épaisseur de la membrane, et du potentiel appliqué sur la face d'entrée. On constate aussi que le courant de perméation est pratiquement inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane métallique.

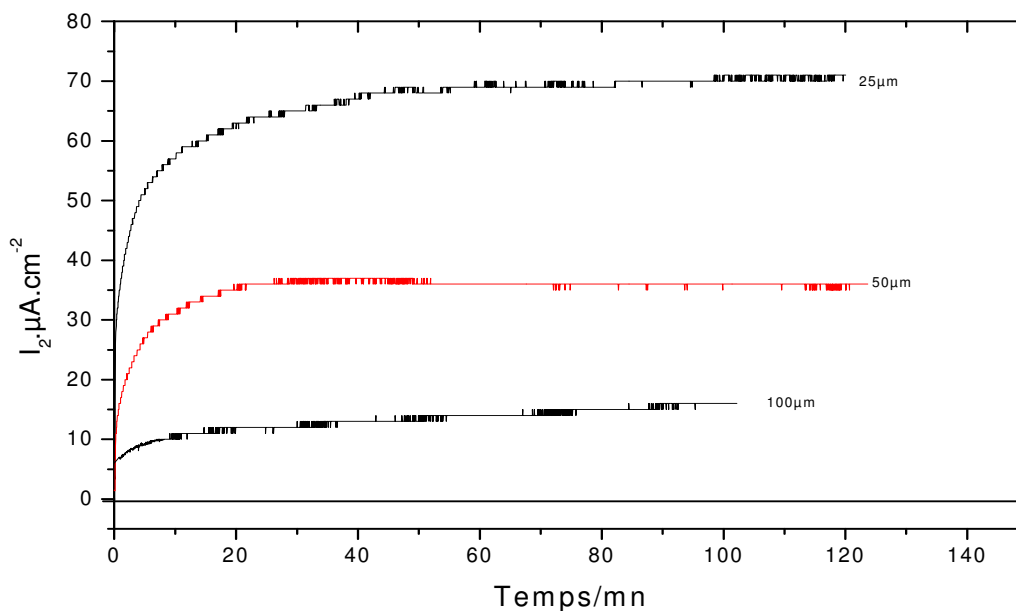


Figure 4.4. Transitoires de perméation mesurés pour différentes épaisseurs d'une membrane de fer polarisée à l'entrée à -1.8 V/ESS et dans NaOH 0,1 M à -0,240 V/ESS à la sortie.

On remarque sur la figure 4.4 que l'évaluation du coefficient de diffusion D par la méthode de Devanathan est inapplicable car elle donne une valeur pour D qui dépend de l'épaisseur.

4.1.3.3. Impédance électrochimique et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire

A titre de comparaison des mesures ont été effectuées sur les membranes de palladium et de fer.

4.1.3.3.1. Impédance d'entrée $\Delta E_1/\Delta I_1$

La figure 4.5 représente l'impédance électrochimique pour une membrane de 20 μm de palladium, pour un potentiel de -0,565 V/ESS. La forme de la courbe obtenue est semblable à

celle obtenue sur des membranes de palladium par Pyun et al dans LiOH 0,1 M [10], et par P. P. Grand dans H₂SO₄ 0,1 M [6, 7]

On observe deux boucles, la première boucle représente la résistance de transfert de charge en parallèle sur C_d suivie d'une boucle capacitive en basse fréquence qui est attribuée à la diffusion de l'hydrogène dans le film.

La figure 4.6 représente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le cas du fer pour des membranes de 25 et 50 μm . La forme de la boucle représente la résistance de transfert de charge. Comme le coefficient de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus grand dans le fer que dans le palladium (Tableau 1.1), l'impédance de diffusion a disparu.

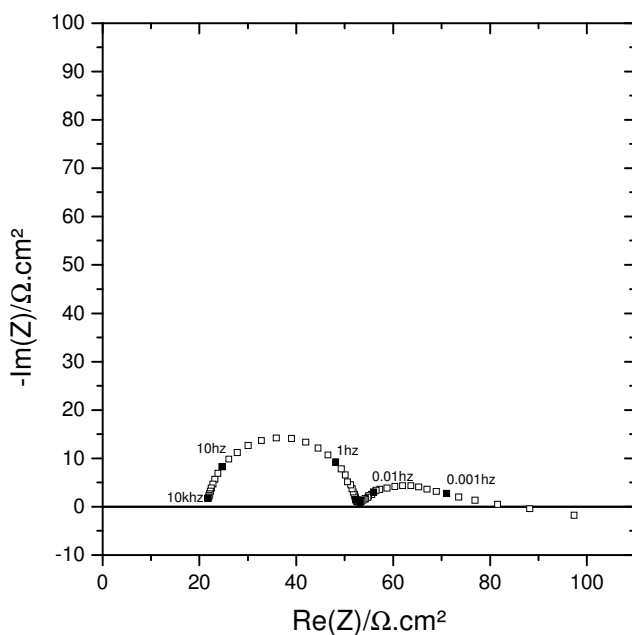


Figure 4.5. Impédance électrochimique d'entrée mesurée pour un potentiel de -565 mV/ESS pour une membrane de Pd de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans H₂SO₄ 0,1 M

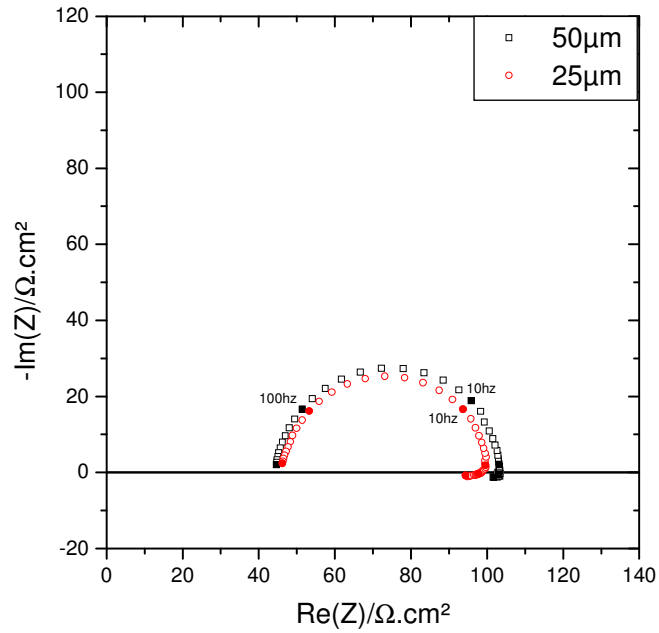


Figure 4.6. Impédance électrochimique mesurée pour un potentiel de -1.8 V/ESS pour diverses épaisseurs d'une membrane de fer dans 0.1 M NaOH.

La figure 4.7 représente un diagramme d'impédance calculé à partir de l'équation [4.28] dans le cas d'une limitation cinétique de la formation de l'hydrogène. La forme générale de l'impédance d'entrée est pratiquement la même que celle mesurée. Le modèle proposé au début du chapitre semble donc bien adapté pour expliquer les différents résultats expérimentaux trouvés pour l'impédance d'entrée dans le cas de la membrane de fer.

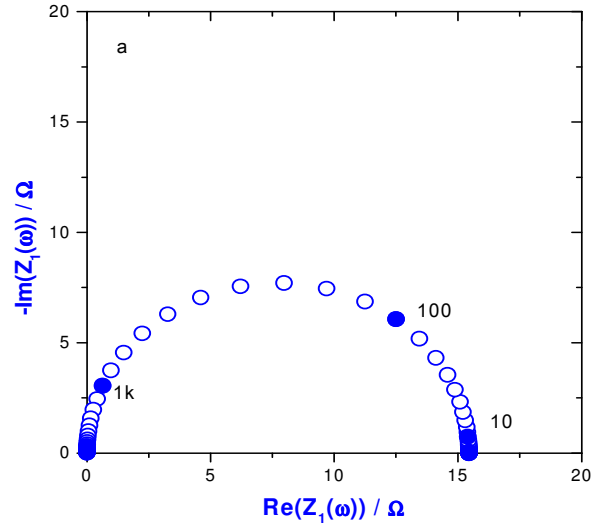


Figure 4.7. Diagramme de l'impédance d'entrée calculé dans le cas d'une limitation cinétique de la formation de l'hydrogène calculé pour les valeurs suivantes des paramètres :

$$\begin{aligned}
 k_{11} &= 4 \times 10^{-5} \exp(-10E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-11} &= 3 \times 10^{-2} \exp(50E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \\
 k_{21} &= 10^{-11} \exp(-20E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-21} &= 3 \times 10^{-12} \exp(10E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \\
 k_{31} &= 3 \times 10^{-11} \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-31} &= 0, & k_{42} &= 10 \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & D &= 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \\
 c_{\max} &= 0.005 \text{ molcm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

4.1.3.3.2. Impédance électrochimique de sortie $\Delta E_2 / \Delta I_2$

Pour mesurer cette impédance de sortie, le potentiel d'entrée est fixé et on module le potentiel de sortie de façon à mesurer $\Delta E_2 / \Delta I_2$. La figure 4.8 représente l'impédance électrochimique de sortie pour une membrane de fer de 50 μm d'épaisseur, pour différents potentiels d'entrée et un potentiel de sortie de -0,28 V/ESS. On observe une branche capacitive quasiment verticale dont la forme générale est la même pour tout les potentiels d'entrée. Seule la capacité équivalente de sortie augmente quand le potentiel cathodique augmente.

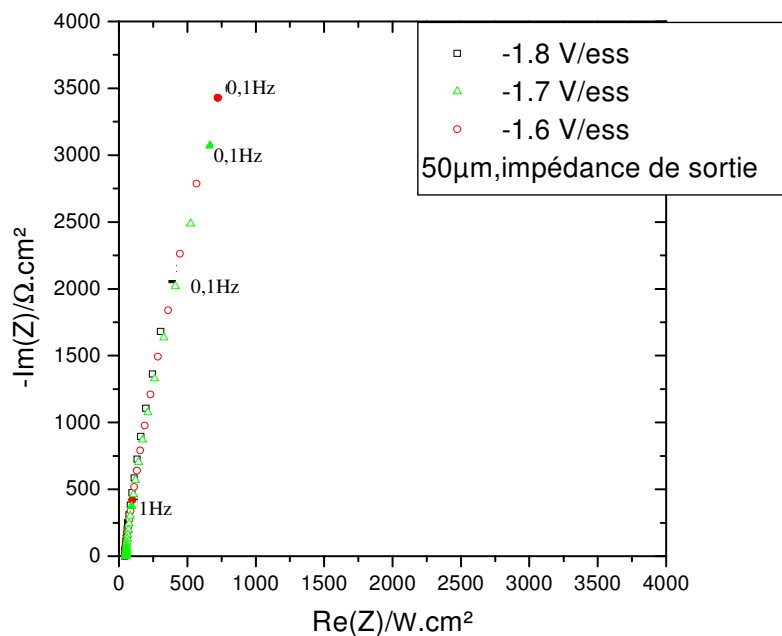


Figure 4.8. Comparaison des impédances de sortie mesurées, pour différents potentiels dans 0,1 M NaOH, d'une membrane de fer de 50 μm d'épaisseur.

La figure 4.9 représente un diagramme de l'impédance de sortie calculé à partir de l'équation [4.42]. La forme générale de l'impédance de sortie est la même que celle mesurée. Le modèle proposé au début du chapitre semble donc bien adapté pour expliquer les résultats expérimentaux trouvés pour l'impédance de sortie dans le cas de la membrane de fer.

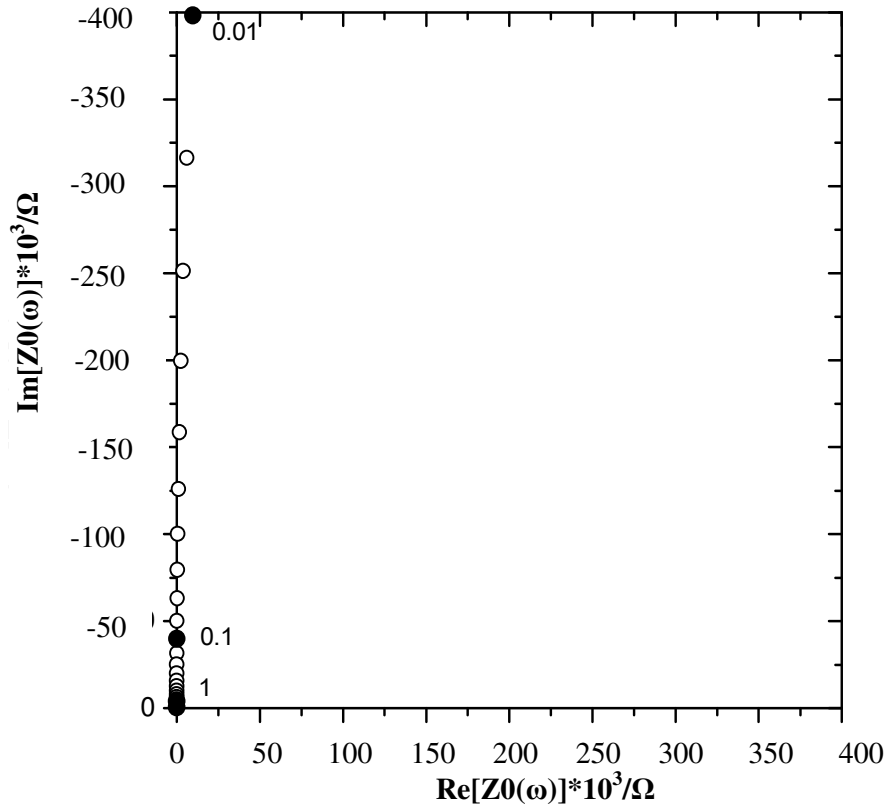


Figure 4.9. Diagramme d'impédance de sortie calculé avec les valeurs des paramètres suivantes : $k_{11} = 4 \times 10^{-5} \exp(-10E) \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-11} = 3 \times 10^{-2} \exp(50E) \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{21} = 10^{-11} \exp(-20E) \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-21} = 3 \times 10^{-12} \exp(10E) \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{31} = 3 \times 10^{-11} \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_{-31} = 0$, $k_{42} = 10 \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $c_{\text{max}} = 0.005 \text{molcm}^{-3}$.

4.1.3.3.3. Fonction de transfert $\Delta I_2 / \Delta I_1$

La figure 4.10 présente la fonction de transfert $\Delta I_2 / \Delta I_1$ dans le cas du palladium sur une membrane de 20 μm d'épaisseur. D'un point de vue expérimental, la limite BF de cette fonction doit être égale à -1 puisqu'elle doit être égale à la pente de la courbe montrée Figure

4.2. L'allure du diagramme de la fonction de transfert est bien conforme au modèle relatif à une absorption totale [5, 6].

La figure 4.11 représente la fonction de transfert $\Delta I_2/\Delta I_1$ dans le cas du fer pour diverses épaisseurs de la membrane pour 25, 50 et 100 μm .

L'allure du diagramme de fonction de transfert est bien conforme au modèle relatif à une limitation réactionnelle qui donne une limite basse fréquence supérieure à -1. Lorsque l'épaisseur croît la limite BF de la fonction de transfert diminue. Quand l'épaisseur est faible (25 μm) nous constatons une dérive de la fonction de transfert à basse fréquence qui correspond à une dérive du courant de sortie I_2 .

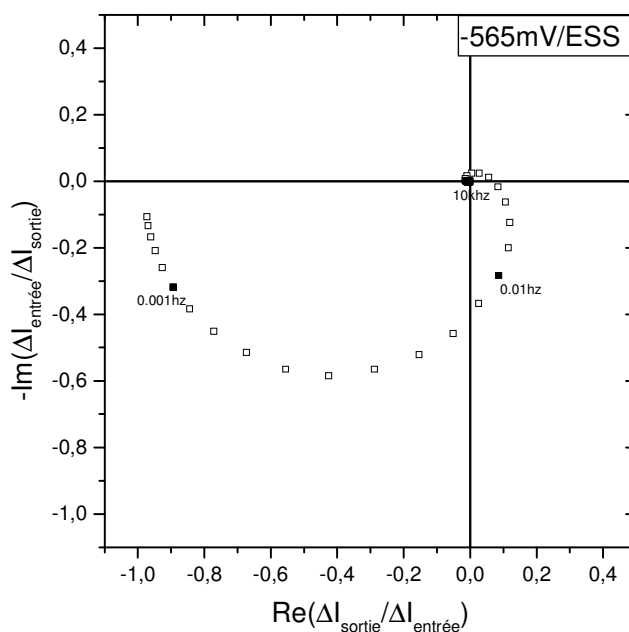


Figure 4.10. Diagramme de la fonction de transfert $\Delta I_2/\Delta I_1$ pour un potentiel d'entrée mesurée à -0,565 V/ESS pour une membrane de 20 μm d'épaisseur de palladium.

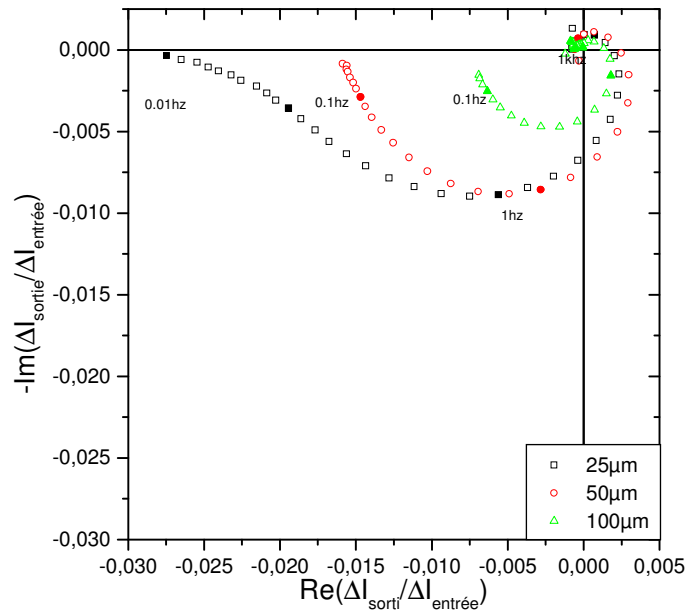


Figure 4.11. Diagramme de la fonction de transfert $\Delta I_2/\Delta I_1$ mesurée pour un potentiel d'entrée de -1,8 V/ESS pour diverses épaisseurs de fer dans 0,1 M NaOH.

La figure 4.12 représente la fonction de transfert $\Delta I_2/\Delta I_1$ simulée à partir de l'équation [4.34]. La forme générale de la fonction de transfert est la même que celle mesurée. Le modèle proposé au début du chapitre semble donc bien adapté pour expliquer les différents résultats expérimentaux trouvés pour la fonction de transfert de perméation dans le cas du fer. Contrairement au palladium un rendement de perméation plus petit qu'un $(\Delta I_2/\Delta I_1(0))$ est obtenu. Ceci démontre l'influence des processus de surface à l'entrée de la membrane qui concerne une grande partie de l'hydrogène par dégagement.

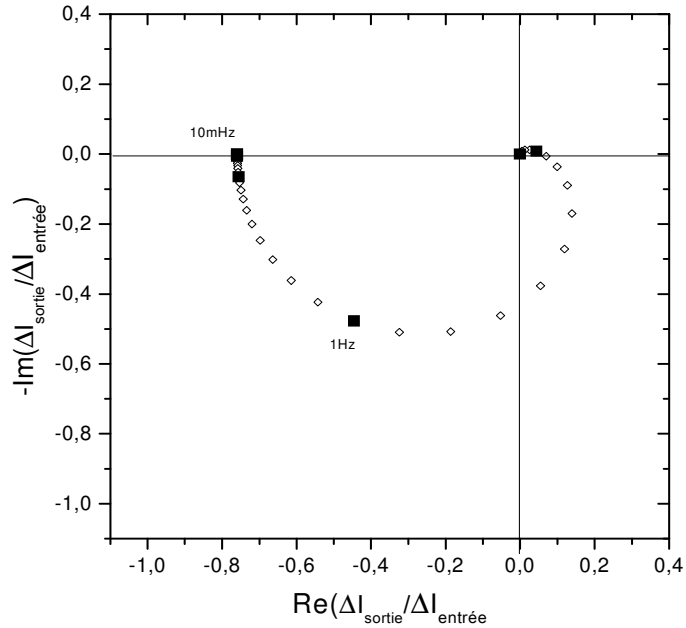


Figure 4.12. Diagrammes calculés de la fonction de transfert dans le cas d'une limitation mixte, cinétique et diffusionnelle de la formation de l'hydrogène ;

$$\begin{aligned}
 k_{11} &= 4 \times 10^{-5} \exp(-10E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-11} &= 3 \times 10^{-2} \exp(50E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \\
 k_{21} &= 10^{-11} \exp(-20E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-21} &= 3 \times 10^{-12} \exp(10E) \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \\
 k_{31} &= 3 \times 10^{-11} \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & k_{-31} &= 0, & k_{42} &= 10 \text{ molcm}^{-2} \text{ s}^{-1}, & D &= 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \\
 c_{\max} &= 0.005 \text{ molcm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

La figure 4.13 représente une simulation des limites BF de Z et de $H = \Delta I_2 / \Delta I_1$ en fonction de l'épaisseur de la membrane. On constate que $Z(0)$ croît pour des épaisseurs de la membrane inférieures à une centaine de micromètre, puis décroît pour des épaisseurs supérieures à 100 μm . $\Delta I_2 / \Delta I_1(0)$ décroît quand l'épaisseur de la membrane augmente. Nous avons pu constater expérimentalement le bon accord de ce modèle avec l'expérience, au moins dans la gamme d'épaisseur de membrane testée.

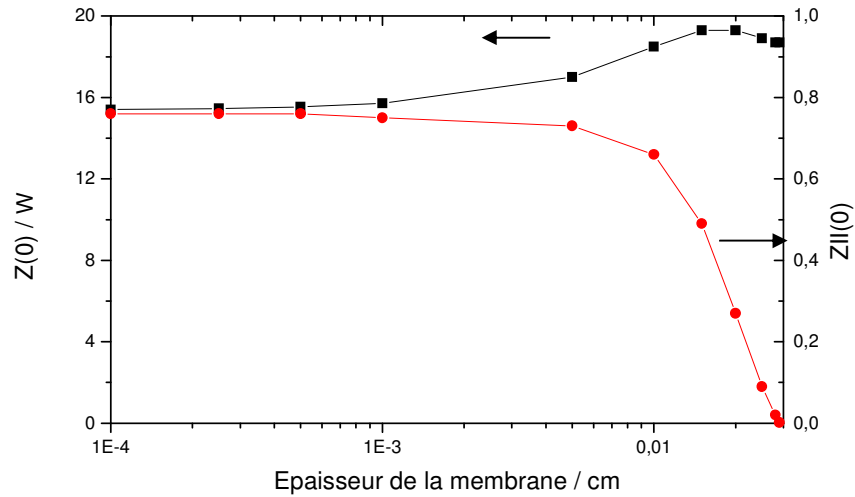


Figure 4.13. Simulation de la variation des limites BF de l'impédance Z et de la fonction de transfert $H = \Delta I_2 / \Delta I_1$ en fonction de l'épaisseur de la membrane.

4.1.3.4. Conclusion

Le modèle développé pour exprimer l'impédance électrochimique d'entrée, de sortie et la fonction de transfert de perméation relative à la formation électrolytique d'hydrogène sur une surface métallique simultanément à la pénétration de celui-ci au sein du métal a été vérifié expérimentalement. Des expressions simplifiées ont été données pour des cas limites. Les diagrammes dans le plan complexe des trois grandeurs ont été enregistrés expérimentalement en utilisant une cellule de Devanathan équipée d'une membrane de fer ou de palladium. Les résultats présentés prouvent l'intérêt de cette démarche, en particulier, on a montré que le phénomène de pénétration de l'hydrogène dans le métal agit sur la cinétique réactionnelle de sa formation et de son dégagement en surface.

4.1.3.5. Etude du système dans le cas du fer en présence d'un additif : benzotriazole

Des travaux effectués au laboratoire UPR15 [8, 9] ont montré que la thiourée ajoutée dans l'électrolyte de la cellule d'entrée, agit comme un inhibiteur du processus cathodique de dégagement d'hydrogène et agit comme un promoteur de pénétration de l'hydrogène dans le fer. En comparant les diagrammes de fonction de transfert mesurés en présence de la thiourée aux diagrammes théoriques calculés pour divers jeux de paramètres, on a pu conclure que la thiourée inhibe spécifiquement la réaction de recombinaison des H en H₂, et de ce fait augmente le taux de recouvrement, θ , en H_{ads}. Nous allons procéder avec la même démarche, dans le cas d'un autre additif, le Benzotriazole.

De nombreux produits organiques présents en faible concentration dans la solution sont connus pour accélérer ou au contraire pour ralentir aussi bien le dégagement d'hydrogène que sa pénétration dans les métaux ferreux [12, 13, 14]. Certains composés à base de soufre sont particulièrement redoutables car ils sont susceptibles de provoquer une fragilisation des aciers en facilitant la pénétration de l'hydrogène [14].

Le mécanisme d'action de ces additifs est encore controversé. On peut supposer qu'ils agissent par compétition d'adsorption, par modification de la vitesse des étapes réactionnelles, ou encore par perturbation de l'étape de pénétration dans la sous-couche. Le benzotriazole (BT) est connu comme inhibiteur de corrosion du cuivre et de ses alliages [15, 16] et également du fer et de ses alliages [17, 18]. BT a été étudié comme inhibiteur de pénétration d'hydrogène dans le fer [19] ou l'acier [10] dans un milieu fortement acide. Dull et Nobe [19] ont trouvé que l'efficacité du BT augmente d'une manière significative avec le taux de croissance du dégagement d'hydrogène. En revanche, Subramanyan et al [20] ont constaté que l'efficacité d'un inhibiteur est indépendante dans une large mesure de la polarisation cathodique et par conséquent du taux du dégagement d'hydrogène. L'effet de BT sur la

cinétique de l'absorption de l'hydrogène dans le fer dans un milieu H_2SO_4 a été reporté dans l'article [12].

Nous allons étudier la perméation d'hydrogène dans le fer en utilisant la même méthode associant l'enregistrement des transitoires de perméation avec la mesure de l'impédance $Z = \Delta V_1 / \Delta I_1$ couplée à la fonction de transfert $H = \Delta I_2 / \Delta I_1$ [8, 9] en présence d'un additif organique. Le modèle développé est employé pour comprendre l'effet de l'inhibiteur BT sur la pénétration de l'hydrogène sur le fer.

4.1.3.5.1. Influence de la concentration du Benzotriazole (BT)

4.1.3.5.1.1. Transitoires de perméation

La figure 4.14 présente les transitoires de courant de perméation obtenus pour diverses concentrations de BT, à un potentiel d'entrée $E_1 = -1,6$ V/ESS dans 0,1 M NaOH. On observe une diminution du courant de sortie stationnaire (I_2) quand l'additif est ajouté dans la solution. Dans la figure 4.15, on voit que de I_2^{sat} tend vers une valeur limite de l'ordre de 50% de la valeur initiale lorsque la concentration du BT atteint 50 mM ce qui met en évidence le caractère inhibiteur de perméation de ce composé.

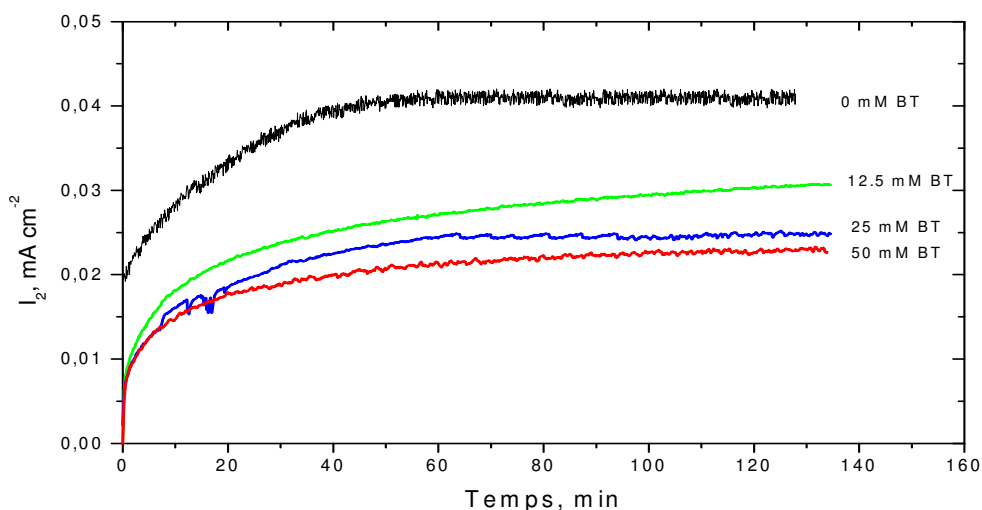


Figure 4.14. Transitoires de perméation pour différentes concentrations de BT en un potentiel d'entrée $E_1 = -1,6$ V/ESS, à travers une membrane de fer de 50 μm d'épaisseur.

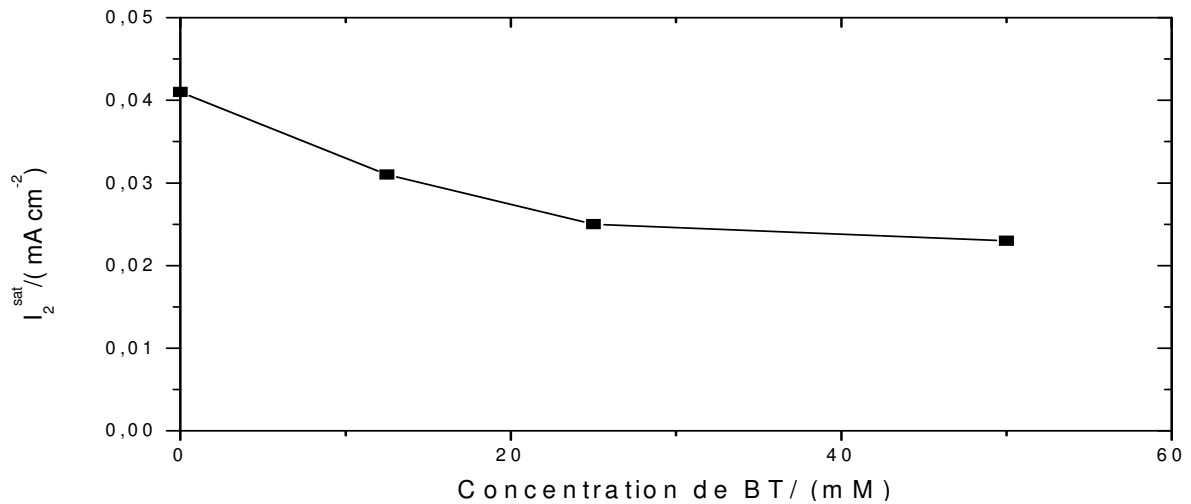


Figure 4.15. Variation du courant de perméation limite en fonction de la concentration de BT (potentiel d'entrée $E_1 = -1,6$ V/ESS).

4.1.3.5.1.2. Impédance d'entrée et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire

La figure 4.16 présente les diagrammes d'impédance mesurés à différentes concentrations de BT à $E_1 = -1,6$ V/ESS. On remarque que la résistance de transfert augmente avec la concentration en BT. Cependant, on observe une modification de la forme de la boucle capacitive et l'apparition d'une nouvelle boucle à basse fréquence. Quelques paramètres caractéristiques de l'impédance d'entrée sont donnés dans le Tableau 4.1.

La figure 4.17 présente le diagramme de la fonction de transfert $H = \Delta I_2 / \Delta I_1$ obtenu pour une concentration du BT (50 mM). On observe une boucle en forme de cardioïde en accord avec le modèle proposé. La limite à basse fréquence de la fonction de transfert $\Delta I_2 / \Delta I_1$ ($\omega \rightarrow 0$) donne la pente à l'équilibre de la courbe $I_2^{\text{sat}} = f(I_1)$. La résistance de l'électrolyte augmente avec la concentration de BT. Ce phénomène sera examiné par la suite.

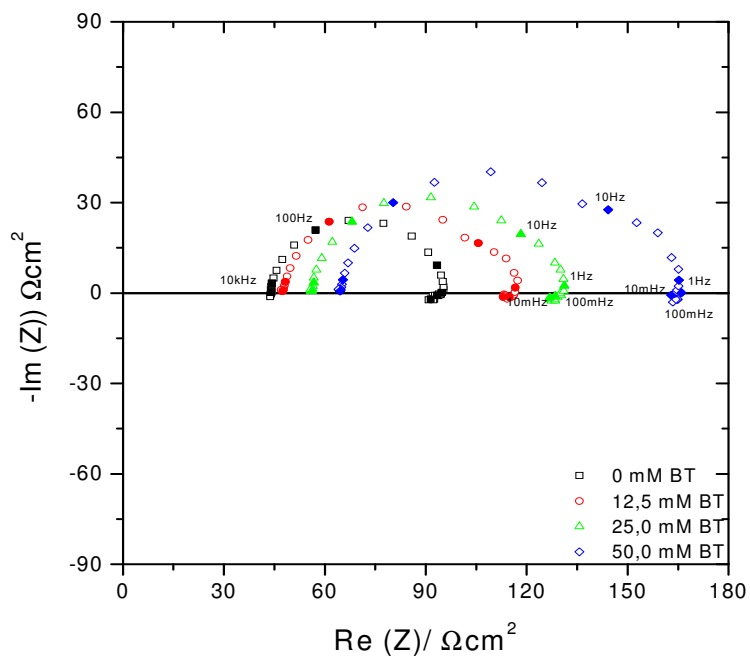


Figure 4. 16. Diagrammes d'impédance d'entrée pour les différentes concentrations de BT à un potentiel d'entrée $E_1 = -1,6$ V/ESS dans 0,1 M NaOH, à travers une membrane de fer de 50 μm .

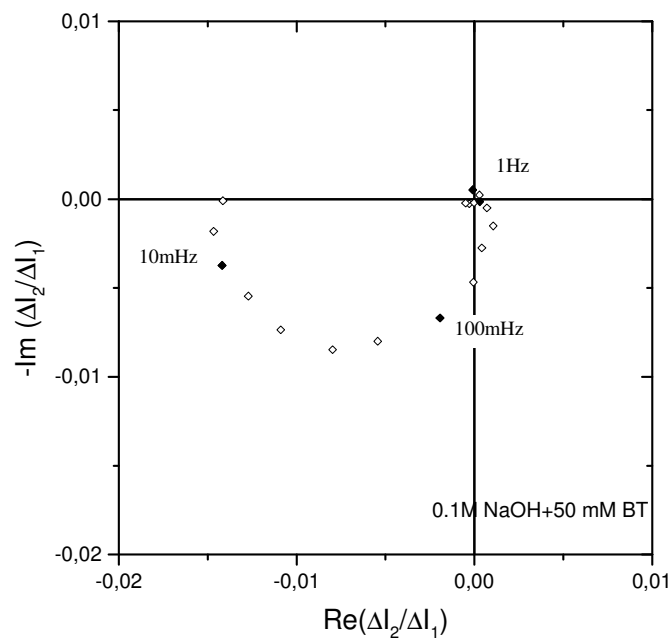


Figure 4.17. Diagramme de la fonction de transfert pour une concentration de BT (50 mM) dans 0,1 M NaOH, (Potentiel d'entrée $E_1 = -1,6$ V/ESS), à travers une membrane de fer de 50 μm d'épaisseur.

4.1.3.5.1.3. Analyse des paramètres cinétiques

4.1.3.5.1.3.1. Résistance de transfert de charge

Comme on peut l'observer dans le tableau 4.1, la valeur de la résistance de transfert de charge obtenue à partir de la figure 4.15 croît lorsque la concentration du BT augmente (figure 4.17). Ce qui signifie que BT est un inhibiteur de permaétion.

Tableau 4. 1 : Paramètres caractéristiques de l'impédance d'entrée en fonction de la concentration du BT.

Concentration (BT) mM	I_l mA cm ⁻²	R_t Ω cm ²	$I_l R_t$ mV	C_d μF.cm ⁻²
0	1,25	50,6	63,3	5,6
12.5	1,1	69	75,9	5,4
25	0,9	75,4	67,9	5,3
50	0,8	102	81,6	4,7

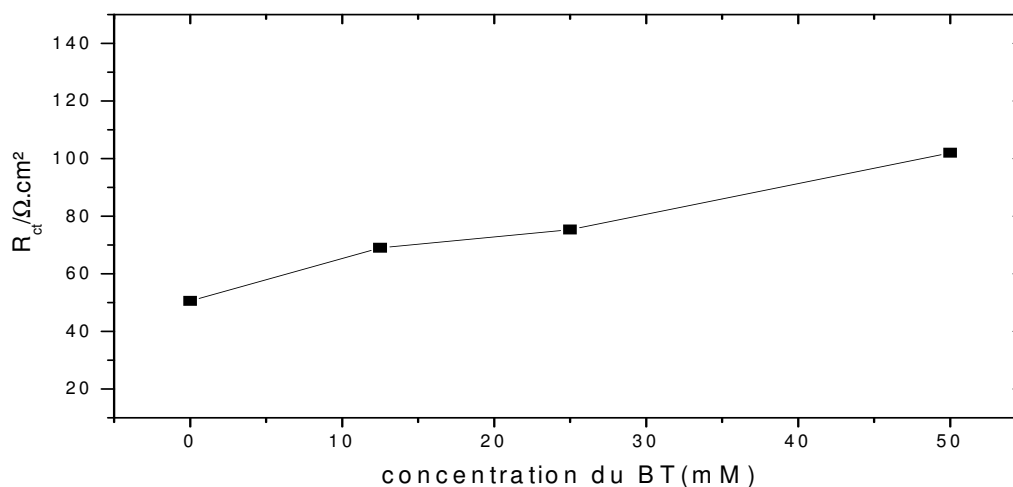


Figure 4.18. Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration du BT dans la solution NaOH pour un potentiel d'entrée -1,6 V/ESS.

On observe à partir du Tableau 4.1 que le courant d'entrée I_l diminue quand la concentration de BT augmente. De plus une légère diminution des valeurs de la capacité est également observée en présence de BT qui pourrait être liée à une réduction de l'accessibilité de la

surface. Le produit $R_t * I_1$ augmente avec la concentration en BT ce qui montre que la cinétique change quand le BT est présent.

4.1.3.5.1.3.2. Rendement de perméation

Le Tableau 4.2 représente les valeurs expérimentales du rendement de perméation. L'augmentation de la concentration en BT se traduit par une diminution du rendement de perméation et aussi de la limite à basse fréquence des diagrammes de fonction de transfert. BT est donc bien un inhibiteur de perméation d'hydrogène dans le fer à toutes les concentrations examinées. Il est intéressant de signaler que le comportement du BT est opposé à celui de la thiourée qui est un inhibiteur de la réaction de dégagement d'hydrogène mais un promoteur de la perméation de l'hydrogène [9].

Tableau 4. 2 : Les valeurs expérimentales du rendement de perméation en fonction de la concentration du BT.

Concentration (BT) mM	I_1 mA cm⁻²	I_2^{sat} μA cm⁻²	I_2^{sat} / I_1 %
0	1,25	39	3,1
12,5	1,1	33	3,0
25	0,9	26	2,9
50	0,8	22	2,8

4.1.3.5.1.3.3. Coefficient de diffusion

Les valeurs du coefficient de diffusion D ont été calculées à partir de deux méthodes différentes et reportées dans le tableau 4.3.

- D'abord suivant le modèle proposé dans la partie théorique de ce chapitre (Equation [4.44]).
- Par la méthode de Devanathan et Stachurski(Equation [2.4]).

Tableau 4.3 : Valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du BT.

Concentration BT mM	f_m Hz/sec	$D_{\text{modèle}} \times$ 10^{-5} cm^2/sec	$D_{\text{Devanathan}} \times$ 10^{-8} cm^2/sec
0	0,032	1,4	1,2
12.5	0,045	1,9	1,0
25	0,051	2,1	1,2
50	0,039	1,7	1,5

La valeur de $D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, correspondant à la solution sans BT est en bon accord avec la valeur de $D = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ rapporté par Devanathan et Stachurski [21] ou d'autres auteurs [5, 22]. Par contre le coefficient de diffusion déterminé par la méthode de Devanathan ne s'accorde pas avec la littérature, car cette méthode ne prend pas en compte l'épaisseur de la membrane. Dans notre étude, les feuilles de fer sont très minces alors que le modèle de Devanathan a été conçu pour des plaques épaisses. Aussi nous n'allons pas prendre en compte les résultats obtenus par cette méthode. En effet, avec le modèle que nous proposons le coefficient de diffusion est en accord avec les valeurs trouvées auparavant par plusieurs auteurs [5, 21, 22].

En présence de BT, le coefficient D calculé par cette méthode n'a pas de variation significative. Par conséquent, l'action inhibitrice de BT sur le rendement de perméation de l'hydrogène observé ici est probablement due à un phénomène superficiel.

4.1.3.5.2. Influence du potentiel de la face d'entrée

Les expériences qui suivent sont effectuées dans un milieu de 0,1 M NaOH + 50 mM BT

4.1.3.5.2.1. Impédance d'entrée et fonction de transfert de perméation en régime stationnaire

La figure 4.19 représente les diagrammes d'impédance pour différents potentiels d'entrée sur une membrane de 50 μm dans 0,1 M NaOH. On remarque, quand le potentiel augmente, que la résistance de transfert diminue en relation avec une augmentation du courant d'hydrogène. Au potentiel -1,4 V/ESS on observe une dérive à basse fréquence due à une lente évolution du courant limite probablement à cause de la formation d'une couche résistive à la surface du métal. En outre, on a constaté que la conductivité de la solution décroît en ajoutant BT. Dans 0,1 M NaOH la conductivité est de 19,95 mS à 29°C, en présence de BT la conductivité est égale à 12,51 mS à 28,9°C.

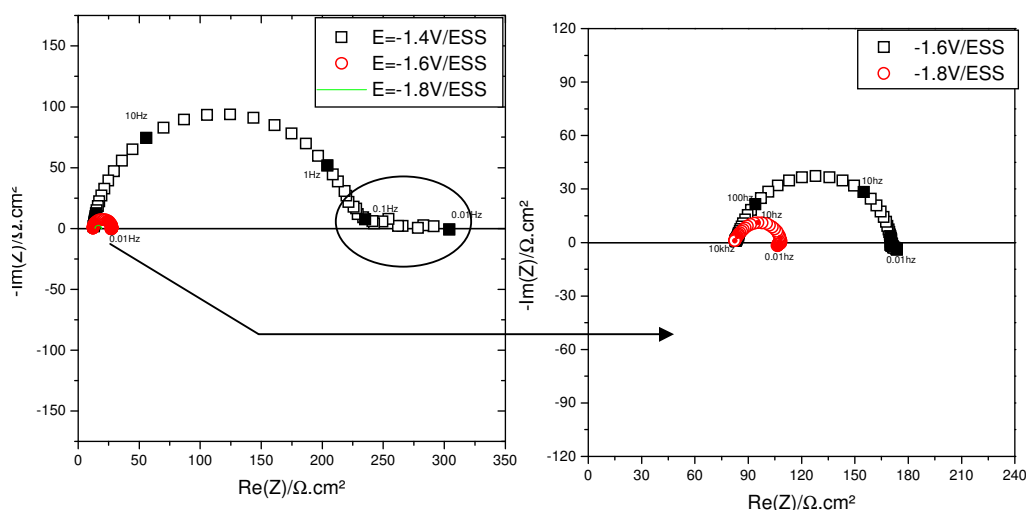


Figure 4.19. Diagrammes d'impédance pour les différents potentiels de la face d'entrée d'une membrane de fer de 50 μm en présence de 50 mM BT dans 0.1 M NaOH.

La figure 4.20 représente les diagrammes de fonction de transfert de perméation pour différents potentiels d'entrée en présence de 50 mM BT. En accord avec le modèle, plus le potentiel d'entrée est cathodique plus le diamètre de la boucle diminue. La limite BF $\Delta I_2 / \Delta I_1$ ($\omega \rightarrow 0$) donne la pente à l'équilibre de la courbe $I_2^{\text{sat}} = f(I_1)$, qui donne l'efficacité de perméation, elle diminue avec la polarisation cathodique d'entrée.

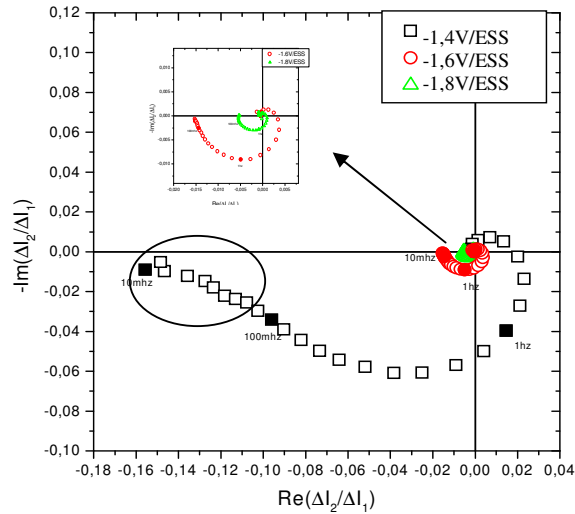


Figure 4.20. Diagrammes de fonction de transfert pour différents potentiels d'entrée en présence de 50 mM BT dans 0.1 M NaOH.

4.1.3.5.2.2. Résistance de transfert de charge

Les paramètres correspondant aux diagrammes d'impédances sont donnés dans le tableau 4.4 en présence de 50 mM de BT dans 0,1 M NaOH.

Tableau 4.4 : Paramètres caractéristiques de l'impédance d'entrée en fonction du potentiel d'entrée.

Potentiel V/ESS	I_1 mA cm^{-2}	R_t $\Omega \text{ cm}^2$	$R_t I_1$ $\Omega \text{ mA}$	C_d $\mu\text{F.cm}^{-2}$
-1,4	0,08	1024	82	3,62
-1,6	1,01	78,7	79,5	4,6
-1,8	2,9	27,5	80	5,2

En présence du BT, R_t décroît fortement avec la polarisation cathodique d'entrée tandis que les valeurs du courant d'entrée augmentent. Les variations de R_t et de I_1 en présence et en absence du BT sont comparées dans les figures 4.21 et 4.22.

En présence de BT, R_t est plus importante et la densité de courant d'entrée est inférieure aux valeurs correspondantes en absence de BT. Ceci met en évidence que l'efficacité du BT comme inhibiteur du dégagement d'hydrogène est fonction du potentiel appliqué.

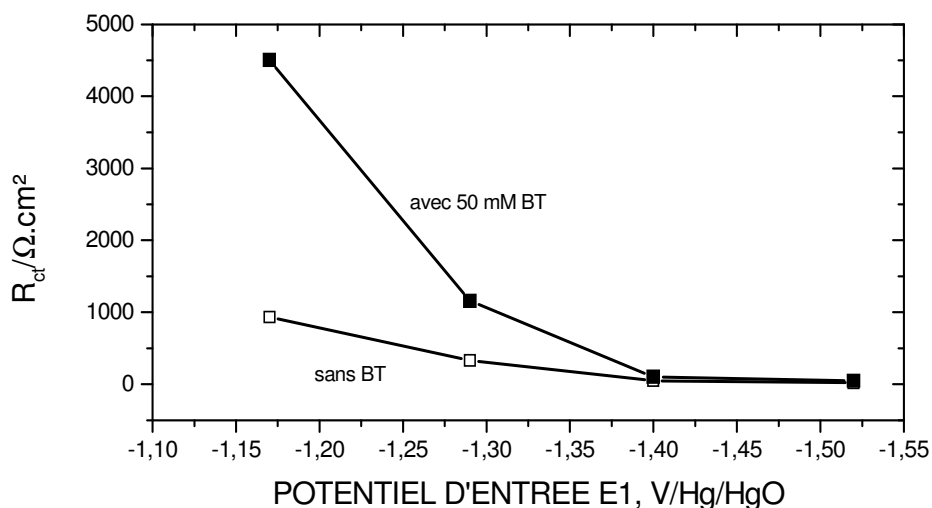


Figure 4.21. Variation de la résistance de transfert en fonction du potentiel d'entrée pour différentes concentration de BT.

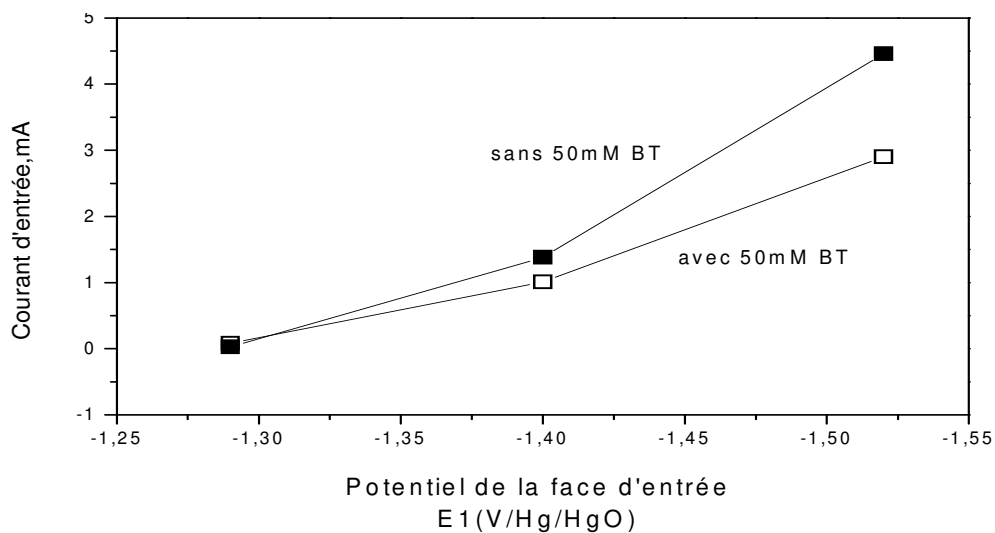


Figure 4.22. Variation du courant d'entrée en fonction du potentiel d'entrée pour différentes concentration de BT.

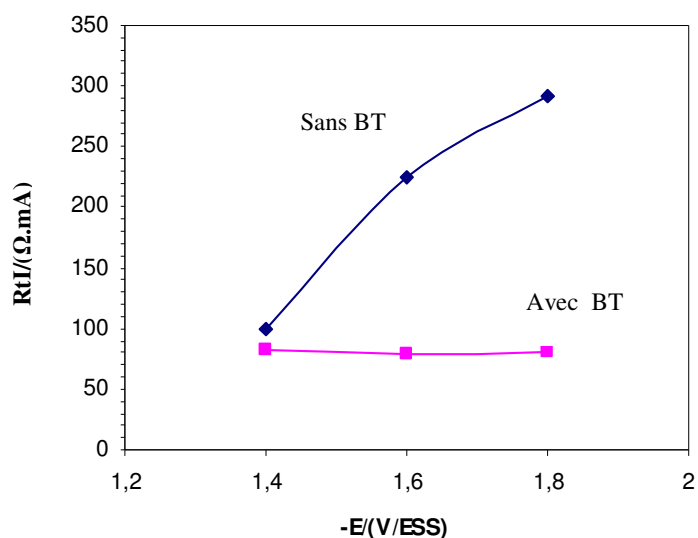


Figure 4.23. Variation de $R_t \cdot I_l$ en fonction du potentiel d'entrée pour différentes concentration de BT.

4.1.3.5.2.3. Coefficient de diffusion

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues par le modèle décrit ci-dessous et par la méthode mise au point par Devanathan et Stachurski ne sont pas comparables (Tableau 4.5). Une croissance des valeurs du coefficient de diffusion apparent est constatée quand le potentiel est plus cathodique. Les valeurs du coefficient calculés avec le modèle proposé qui est en accord avec la littérature [5, 21, 22], alors qu'avec la méthode de Devanathan le coefficient de diffusion est très faible. Ce résultat confirme l'inadptation de la méthode de Devanathan pour les membranes minces.

Tableau 4.5 : Valeurs du coefficient de diffusion en fonction du potentiel d'entrée.

Potentiel d'entrée V/ess	$D_{\text{modèle X}}$ 10^{-5} cm^2/sec	$D_{\text{Devanathan X}}$ 10^{-8} cm^2/sec
-1,4	1,3	23
-1,6	2,0	1,5
-1,8	5,4	1,5

4.1.3.5.3. Influence de l'épaisseur de la membrane de fer

Les expériences qui suivent sont examinées dans un milieu de 0,1 M NaOH + 50 mM BT, le potentiel de la face de sortie est constant $E_2 = -0,24$ V/ESS et le potentiel de la face d'entrée appliqué est $E_1 = -1,6$ V/ESS.

4.1.3.5.3.1. Impédance d'entrée et fonction de transfert en régime stationnaire

La figure 4.24 représente les diagrammes d'impédance pour différentes épaisseurs de membrane de fer pour un potentiel d'entrée appliqué $-1,6$ V/ESS en présence de 50 mM BT dans 0,1 M NaOH. On remarque l'apparition d'une nouvelle boucle à basse fréquence. De plus, la résistance de transfert de charge décroît quand l'épaisseur de la membrane augmente contrairement ce que nous avons constaté en absence de BT.

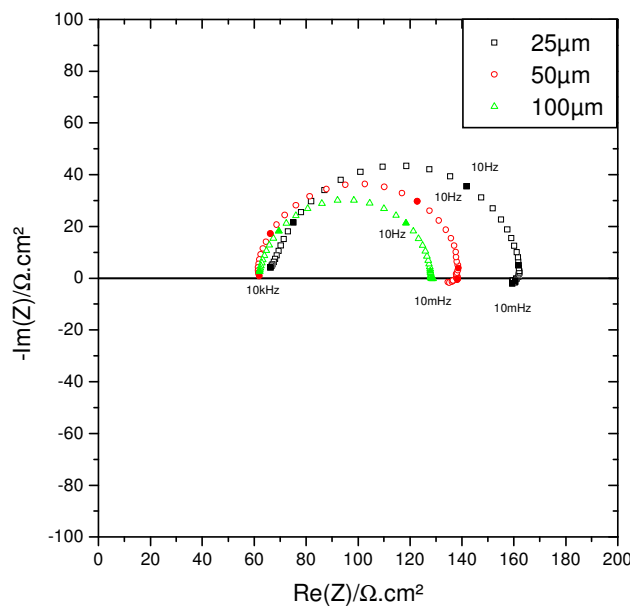


Figure 4.24. Diagrammes d'impédance mesurés pour différentes épaisseurs de la membrane de fer pour un potentiel d'entrée appliquée $-1,6$ V/ESS en présence de 50 mM BT dans 0,1 M NaOH.

La figure 4.25 représente les fonctions de transfert de perméation pour différentes épaisseurs de la membrane de fer en présence de 50 mM BT pour $E_1 = -1,6$ V/ESS. On constate que l'amplitude de la fonction de transfert décroît quand l'épaisseur du film augmente. La limite basse fréquence de la fonction représente $\Delta I_2 / \Delta I_1$ ($\omega \rightarrow 0$) qui donne la pente à l'équilibre de la courbe $I_2^{sat} = f(I_1)$. Cette quantité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la

membrane de fer. On remarque une diminution de la limite à basse fréquence des diagrammes de fonction de transfert et donc de l'efficacité de la perméation avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane de fer.

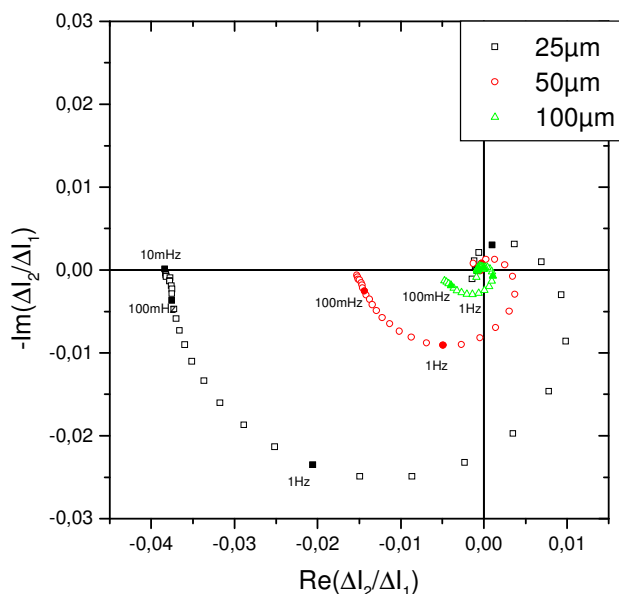


Figure 4.25. Diagrammes de fonction de transfert pour les différentes épaisseurs de la membrane de fer pour un potentiel d'entrée -1,6 V/ESS en présence de 50 mM BT dans 0,1 M NaOH.

4.1.3.5.3.2. Résistance de transfert de charge

Les paramètres correspondant aux diagrammes d'impédances sont donnés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Paramètres caractéristiques de l'impédance d'entrée en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Epaisseur de la membrane μm	I_1 mA cm^{-2}	R_t $\Omega \text{ cm}^2$	$I_1 R_t$ mV
25	0,92	99	91,08
50	1,01	78,7	80
100	1,1	68,3	75,13

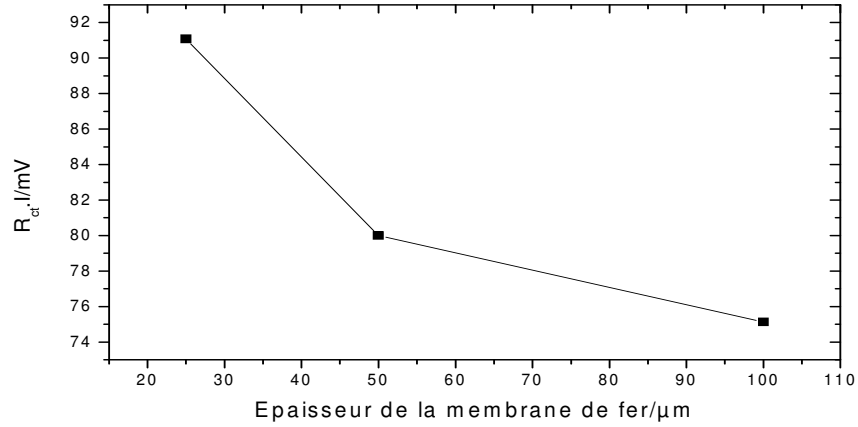
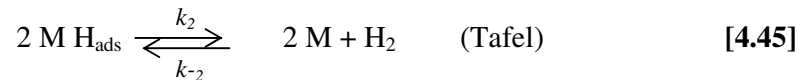


Figure 4.26. Variation du produit de la résistance de transfert de charge et le courant d'entrée en fonction de l'épaisseur de la membrane de fer en présence du BT dans 0,1 M NaOH.

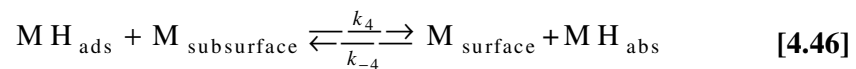
La figure 4.26 représente la variation du produit $I_1 \cdot R_t$ décroît légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane de fer. Le courant d'entrée augmente avec l'épaisseur de la membrane de fer.

4.1.3.5.4. Comparaison avec le modèle

Des simulations de diagrammes de fonction de transfert ont été faites avec le modèle proposé par Gabrielli et al [8, 9], en faisant varier les constantes de vitesse des différentes réactions de formation d'hydrogène. En particulier les figures 4.27 et 4.28 représentent une simulation des limites BF de (Z) et de (H) en fonction des constantes de vitesse des réactions de recombinaison de Tafel :



et en fonction de k_4 , constante de vitesse de pénétration : des H_{ads} en H_{abs} :



On voit que lorsque k_2 diminue, les limites BF de Z et de H augmentent toutes deux (Figure 4.27). Ceci montre que le blocage de la réaction de Tafel tend à exalter la pénétration de

l'hydrogène dans le métal. Cette situation a été rencontrée dans le cas de l'addition de thiourée qui inhibe l'évolution de l'hydrogène mais qui exacerbe la pénétration [9].

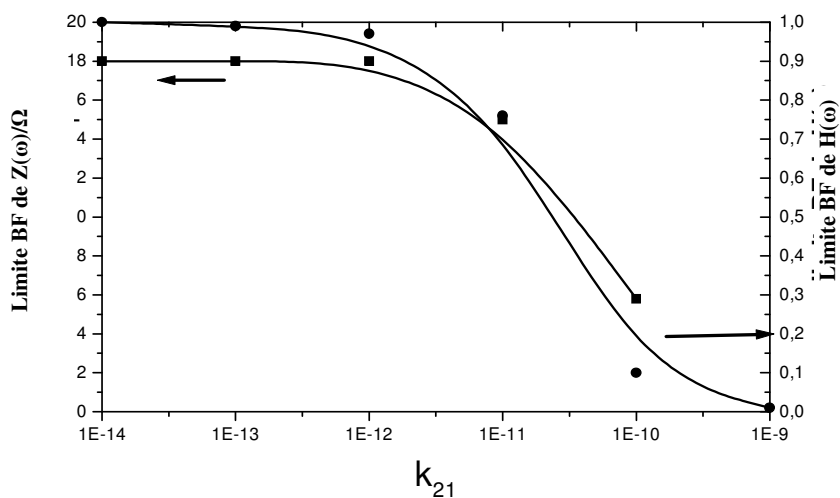


Figure 4.27. Simulation de la variation des limites BF de l'impédance Z et de la fonction de transfert H en fonction des constantes de vitesse k_{21} .

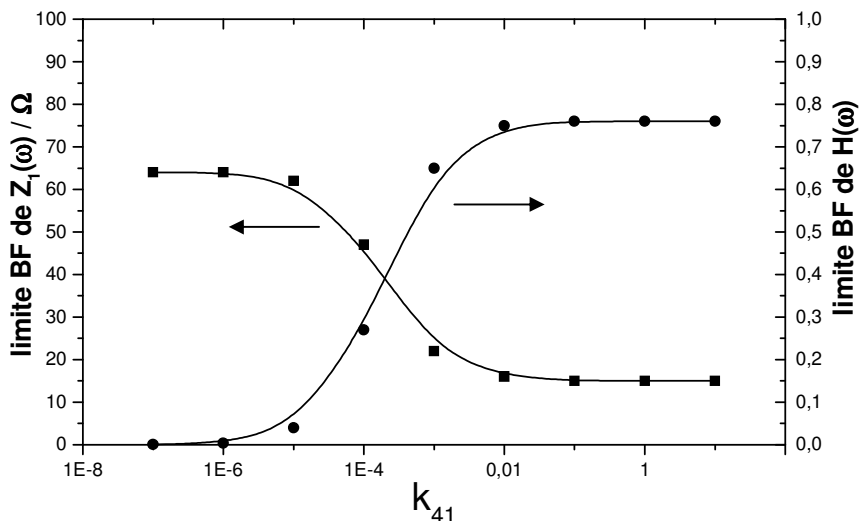


Figure 4.28. Simulation de la variation des limites BF de l'impédance Z et de la fonction de transfert H en fonction des constantes de vitesse k_{41} .

Par contre, lorsqu'on fait varier la constante k_4 (Figure 4.28) on observe une évolution contraire des limites BF. Quand k_4 diminue (blocage de la pénétration), la limite BF de Z augmente, et la limite de BF de H tend vers 0. Ce comportement est celui du cas étudié ici

avec le Benzotriazole. Nous pouvons donc conclure que BT réduit la vitesse de pénétration de l'hydrogène dans le fer

4.1.3.6. Conclusion

L'étude des fonctions de transfert électrochimique de perméation et des impédances électrochimique a permis d'étudier les différents paramètres cinétiques des processus d'adsorption, d'absorption et de dégagement d'hydrogène dans différentes conditions expérimentales (avec et sans composé organique dans la solution) en utilisant la cellule de Devanathan.

Les premiers résultats obtenus sont en accord avec les modèles proposés par la littérature [5, 6] dans le cas du palladium et par Gabrielli et al [8, 9] dans le cas du fer. Les développements que nous avons apportés en ce qui concerne l'impédance de sortie supportent également ce modèle. Ces derniers montrent que le phénomène de pénétration de l'hydrogène influe sur la cinétique réactionnelle de sa formation et de son dégagement en surface.

De plus, nous avons montré que la présence d'une certaine concentration d'un additif organique (benzotriazole) dans l'électrolyte, qui est utilisé pour charger en hydrogène une membrane de fer pur, inhibe la perméation de H dans le métal. D'après l'impédance d'entrée, ce composant inhibe légèrement les réactions de formation d'hydrogène sur la surface du fer. Mais, en se basant sur le modèle de la fonction de transfert de perméation on a pu mettre en évidence qu'il tend également à réduire la vitesse de pénétration des H_{ads} dans le métal.

Cette étude, nous a permis d'étudier l'effet d'un inhibiteur de perméation (BT) sur le phénomène de pénétration de l'hydrogène dans la masse du métal. Il influe sur la cinétique réactionnelle de la formation et le dégagement de l'hydrogène en surface. Cependant, il reste à faire un certain nombre d'études pour mieux comprendre l'action des inhibiteurs de perméation en utilisant un autre inhibiteur que le Benzotriazole.

4.2. Evolution de la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal

Dans cette partie on s'intéresse au stockage de l'hydrogène dans la phase métallique. D'après le Tableau 1.1 du chapitre 1, le palladium peut absorber jusqu'à 0,6 atome d'hydrogène par atome de Pd. De nombreuses recherches ont été effectuées pour mettre au point des alliages ayant de très grandes capacités à stocker l'hydrogène comme les composés de type AB₅, du type LaNi₅.

Le but de ce chapitre est d'étudier les processus qui se déroulent en volume, en particulier relatifs à la quantité d'hydrogène insérée dans le métal, par des techniques piézo-électriques. Cette étude peut avoir des applications pour le stockage de l'hydrogène dans un matériau hôte. Dans ce travail, l'étude relative au fer s'est heurtée aux difficultés de faire des mesures à cause du dégagement gazeux sur ce métal. Notre travail s'est donc limité au palladium. Des travaux similaires ont déjà été effectués récemment sur le palladium électrodéposé [6, 23, 31, 32]. Dans cette étude, nous allons nous intéresser au stockage de l'hydrogène dans deux types de dépôt de Pd, électrochimique et sous vide, sur l'électrode d'or d'un cristal de quartz.

Le système hydrogène/ film de palladium sera étudié par voltampérométrie cyclique et massique et par la fonction de transfert électrogravimétrique. Enfin, une étude sur les contraintes provoquées par l'insertion de l'hydrogène dans un film de Pd sera effectuée par une technique électroacoustique. Nous nous intéresserons à la quantité d'hydrogène stockée dans le film de Pd en fonction du potentiel appliqué et de l'épaisseur.

4.2.1. Voltampérométrie cyclique et massique

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 la détermination de la solubilité de l'hydrogène atomique dans le film de palladium en fonction du potentiel appliquée. Dans sa thèse, P. P. Grand [6] a déjà étudié la charge correspondante à l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène dans le palladium, où il a constaté que la quantité d'hydrogène stockable dans un film de Pd dépend de plusieurs paramètres : le potentiel appliqué, l'épaisseur du film, la température de la solution, et la vitesse de balayage utilisée.

4.2.1.1. Influence du potentiel appliqué

La figure 4.29 représente les voltammogrammes cycliques d'un dépôt mince de palladium (électrochimique) relevé pour différents domaines de potentiel explorés.

Les voltammogramme font apparaître deux pics de courant anodique et cathodique aigus à $E=-0,48$ V/ESS et $E=-0,5$ V/ESS attribuables à l'hydrogène adsorbé à la surface du métal. Deux pics de courant plus larges, visibles à $-0,58$ V/ESS et $-0,52$ V/ESS correspondant respectivement au balayage cathodique et anodique, sont également observables sur les voltampérogrammes, révélant la présence d'un deuxième type de site d'adsorption.

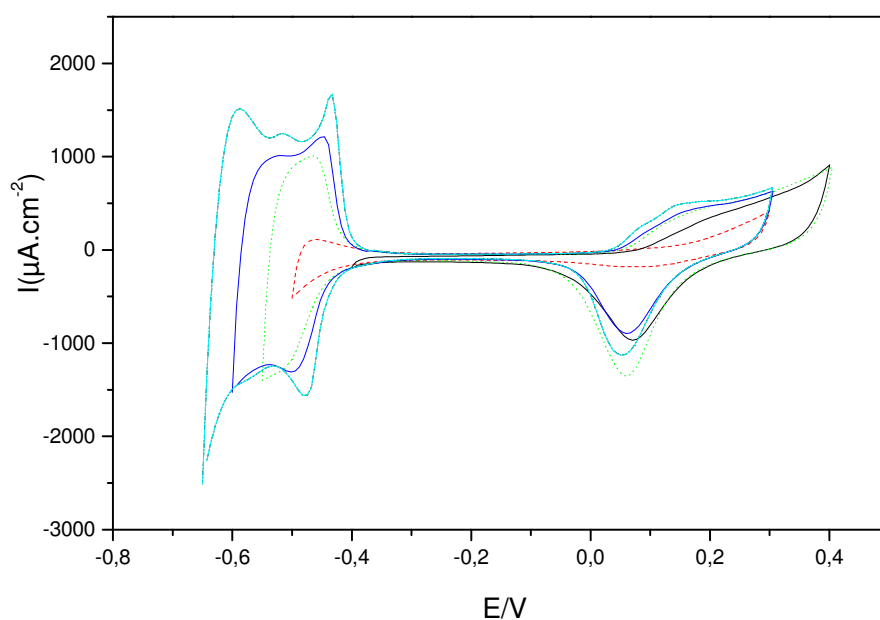


Figure 4.29. Voltammogrammes cycliques pour différents domaines de potentiel pour un film mince de palladium, d'épaisseur 400 nm électrodéposé électrochimiquement sur un quartz dans 0,1 M H_2SO_4 , $v=50$ mVs^{-1} .

4.2.1.2. Influence de la vitesse de balayage

La figure 4.30 et la figure 4.31 représentent l'évolution des voltampérogrammes cycliques et massiques d'un film mince de palladium en fonction de la vitesse 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 potentiels appliqués.

Ce phénomène pourrait être expliqué par la différence entre la vitesse des processus électrochimique et de recombinaison qui permettent la formation de proton ou d'hydrogène moléculaire. Le processus de recombinaison 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.

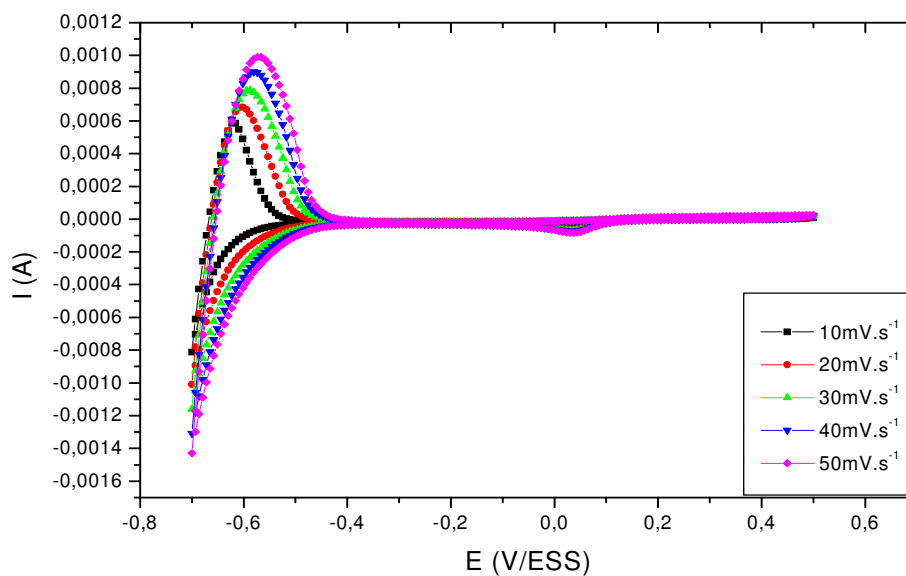


Figure 4.30. Voltammogrammes cycliques mesurés à différentes vitesses de balayage d'un film mince de palladium déposé électrochimiquement, d'épaisseur 375 nm dans 0,1 M H_2SO_4 .

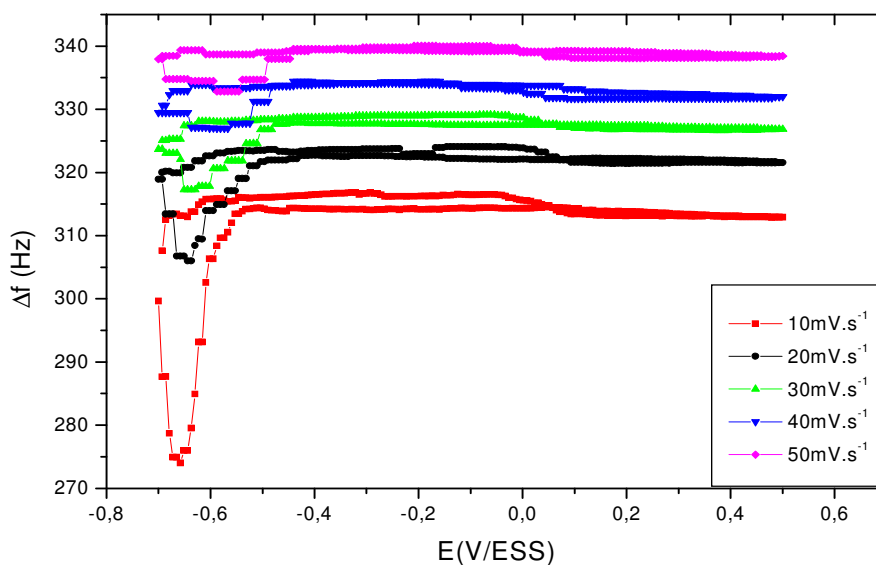


Figure 4.31. Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage d'un film mince de palladium déposé électrochimiquement, d'épaisseur 375 nm dans 0,1 M H_2SO_4 .

4.2.1.3. Etude des charges d'hydrogène adsorbé et absorbé dans le film de palladium

L'un des buts de cette étude est la détermination du taux maximal d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène à différents potentiels dans un film de palladium.

Les voltammogrammes permettent de trouver le taux H/Pd ($Q_{H/Pd}$) pour chaque potentiel par division du nombre de moles d'hydrogène réoxydées après chargement (la charge d'oxydation de l'hydrogène est calculée par intégration du courant donnant la charge correspondant à l'oxydation de l'hydrogène. Cette charge est reliée au nombre de moles d'hydrogène expulsé du film grâce à la loi de Faraday) par le nombre de moles de palladium électrodéposées. La figure 4.32 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène stockée dans une électrode de 220 nm d'épaisseur de Pd électrochimique en fonction du potentiel appliqué.

Pour des potentiels supérieurs à $-0,60V/ESS$, la phase α -PdH se forme. Elle correspond à un taux atomique maximal $(H/Pd)_\alpha=0,03$.

Entre $-0,60$ et $-0,62V/ESS$, les deux phases α -PdH et β -PdH coexistent. Ceci se traduit par une brusque augmentation du taux H/Pd.

Enfin, pour des potentiels inférieurs à $-0,62V/ESS$, le Pd est saturé en hydrogène et la phase β -PdH est formée. Le taux maximal $(H/Pd)_\beta$ est compris entre $0,60$ et $0,70$, selon l'épaisseur du film de Pd.

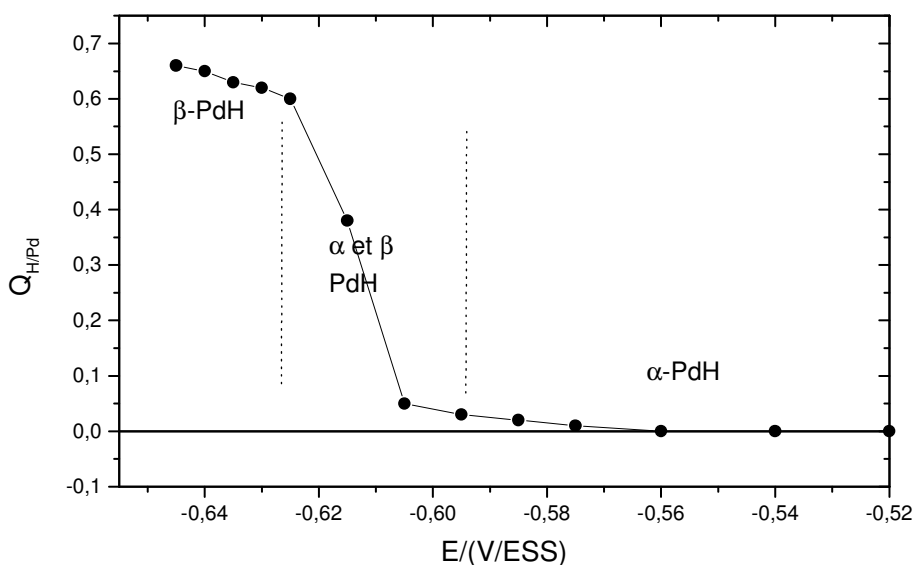


Figure 4.32. Taux du rapport atomique H/Pd en fonction du potentiel pour un film de 220 nm d'épaisseur de Pd électrodéposé.

L'évolution de ce taux, qui augmente quand l'épaisseur du film de Pd diminue, a déjà été observée par Czerwinski et al. [24] et est représentée Figure 4.33. Cela montre bien qu'il y a une phase plus riche en hydrogène dans une sous couche à la surface du palladium.

Dans le cas du palladium et d'autres métaux capable d'absorber l'hydrogène, plusieurs mécanismes d'entrée de l'hydrogène ont été suggérés [25-28]. 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. Des mécanismes plus compliqués, impliquant la formation d'hydrogène dissous dans les premières couches de palladium (hydrogène de sous-surface) sont également présent dans la même littérature.

Ceci démontre qu'il y a bien une accumulation d'hydrogène dans une sous couche de l'ordre de 1 μm à la surface du métal. Remarquons que cette hypothèse est prise en compte dans le modèle développé dans le chapitre 3 (paragraphe 3.2.2.3) qui décrit la pénétration de l'hydrogène dans le fer (cette hypothèse a déjà été exploitée pour le palladium [6, 29, 30]).

En effet, Czerwinski et al. [24, 31, 32] explique l'évolution de la quantité d'hydrogène insérable dans le film en fonction de l'épaisseur par l'intervention d'une sous-couche à la surface du palladium est plus riche en hydrogène dissout ayant des propriétés différentes de celles du reste de l'électrode.

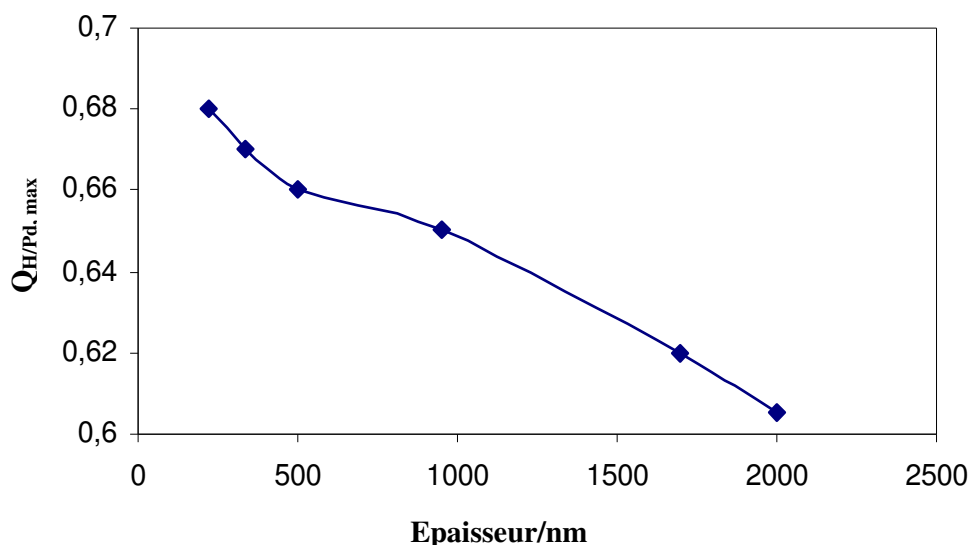


Figure 4.33. Evolution de la quantité d'hydrogène insérable dans le film de Pd en fonction de l'épaisseur.

4.2.1.4. Conclusion

La quantité d'hydrogène stockable dans un film de palladium électrochimique dépend de plusieurs paramètres : le potentiel appliqué, qui définit les régions d'existence des phases α et β -PdH et de l'épaisseur du film de palladium électrodéposé.

L'évolution de la quantité d'hydrogène insérable dans le film en fonction de l'épaisseur a été expliquée par un mécanisme basé sur la formation d'une sous-couche très mince plus riche en hydrogène que le reste de l'électrode. Pour les faibles épaisseurs de palladium, cette sous-couche contribuerait de façon significative à la quantité d'hydrogène présent dans le film. Cet effet décroît avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

4.2.2. Etude du système hydrogène /palladium par des techniques piezo-électriques

La microbalance à quartz permet de mesurer les changements de masse résultant de processus électrochimiques. Dans cette partie, cette technique sera utilisée pour déterminer la masse d'hydrogène insérée dans un film de palladium.

4.2.2.1. Evolution de la fréquence microbalance du système palladium/hydrogène

Une étude de la variation de la fréquence de résonance du quartz a été effectuée en polarisant l'électrode de travail (un film de palladium électrodéposé sur un quartz) à différents potentiels dans 0,1 M H₂SO₄.

La figure 4.34 représente le changement de la fréquence microbalance en réponse à des sauts de potentiels.

On polarise l'électrode de travail tout en mesurant la fréquence de résonance du quartz. Lorsque, la transitoire de la fréquence du quartz est terminée, on effectue un saut de potentiel de 10 mV en allant de la phase α vers la phase β , tout en suivant la fréquence au cours du temps dans la zone d'électroactivité du palladium.

Lorsque les sauts s'effectuent dans une région de formation de la phase α , la cinétique d'insertion de l'hydrogène est très rapide : le chargement, suivie par le changement de fréquence du quartz jusqu'à stabilisation, est complet en quelques secondes dans toute la gamme d'épaisseur de dépôt étudiée (de 110 à 400 nm).

En revanche, quand les sauts se réalisent dans la phase de transition entre les phases α et β -PdH, la cinétique est considérablement ralentie : la stabilisation de la fréquence prend plusieurs dizaines de minutes, ce que l'on peut observer sur la figure 4.34 pour un dépôt de 343 nm d'épaisseur. Enfin, lorsque les sauts s'effectuent dans la région de formation de la phase β -PdH, la cinétique de chargement redevient très rapide : par exemple, il suffit de quelques minutes pour obtenir une fréquence stable quand le potentiel est chargé de -0,6 à -0,61 V/ESS.

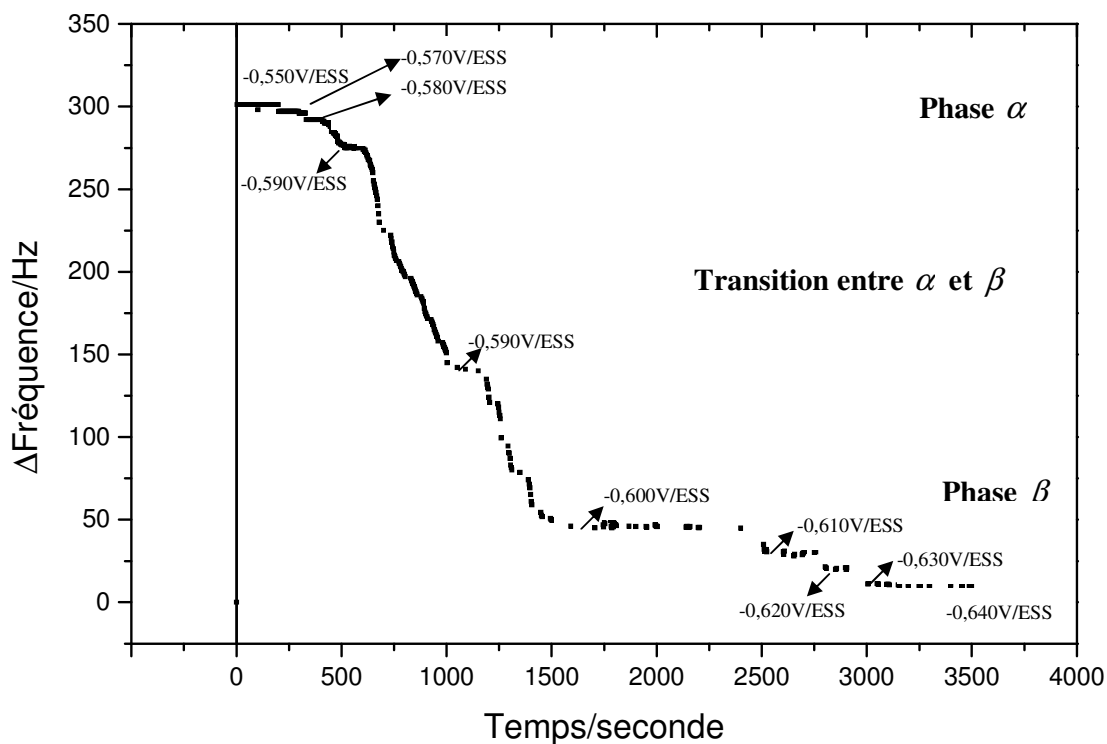


Figure 4.34. Evolution de la fréquence microbalance en réponse à des sauts de potentiels, d'amplitude indiquée sur le graphe, compris entre -0,4 V/ESS et -0,64 V/ESS pour un dépôt de 343 nm dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

La figure 4.35 représente la variation de fréquence pour un saut de potentiel de $-0,550 \text{ V/ESS}$ à $-0,640 \text{ V/ESS}$ pour différentes épaisseurs de films de Pd dans H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$. 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 comprise entre 100 nm et $2 \mu\text{m}$).

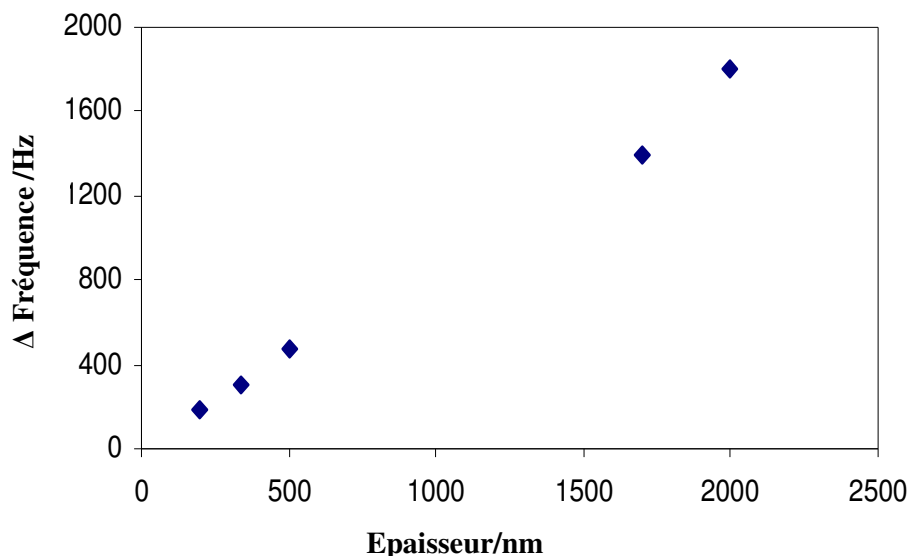


Figure 4.35. Variation de fréquence pour un saut de potentiel de -0,550 V/ESS à -0,640 V/ESS pour différentes épaisseurs de films de Pd dans H₂SO₄ 0,1 M.

4.2.2.2. Fonction de transfert électrogravimétrique, $\Delta m/\Delta E$

L'enregistrement de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\Delta m/\Delta E$ et l'impédance électrochimique, $\Delta E/\Delta I$, se fait simultanément. Le but de cette étude est de confirmer les résultats déjà obtenus par P. P. Grand [6, 29, 30] concernant le dysfonctionnement de la microbalance dans la phase β .

4.2.2.2.1. Evolution de la fréquence et du courant

Avant de faire les mesures électrogravimétriques, nous enregistrerons l'évolution de la fréquence de microbalance et du courant simultanément. Tout d'abord, on décharge le palladium de tout l'hydrogène qui se trouve stocké dans le métal. Pour cela, on impose un potentiel de -0,1 V/ESS et on enregistre l'évolution de la fréquence et du courant en fonction de temps (Figures 4.36 et 4.37). Quand la fréquence est assez stable, on effectue un saut de potentiel dans la zone où l'insertion d'hydrogène dans le métal intervient ($E = -0,6$ V/ESS) et on fait les mesures électrogravimétriques.

Les figures 4.36 et 4.37 montrent l'évolution de la fréquence de résonance et du courant en réponse à un saut de potentiel de -0,1 V/ESS à -0,6 V/ESS, pendant une mesure électrogravimétrique repérable par les perturbations sinusoïdales de la fréquence et du courant

s'imposées aux transitoires de fréquence et du courant (très rapide) relatifs au chargement d'hydrogène.

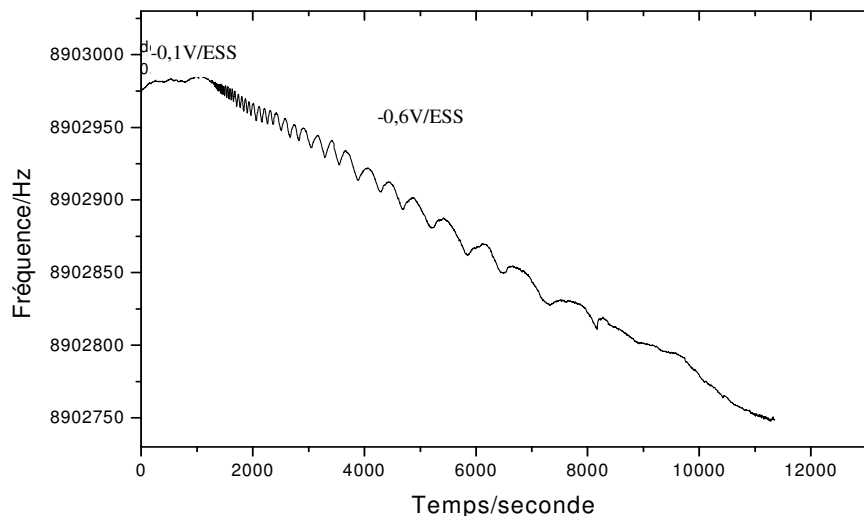


Figure 4.36. Evolution de la fréquence microbalance en réponse à un saut de potentiel de 0,1 V/ESS à -0.6 V/ESS pour un dépôt de 170 nm dans 0.1M H₂SO₄.

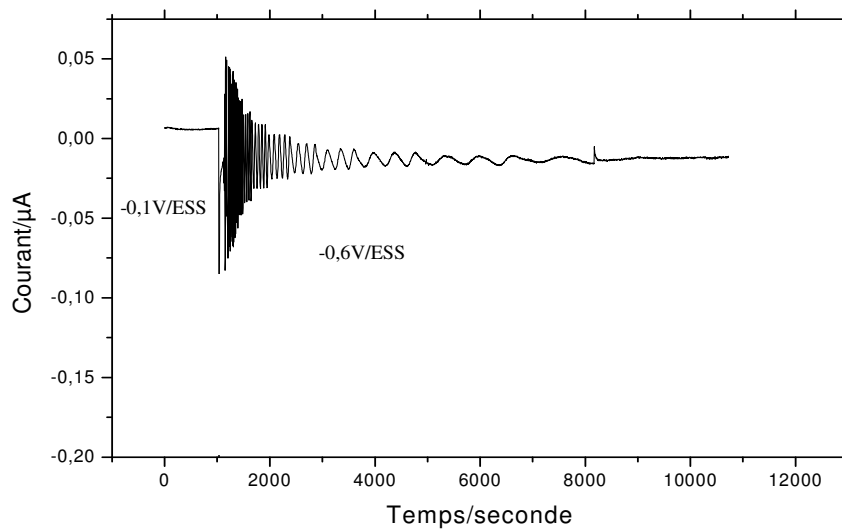


Figure 4.37. Evolution de la fréquence microbalance et du courant en réponse à saut de potentiel de 0,1V/ESS à -0.6 V/ESS pour un dépôt de 170 nm dans 0.1 M H₂SO₄.

4.2.2.2. Mesures de fonction de transfert électrogravimétrique $\Delta m / \Delta E$

Les mesures de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E$ et de l'impédance électrochimique, $\Delta E / \Delta I$, s'effectuent simultanément. Les dépôts d'épaisseur supérieure à

3 μm sur le quartz n'ont 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 certainement des contraintes internes provoquées par l'insertion de l'hydrogène.

Dans la gamme de potentiel étudiée, une seule boucle est observée pour la fonction de transfert électrogravimétrique, $\Delta m / \Delta E$ obtenue dans le plan complexe (figure 4.38). Elle est attribuable à l'insertion de l'hydrogène dans le film de palladium. Ces mesures sont en accord avec les résultats de la littérature [6, 23].

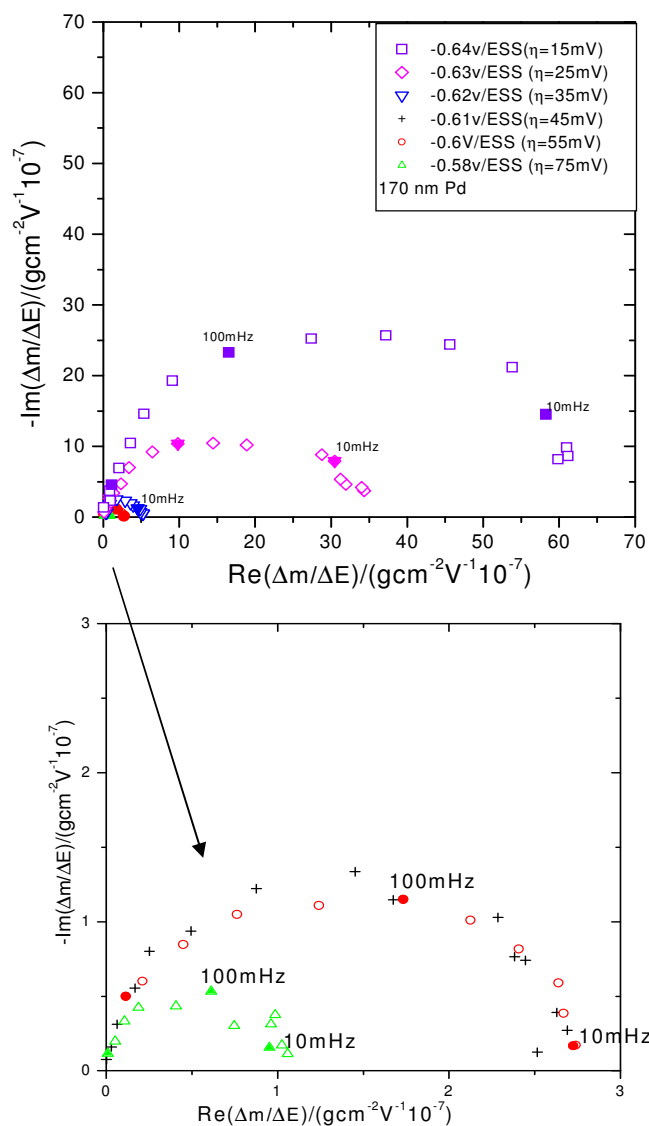


Figure 4.38. Fonctions de transfert électrogravimétrique obtenues à différents potentiels pour un dépôt de 170 nm d'épaisseur dans H_2SO_4 0,1 M.

La figure 4.39 représente la fonction de transfert $\Delta m/\Delta q(\omega)$ obtenue à partir de deux grandeurs mesurées $Z(\omega)$ et $(\Delta m/\Delta E(\omega))$:

$$(\Delta m/\Delta q(\omega)) = (\Delta m/\Delta E) (\Delta E/\Delta I) j \omega = j \omega Z(\omega) (\Delta m/\Delta E(\omega)) \quad [4.51]$$

La fonction de transfert $\Delta m/\Delta q(\omega)$ est indépendante de la fréquence, pour tous les potentiels appliqués pour un film de 170 nm. Dans la phase α -PdH, la masse du matériau inséré par unité de charge est $\Delta m/\Delta q \cong 1 \text{gC}^{-1}$, ce qui montre que l'espèce absorbée est bien l'hydrogène atomique. Ce résultat valide le fonctionnement de la microbalance dans la zone de formation de la phase α -PdH. En revanche, pour des potentiels plus cathodiques, la valeur de $\Delta m/\Delta q$ devient supérieure à 1. Ce résultat indique probablement un dysfonctionnement de la microbalance, qui ne semble pas mesurer correctement la masse dans la phase β -PdH. Les auteurs attribuent la surestimation de la masse d'hydrogène inséré par un effet des contraintes exercées sur le réseau du palladium pendant le processus d'absorption de l'hydrogène [6, 29, 30]. Ces contraintes changeraient la réponse de la microbalance. Cet effet pourrait expliquer la divergence des résultats de la littérature par différentes valeurs de contrainte du réseau cristallin due aux méthodes de préparation des films électrodéposés.

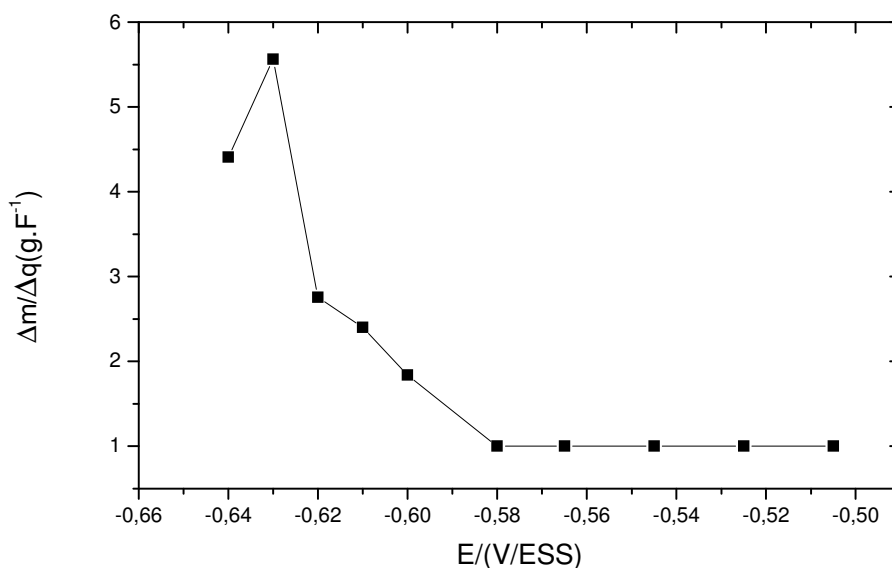


Figure 4.39. Variation de la masse du matériau inséré par unité de charge en fonction du potentiel pour un film de 170 nm d'épaisseur dans H_2SO_4 0,1 M.

4.2.2.3. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la microbalance mesure convenablement la masse de l'hydrogène atomique dans la phase α -PdH mais ne fonctionne pas correctement dans la phase β -PdH.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce dysfonctionnement, soit un effet de contrainte exercée sur le réseau du palladium pendant le processus de formation de la phase β , soit l'établissement d'un gradient de concentration au sein du métal provoqué par le piégeage de l'hydrogène dans des sites proches de la surface qui enrichit une mince couche sous la surface.

4.2.3. Admittance électroacoustique

Les phénomènes d'insertion et de désorption de l'hydrogène peuvent être étudiés à l'aide de l'admittance électroacoustique. Les principes généraux de cette technique sont décrits dans le chapitre 2 (paragraphe 2.1.2.4). Les variations de la fréquence de résonance série et de la résistance motielle ou dynamique du quartz recouvert d'un film de palladium seront étudiées dans différentes conditions.

Les mesures d'impédance électroacoustique vont s'effectuer sur des dépôts de palladium déposés sous vide (sputtering) sur l'électrode d'or de quartz de 9 MHz, dans 0,1 M H₂SO₄. Pour éviter toute perte de masse du dépôt et de variation de fréquence le quartz est séché sous un jet d'azote.

4.2.3.1. Evolution de la fréquence série et de la résistance motielle en fonction du potentiel appliqué

Les figures 4.40 montre la variation de la fréquence série en fonction du potentiel appliqué pour différentes épaisseurs du film de Pd sous vide (après avoir attendu l'état stationnaire).

La fréquence série est pratiquement constante dans la phase α . Après le potentiel de transition entre la phase α et β PdH à -0,65V/ESS qui semble correspondre à un potentiel un peu plus cathodique que pour un dépôt électrochimique, la variation de fréquence augmente sensiblement avec l'épaisseur du film de palladium. La figure 4.41 montre la variation de la résistance dynamique en fonction du potentiel appliqué pour différentes épaisseurs du film de

Pd sous vide. La valeur de la résistance est constante et très faible pour la phase α . Après le potentiel de transition entre la phase α et β -PdH qui démarre à $-0,65\text{V/ESS}$, la résistance commence à augmenter avec le potentiel cathodique pour se stabiliser pour des potentiels très cathodiques, où il n'y a que la phase β -PdH. Cette résistance dynamique augmente fortement avec l'épaisseur du film de Pd.

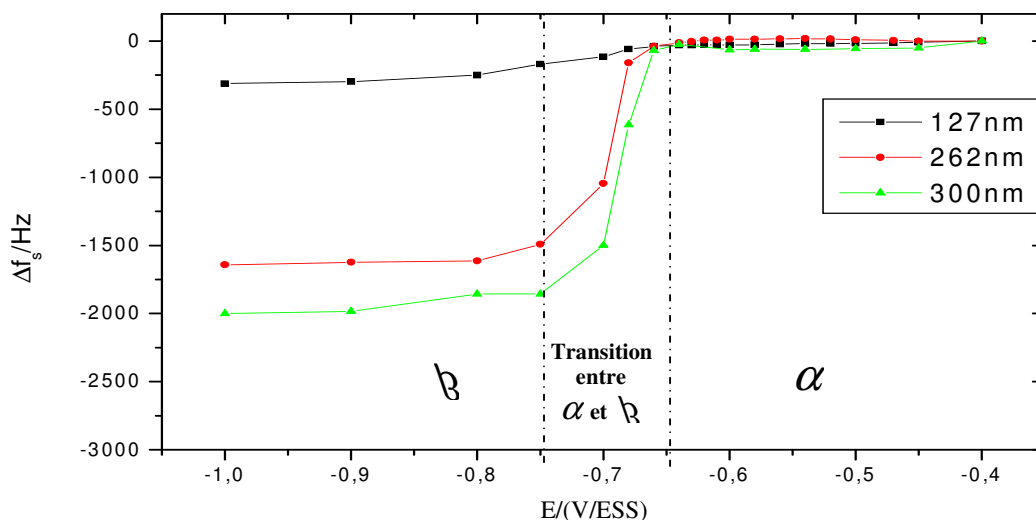


Figure 4.40. Comparaison de l'évolution de la fréquence série en fonction du potentiel appliqué pour différents dépôts sous vide de Pd dans $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

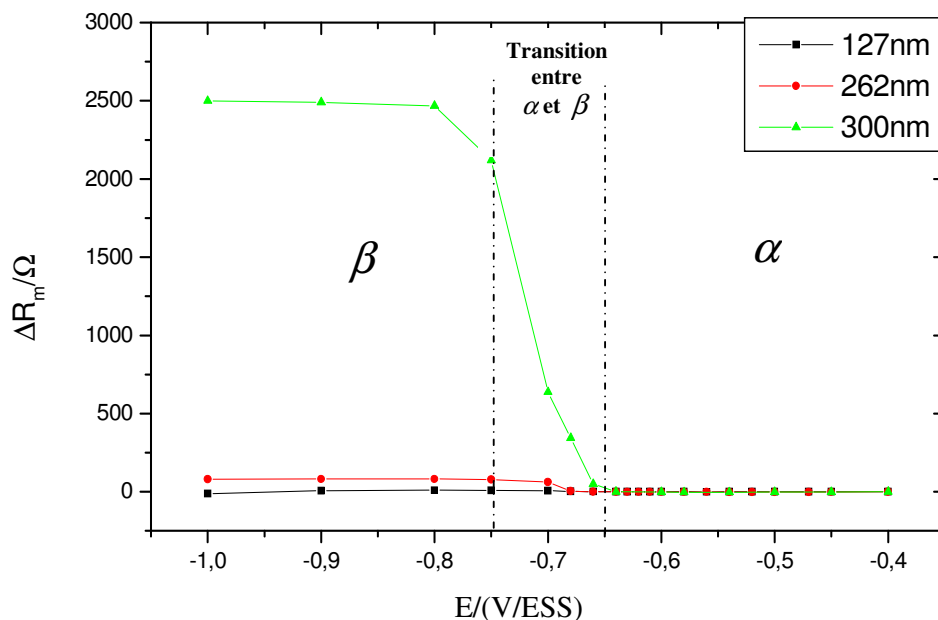


Figure 4.41. Comparaison de l'évolution de la résistance dynamique en fonction du potentiel appliqué pour différents dépôts sous vide de Pd dans $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

On constate que les courbes représentant les variations de la fréquence série et la résistance motionnelle ont la même allure que les contraintes mesurées lors du passage des phases α , $\alpha+\beta$ et β [33]. Les contraintes internes en phase β -PdH sont donc très importantes et sont probablement dues à la dilatation du réseau de palladium qui peut atteindre 10% quand l'hydrogène est inséré.

4.2.3.2. Evolution de la fréquence série et de la résistance motionnelle en fonction de l'épaisseur

La figure 4.42 montre la variation de la fréquence série, f_s , en fonction de l'épaisseur du film de palladium déposé sous vide pour différents potentiels appliqués. La fréquence série diminue linéairement avec l'épaisseur du film de palladium, pour des épaisseurs comprise entre 120 et 300nm. Ceci est en accord avec la Figure 4.35. Plus le potentiel est cathodique plus la variation de la fréquence série augmente ce qui montre l'augmentation de la quantité d'hydrogène inséré dans le film.

La Figure 4.43 représente la variation de R_m en fonction de l'épaisseur (ΔR_m est la variation de R_m mesuré à n'importe qu'elle potentiel- R_m mesuré au premier potentiel), on constate que la valeur de la résistance motionnelle mesurée dans la solution acide augmente en fonction de l'épaisseur pour des films d'épaisseur croissante de 120 à 300 nm. On remarque que le changement en phase β conduit à une augmentation importante de R_m surtout pour des films plus épais. Cette augmentation de la résistance dynamique est due à la présence de contraintes internes liées à l'accroissement de l'épaisseur du film et aux défauts cristallins dans la structure du dépôt, responsables d'une dissipation de l'énergie du mode de cisaillement d'épaisseur liée à l'hydrogène présent dans le métal.

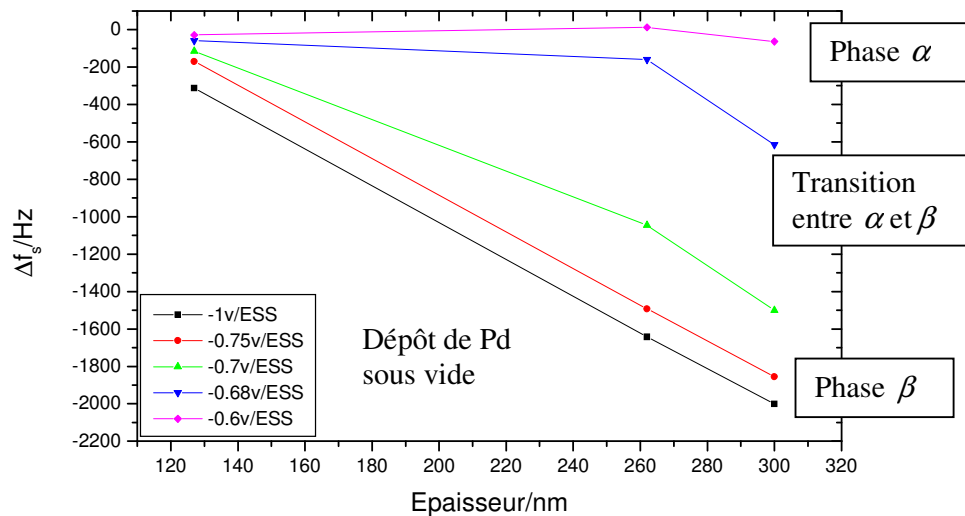


Figure 4.42. Variation de la fréquence série mesurée dans 0,1 M H_2SO_4 en fonction de l'épaisseur de film de Pd, pour différents potentiel.

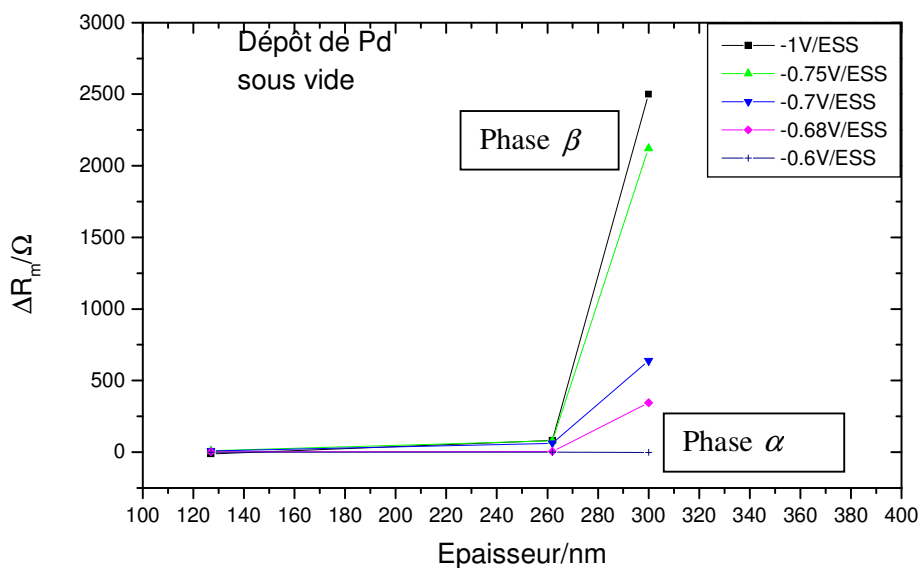


Figure 4.43 .Variation de la résistance dynamique mesurée dans 0,1 M H_2SO_4 pour différentes épaisseurs de film de Pd.

4.2.3.3. Evolution de la fréquence série et de la résistance motionnelle au cours du chargement en hydrogène

La figure 4.44 montre l'évolution de f_s en fonction du temps pour un saut de potentiel compris entre -0,4 V/ESS et -0,67 V/ESS. Cette variation est très semblable à la figure 4.34 obtenue avec la microbalance sur du palladium électrodéposé.

Ce saut correspond à la transition entre les phases α et β -PdH et traduit une insertion importante d'hydrogène dans le film. La diminution de la fréquence série correspond à l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbé dans le film de Pd. La stabilisation en fréquence correspondant à la fin de l'insertion de l'hydrogène à ce potentiel est atteinte au bout de 30mn pour un dépôt de 274nm.

La figure 4.45 montre l'évolution de la résistance motionnelle en fonction du temps pour un saut de potentiel de -0.1 V/ESS à -0,58 V/ESS (phase α), la résistance varie très peu (valeur comprise entre 327,2 et 328,2 Ω) dans toute la gamme de potentiel comprenant la zone anodique et la zone de la formation de la phase α . Aucune ou une très faible contrainte liée à l'insertion de l'hydrogène atomique dans le film n'est donc visible par cette technique dans cette région.

Par contre, pour un saut de potentiel de -0,4 à -0,67 V/ESS au pied de la transition entre la phase α et β -PdH pour les dépôts de Pd sous vide, la valeur de R_m est très affectée. R_m croit au cours du temps jusqu'à une valeur maximum, puis la valeur de R_m décroît jusqu'à retrouver une valeur proche de celle obtenue dans la phase α -PdH (figure 4.46). Il semble que R_m correspond au processus de formation de l'hydrure dans la phase β -PdH dans un premier temps due à une « bouffée » d'hydrogène qui entre dans le film, puis cette hydrogène s'homogénéise dans le film qui revient à la phase α presque partout et R_m diminue.

Cette évolution de la contrainte sous polarisation a déjà été observée par P.P. Grand [6] pour des films de palladium électrodéposés et par Pyun et al. à l'aide d'une technique de réflexion laser [34]. Dans le domaine de transition entre les phases α et β -PdH, l'insertion de l'hydrogène dans le film génère donc une contrainte transitoire au sein du métal qui peut se relaxer lorsque le système redevient homogène.

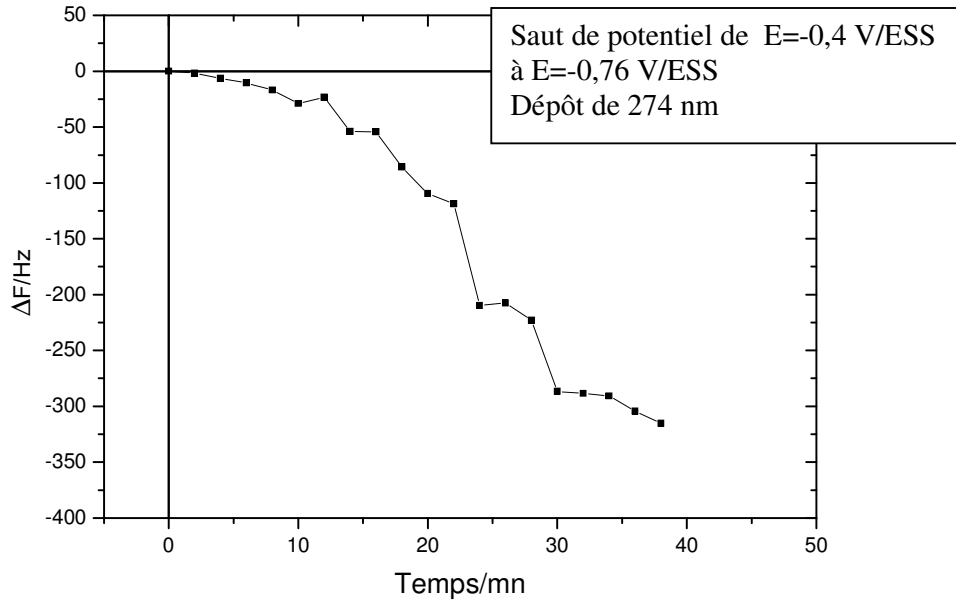


Figure 4.44. Evolution de la fréquence série en fonction du temps pour un saut de potentiel de -0,4 V/ESS à -0,67 V/ESS pour un film de 274 nm dans H₂SO₄ 0,1 M.

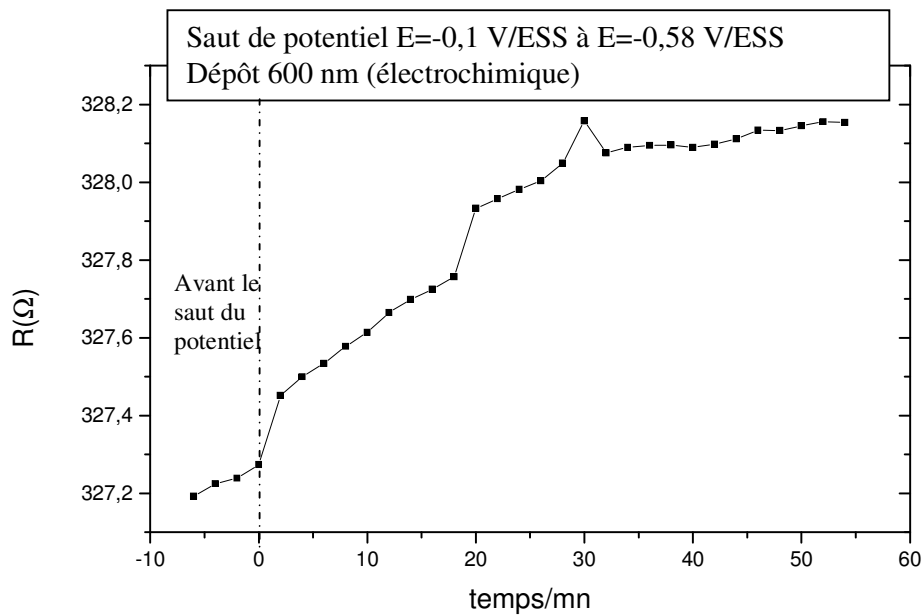


Figure 4.45. Evolution de R_m en fonction du temps pour un saut de potentiel de -0,1 V/ESS à -0,58 V/ESS pour un film de Pd (électrochimique) de 600 nm dans H₂SO₄ 0,1 M.

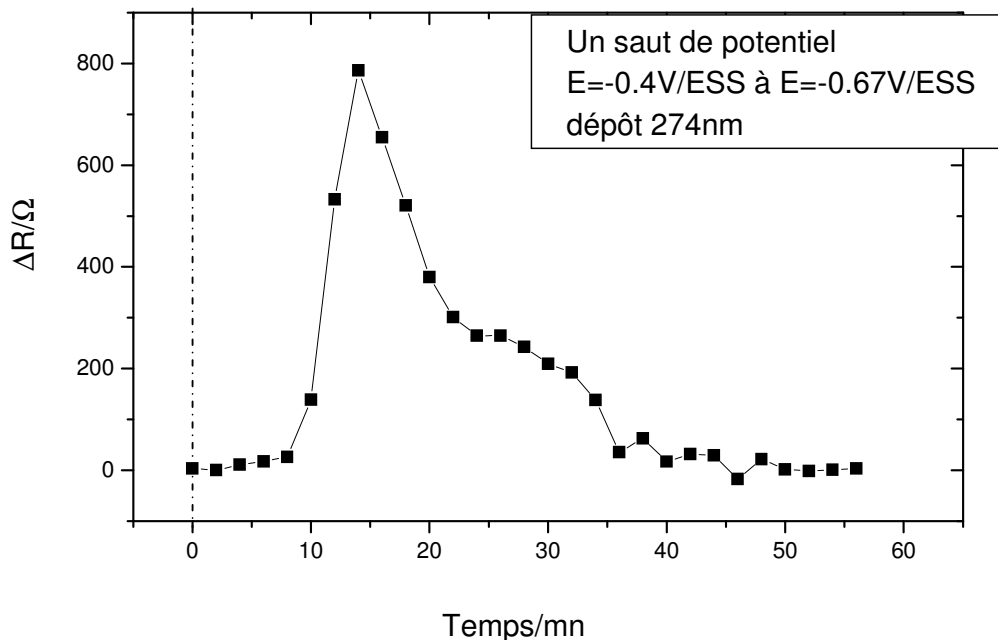


Figure 4.46. Evolution de R_m en fonction du temps pour un saut de potentiel de $-0,4V/ESS$ à $-0,67V/ESS$ pour un film de Pd de 274nm dans H_2SO_4 0,1M.

4.2.3.4. Conclusion

Les techniques électroacoustiques ont permis de mettre en évidence un effet de contrainte dû à l'insertion de l'hydrogène dans le domaine de transition de phase. Ce comportement, déjà observé dans la littérature [6, 34] par différentes techniques pourrait traduire une relaxation des contraintes générées par le stockage d'hydrogène dans le film de Pd.

Le nombre d'expériences a dû être limité pour le palladium déposé sous vide à cause du décollement fréquent du film sous polarisation.

En ce qui concerne les expériences effectuées sur les dépôts de fer, nous avons rencontré des problèmes d'instabilité du système à cause du dégagement gazeux à la surface de l'électrode.

4.2.4. Conclusion générale

La quantité d'hydrogène stockable dans un film de palladium dépend de plusieurs paramètres : le potentiel appliqué, qui définit les régions d'existence des phases α et β -PdH, et de l'épaisseur du film de palladium (électrodéposé ou sous vide)

Les techniques électroacoustiques ont permis de mettre en évidence un effet de contrainte dû à l'insertion de l'hydrogène dans le domaine de transition de phase. Si la polarisation correspond à la transition $\alpha \rightarrow \beta$, cette contrainte peut se relaxer si le système revient dans la phase α -PdH. Cependant elle reste très élevée quand on polarise à un potentiel où la phase β -PdH est stable. Un dysfonctionnement de la microbalance, considérée comme un capteur de masse, a été détecté, il est attribué à un effet de contrainte exercée sur le réseau du palladium pendant le processus de formation de la phase β , ou par l'établissement d'un gradient de concentration au sein du métal provoqué par le piégeage de l'hydrogène dans des sites proches de la surface. Enfin, nous avons mis en évidence un accroissement important de la quantité d'hydrogène stocké dans le film de Pd quand l'épaisseur augmente.

REFERENCES

- [1] M. A.V. DEVANATHAN and L. STACHURSKI, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619, 1964.
- [2] J.O'M. BOCKRIS and S. U. M. KHAN, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York 833, 1933.
- [3] T. ZAKROCZYMSKI and J. FLIS, *Electrochim. Acta*, **41**, 1245, 1996.
- [4] C. MONTELLA, *J. ELECTROANALYT. Chem.*, **480**, 150, 2000.
- [5] P. BRUZZONI, R. M. CARRANZA, J. R. COLLET, LACOSTE, E.A. Crespo, *Electrochim. Acta*, **44**, 2693, 1999.
- [6] P. P. GRAND, «Etude des processus impliquant l'hydrogène sur des films minces de palladium en milieu acide», thèse de Sherbrooke et de Paris VI et, 2001.
- [7] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *J. Electroanal. Chem.*, 532, 121, 2002.
- [8] C. GABRIELLI, G. MAURIN, L. MIRKOVA, H. PERROT and B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 590, 1, 2006.
- [9] C. GABRIELLI, G. MAURIN, L. MIRKOVA, H. PERROT and B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.*, 590, 15, 2006.
- [10] J. O'M. BOCKRIS. Congrès Unieux, Firminy, France, 286, 1973.
- [11] C. LIM et S. I. PYUN, *Electrochim. Acta*. **39**, 363, 1994.
- [12] M. H. ABD ELHAMID, B. G. ATEYA and H. W. PICKERING, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L58, 1997.
- [13] N. CALISKAN and S. BILGIC, *Appl. Surf. Sci.*, **153**, 128, 2000.
- [14] M. SMIALOWSKI, « Hydrogen in steel », Pergamo, Oxford, 1962.
- [15] D. TROMANS and J.C. SILVA, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 458, 1996.
- [16] C. CLERC and R. ALKIRE, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 25, 1991.
- [17] B. SATHIANANDHAN, K. BALAKRISHNAN and N. SUBRAMANYAN, *Br. Corrosion J.*, **5**, 271, 1970.
- [18] R. ALKIRE and A. CANGELLARI, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2441, 1988.
- [19] D.L. DULL and K. NOBE, *Corrosion - NACE*, **35**, No12, 535, 1979.
- [20] N. SUBRAMANYAN, K. BALAKRISHNAN and B. SATHIANAN, *Proc. Third European Symposium on Corrosion Inhibitors*, **5**, 591, 1970.
- [21] M.A.V. DEVANATHAN and L. STACHURSKI, *Proc Roy. Soc.*, **A270**, 90, 1962.
- [22] S. WACH, *Br. Corr. J.*, **6**, 114, 1971.

- [23] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *Electrochim. Acta.* **47**, 2199, 2002.
- [24] A. CZERWINSKI, I. KIERSZTYN, M. GRDEN, et J.CZAPLA. *J. Electroanal. Chem.* **471**, 190, 1999.
- [25] B. E. CONWAY et G. JERKIEWICZ. *J. Electroanal. Chem.* **357**, 47, 1993.
- [26] M. W. BREITER. *J. Electroanal. Chem.* **109**, 253, 1979.
- [27] H. YOSHITAKE, G. MUTO, et K. OTA. *J. Electroanal. Chem.* **401**, 81, 1996.
- [28] R.V. BUCUR. *Z. Phys. Chem. N; F.* **143**, 217, 1985.
- [29] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1925, 2004.
- [30] C. GABRIELLI, P. P. GRAND, A. LASIA, H. PERROT, *J. Electrochem. Soc.*, **51**, 943, 2004.
- [31] M. GRDEN, J. KOTOWSKI, et A. CZERWINSKI. *J. Solid State Electrochem.* **3**, 348, 1999.
- [32] M.GRDEN, J. KOTOWSKI, *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 273, 2000.
- [33] T. P. LEERVAD PEDERSEN, C. LIESCH, C. SALINGA, H. WEIS, M. WUTTIG. *Thin Solid Films*, **458**, 299, 2004.
- [34] J. N. HAN, S. I. PYUN, et D. J. KIM. *Electrochim. Acta.* **44**, 1797, 1999.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a permis d'étudier le système hydrogène/métal sous polarisation cathodique en associant plusieurs techniques électrochimiques. Le but était d'obtenir une meilleure compréhension des processus ayant lieu à la surface et à l'intérieur du métal, notamment d'étudier la relaxation de l'hydrogène adsorbé, la diffusion de l'hydrogène dans une membrane métallique, et aussi d'étudier le rôle de la contrainte provoquée par l'insertion de l'hydrogène dans le palladium. Une attention particulière a été portée à l'influence de l'épaisseur de film métallique.

Dans un premier temps, nous avons étudié les phénomènes qui se déroulent à la surface d'un métal polarisé cathodiquement: trois métaux ont été utilisés : le platine, le fer et le palladium, dont les capacités d'absorption de l'hydrogène sont très différentes. Dans une première partie, nous avons démontré que la relaxation des atomes d'hydrogène H_{ads} adsorbés sur la surface pouvait être détectée indirectement en additionnant du ferricyanure dans la solution de NaOH et en mesurant l'impédance électrochimique à divers potentiels. La réduction du ferricyanure entraîne l'apparition sur la partie basses fréquences des diagrammes d'impédance de nouvelles boucles, manifestement en relation avec la relaxation des H_{ads} . Pour vérifier que dans le cas d'un dégagement gazeux modéré, les bulles d'hydrogène ne perturbaient pas les mesures d'impédance, nous avons procédé à une comparaison entre les résultats obtenus en utilisant soit une électrode à disque tournant soit une cellule électrolytique à jet immergé. Nous avons mis en évidence que ces deux dispositifs sont équivalents dans un large domaine expérimental. Ceci indique que l'orientation de l'électrode tournante vers le bas n'est pas un inconvénient dans le cas d'un dégagement gazeux modéré. Les diagrammes d'impédance sont similaires sur le fer et le platine, alors que sur le palladium, une légère dispersion de l'impédance électrochimique et l'absence de boucle en basse fréquence pourraient être attribuée à la très forte absorption de l'hydrogène dans ce métal.

Un modèle du mécanisme réactionnel de formation d'hydrogène en compétition avec la réduction du ferricyanure a été présenté d'où l'on a déduit l'expression mathématique de l'impédance électrochimique du processus global. Ce modèle rend parfaitement compte des boucles basse fréquence observées expérimentalement pour tous les métaux étudiés. Comme la réaction de réduction du ferricyanure a lieu sur des sites actifs non occupés par l'hydrogène

adsorbé, elle permet de révéler indirectement la relaxation des H_{ads} , qui est habituellement très difficile à observer, notamment sur le fer.

Dans une deuxième partie, on a étudié l'interaction entre l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène dans des couches minces du fer de diverses épaisseurs. Bien que les diagrammes d'impédance traduisent essentiellement des phénomènes de surface, nous avons mis en évidence que ceux-ci dépendent de l'épaisseur des couches de fer, en particulier, la résistance de transfert R_t croît avec l'épaisseur. Ce comportement peut être attribué à une interaction entre les H_{ads} et l'hydrogène qui est absorbé dans la sous-couche proche de la surface. Un modèle a été élaboré pour rendre compte de nos résultats. On a supposé l'existence d'une compétition entre absorption indirecte via les H_{ads} et pénétration directe des protons dans la sous-couche.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié les processus qui se déroulent dans le volume du métal en utilisant soit des membranes métalliques traversées de part en part par un flux de perméation (dispositif de Devanathan) soit des couches minces déposées sur un substrat imperméable à l'hydrogène. Dans le système à perméation, on a procédé à des mesures de fonction de transfert entre les deux faces de la membrane de fer ou de palladium. Les résultats ont été interprétés sur la base d'un modèle de la fonction de transfert. En particulier, on met en évidence quel phénomène de pénétration de l'hydrogène influe sur la cinétique réactionnelle de sa formation et de son dégagement en surface.

Dans le cas particulier du fer, pour illustrer l'intérêt de notre démarche, nous avons étudié l'influence d'un additif organique, le benzotriazole. D'après les mesures d'impédance effectuées sur la face d'entrée de la membrane de fer, ce composé organique inhibe légèrement les réactions de formation d'hydrogène. Dans le même temps, il ralentit la vitesse de pénétration de l'hydrogène dans le métal. En se basant sur le modèle de la fonction de transfert développé antérieurement, on a pu proposer une interprétation selon laquelle le benzotriazole, en inhibant préférentiellement la réaction de Volmer, réduit le taux de recouvrement par les H_{ads} , ce qui ralentit à la fois la vitesse de dégagement et la vitesse de pénétration de l'hydrogène.

Pour évaluer la quantité d'hydrogène inséré dans un film mince métallique, nous avons exploré la possibilité d'utiliser les techniques piézo-électriques en milieu électrochimique, soit par mesures électrogravimétriques soit par mesures d'admittance

électroacoustique, en complément des mesures voltamétriques. Le dégagement gazeux a rendu ces mesures difficiles sur le fer, les principaux résultats sont donc relatifs au palladium. Ces travaux ont permis de mettre en évidence une forte corrélation entre les mesures et la structure du palladium. Ainsi, la quantité supplémentaire d'hydrogène absorbé dépend faiblement du potentiel dans la phase α pure (sous faible polarisation cathodique) ou dans la phase hydrogénée β pure (forte polarisation), alors qu'elle dépend très fortement du potentiel dans un domaine intermédiaire où cohabitent les deux phases. Cette hétérogénéité pourrait être responsable de la variation de la capacité de stockage en fonction de l'épaisseur du film. Les techniques d'impédance électroacoustique ont permis d'apporter des informations complémentaires. En particulier, à partir de l'évaluation de la résistance dynamique, on met en évidence la présence de fortes contraintes internes dans la phase β , en relation avec la dilatation de la maille cristalline. Ces contraintes dans la couche de palladium déposée sur or sont susceptibles de provoquer un dysfonctionnement de la microbalance à quartz. L'évolution de la quantité d'hydrogène stocké dans le film de palladium en fonction de l'épaisseur peut être expliquée par un mécanisme basé sur la formation d'une sous-couche très mince plus riche en hydrogène que le reste de l'électrode.

Ce travail a permis de prouver l'intérêt d'utiliser conjointement plusieurs méthodes électrochimiques pour étudier le couplage entre - phénomènes de surface impliqués dans la formation de l'hydrogène, - processus de pénétration dans le métal, et - phénomènes de diffusion et changement de phase en volume. Nous pensons qu'il serait très profitable de poursuivre et améliorer cette démarche en étendant le domaine expérimental, par exemple en examinant l'effet de la température ou de la composition de l'électrolyte ou l'effet de promoteurs ou inhibiteurs de perméation. Un effort devra être fait pour tenir compte dans la modélisation du caractère hétérogène des matériaux résultant de la formation de phases hydrogénées. Les métaux qui ont été choisis ici peuvent être considérés comme des cas-écoles qui ont permis de développer la méthodologie. Mais il serait utile d'appliquer celle-ci à des matériaux modernes susceptibles d'être utilisés comme réservoir de stockage de l'hydrogène comme par exemple les alliages complexes dérivés du LaNi_5 . L'étude électrochimique devrait apporter au niveau du laboratoire des informations essentielles sur leurs performances.

ANNEXE A

ANNEXE A

1. Dépôts de films métalliques

Nous avons deux types de procédure pour déposer du palladium et du fer sur une électrode en or massif ou sur l'électrode d'un quartz, soit électrochimiquement soit sous vide.

1.1. Dépôt électrochimique

1.1.1. Film de palladium

Pour réaliser les dépôts de Pd sur une électrode en or ou sur un quartz, une densité de courant de réduction j (entre 1 et 2 mAcm⁻²) constante est imposée, comme décrit par Szpak et al. [1], dans une solution de 0,1M PdCl₂ +0,3 M LiCl.

Chaque électrodéposition dans la solution de PdCl₄⁻² est précédée d'un bullage d'azote de plusieurs minutes 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 le transport de PdCl₄⁻² vers l'électrode. L'aspect à l'œil nu des dépôts résultants est blanc brillant (plutôt gris pour les dépôts de plusieurs micromètres) et ils recouvrent totalement le substrat d'or. Après dépôt, l'électrode est rincée abondamment à l'eau distillée puis trempée dans la solution d'étude avant d'être plongée dans la cellule électrochimique. L'électrode polycristalline recouverte de palladium est ensuite activée par balayage de potentiel dans la zone d'oxydation du palladium, ce qui permet d'éliminer les contraintes induites par l'électrodéposition et de débarrasser la surface d'éventuelles impuretés.

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

$$n_{Pd} = \frac{Q_{Pd}}{2F} = \frac{I_f t}{2F}$$

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

n_{Pd} est le nombre de moles correspondant à la charge Q_{Pd} d'électrodéposition tenant compte de la valence 2 de la réaction d'électrodéposition.

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

$$l = (n_{Pd} V_m) / A$$

où A représente la surface de l'électrode (en cm^2) et $V_m=8.85\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ est le volume molaire du Pd.

La technique utilisée pour réaliser un dépôt de Pd sur une feuille de fer dans le cas de la perméation est la suivante :

Après avoir préparé les membranes de fer suivant le procédé décrit dans le paragraphe 2. 2. 2, on mélange 15g/L de PdCl_2 avec 150ml/L de $\text{NH}_3(28\%)$ puis on agite jusqu'à l'obtention d'une solution de couleur jaune. Après, cette solution est filtré tout en ajoutant 15g/L de NH_4Cl , 0.1g/L de Maleic anhydride et de l'eau distillée.

Conditions de l'électrodéposition :

- Durée de l'électrodéposition : 10-12min.
- Densité du courant cathodique : $5\text{mA}/\text{cm}^2$.
- Contre électrode en Pt.

1.1.2. Film de Fe

Le dépôt est réalisé en milieu acide à partir d'une solution contenant 240g/L de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ + 30g/L de $\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + 22,5g/L NH_4Cl en ajoutant 0,1 M NaOH jusqu'à ce que la couleur jaune tourne au vert-bleue, puis on filtre la solution. La contre électrode (acier doux) est placée sous l'électrode de travail

Des essais effectués pour obtenir des dépôts ont permis de constater que pour une large gamme de vitesse de rotation la surface du dépôt obtenue n'était pas homogène à cause de la réduction des protons H^+ en hydrogène. Une vitesse de rotation élevée favorise l'incorporation d'hydrogène dans le film électrodéposé. Ainsi, nous avons effectué les dépôts sur une électrode immobile en imposant un courant de -8mA à une température de 38°C pour avoir un dépôt homogène sur une électrode d'or de surface de $0,2 \text{cm}^2$.

Après dépôt, l'électrode subit un traitement chimique pour éliminer l'hydrogène inséré dans le métal, on impose un potentiel anodique de $-0,2\text{V}/\text{ESS}$ pendant 5mn, dans une solution 0,1 M KOH. L'électrode est rincée abondamment à l'eau distillée.

Pour calculer l'épaisseur, nous avons utilisé la loi de Faraday. En supposant un rendement électronique de 100%, la loi de Faraday permet de calculer la masse de métal déposé connaissant la quantité de courant consommée. Cette loi s'exprime ainsi :

$$l = \Delta m / \rho A$$

avec ρ : densité du fer (7.86 g.cm^{-3}) et A : surface de l'électrode de travail (cm^2).

D'une manière générale, la qualité d'un dépôt et le rendement électronique dépend de plusieurs paramètres :

- la nature, la morphologie et la propreté de la surface servant de support,
- la composition chimique du bain,
- la température du bain (T),
- la vitesse de rotation de l'électrode (Ω),
- la densité de courant imposée (j).

1.2. Dépôt par pulvérisation (sputtering) [2]

La pulvérisation haute fréquence contient moins d'hydrogène dans sa structure et ne nécessite pas de recuit ; mais sa mise en œuvre est plus "lourde". Elle permet également d'obtenir des épaisseurs de dépôts plus faibles (quelques centaines d'angströms).

Principe

Cette technique [2] permet de déposer avec un seul appareil des couches minces conductrices, isolantes et semi-conductrices. On peut grouper plusieurs cathodes dans une même enceinte pour déposer plusieurs matériaux en séquence.

L'intérêt d'employer une tension HF est que, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma.

La cible isolante se comporte comme un condensateur entre les deux électrodes, il n'y a donc pas de composante continue dans le courant d'ions et d'électrons. A la fréquence utilisée (en général 13,56 MHz) les ions, étant donné leur masse, ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel HF, mais les électrons le peuvent. On peut donc se représenter un nuage d'électrons se déplaçant d'une électrode à l'autre au milieu d'une mer d'ions peu mobiles. Lorsque le nuage d'électrons s'approche d'une électrode il enrichit la proximité de l'autre électrode en ions ; il se forme alors une gaine positive. Cette dernière absorbe la presque totalité de la tension appliquée.

Le courant d'ions, et donc la vitesse de pulvérisation (et de dépôt) pour une électrode donnée, est déterminée par la différence moyenne de potentiel entre l'électrode et le plasma. Ce

potentiel est donc le point de référence pour les répartitions des autres potentiels du circuit HF complet.

Dans ce montage les trois électrodes sont :

- le porte cathode (avec la cible),
- les substrats (avec le porte substrat),
- les parois de la chambre à vide.

La tension HF est appliquée entre la cathode et les parois de la chambre ; la décharge résultante fait partir le courant HF de la cathode et le divise ensuite entre les parois et les substrats en fonction des surfaces relatives des deux et, sur le retour, de l'impédance qui existe entre les substrats et la paroi, qui est en général à la masse.

La tension HF appliquée est en fait redressée par la grande mobilité des électrons. Les ions qui servent à la pulvérisation ont leur énergie déterminée principalement par les potentiels continus, et peu par la HF.

On voit que la polarisation de la cathode sera beaucoup plus importante que celle des parois (que l'on s'efforce de maintenir proche du potentiel de masse par de multiples prises de terre), ainsi que celle du porte substrat.

D'après la microbalance à quartz, l'épaisseur de la couche du métal se calcule à partir de la relation suivante :

$$l = \frac{\Delta f * 10^4}{K_{exp} * \rho}$$

avec Δf : variation de la fréquence avant et après dépôt (en Hz), et K_{exp} : coefficient de sensibilité massique expérimental moyen (en Hz. g⁻¹.cm².10⁷).

2. Contrôle des conditions hydrodynamiques de la cellule à jet

Dans le domaine du potentiel utilisé le dégagement d'hydrogène perturbe la surface de l'électrode de travail. Malgré la rotation de l'électrode, des bulles sont toujours présentes au centre de la surface active qui est orientée vers le bas. Les problèmes créés par la rotation de l'électrode nous ont donc conduits à nous intéresser à un système à électrode fixe dont la surface peut être orientée verticalement, ce qui favorise l'élimination des bulles : la cellule à jet immergé. Ce dispositif est utilisé depuis une vingtaine d'années, pour diverses applications industrielles en électrochimie comme le polissage électrochimique, la corrosion-érosion ou l'électrodéposition.

a- Les conditions hydrodynamiques de la cellule à jet

Le système le plus courant présentant une uniforme accessibilité de l'interface [4] est l'électrode à disque tournant où la théorie est bien connue depuis les travaux de Levich [3]. Celle-ci repose sur le fait que la vitesse normale au voisinage immédiat de l'électrode est indépendante de la coordonnée radiale et sur l'hypothèse d'une électrode uniformément réactive ($c_{(x=0)} = \text{constante}$).

Le dispositif de la cellule à jet immergé correspond à une électrode fixe dont la surface est uniformément accessible, il semble donc répondre aux critères recherchés.

L'écoulement sur une surface plane fixe recevant normalement un jet de liquide peut se décomposer en trois zones dont les tailles et les positions dépendent de la géométrie du système et des caractéristiques de l'écoulement.

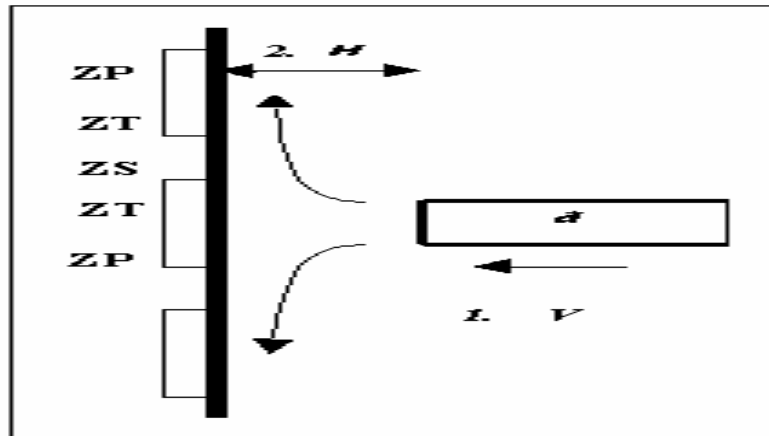


Figure 1. Détail de la zone d'écoulement, avec ZS : zone de stagnation, ZP : zone de paroi, ZT : zone de transition.

Ces trois zones sont :

- *la zone de stagnation (ZS)* : au voisinage de l'électrode, le jet est dévié de sa direction normale en un flux radial dont la vitesse augmente linéairement en fonction de la position radiale. L'écoulement est de type axisymétrique. L'épaisseur de la couche limite ne dépend pas ici de la distance radiale.

- *la zone de paroi (ZP)* : loin de l'axe du jet (wall- jet) [4, 5], la vitesse radiale diminue et l'épaisseur de la couche hydrodynamique totale augmente avec l'éloignement de l'axe de symétrie.

- *la zone de transition (ZT)* : sépare la zone de stagnation et la zone de paroi, l'hydrodynamique y est complexe et mal définie ; de fortes perturbations peuvent prendre place comme des rouleaux de convection.

La distribution de la vitesse d'écoulement est connue en tout point [5], une description du transport de matière dans la cellule à jet noyé peut être effectuée.

b- Caractérisation du transport de matière dans la cellule à jet noyé

Le problème du transport de masse convecto - diffusif sur une électrode à disque placée dans la zone de stagnation d'un jet incident a été traité en détail par Chin et Tsang [6]

Le transfert de matière dépend de certains paramètres géométriques de la cellule : en particulier du rapport entre la distance électrode- buse H et le diamètre intérieur de la buse d. En choisissant une valeur H/d adéquate (entre 0,5 à 3), et en plaçant la buse au centre de la cellule, l'électrode se trouve dans une zone de stagnation de l'écoulement.

Dans la zone de stagnation, l'électrode est uniformément accessible au transport de matière. Ce dernier est caractérisé par le nombre de *Sherwood* Sh . Sh chiffre l'importance du transfert par convection par rapport au transfert par diffusion. D.T. Chin et C.H. Tsang [6] ont obtenu une série d'équations du transfert de masse (pour diverses gammes de H/d, pour des jets circulaires ou rectangulaires, uniformes ou non uniformes et pour des nombres de Sc allant de 2,45 à 16800) qui est de la forme :

$$Sh = \alpha Re^{1/2} Sc^{1/3} g(Sc) f\left(\frac{H}{d}\right)$$

avec

α : Coefficient sans dimension dépendant de la géométrie de la buse, de la nature de l'écoulement et de la valeur du nombre de Schmidt,

Re : Nombre de Reynolds, il caractérise les forces d'inertie par rapport aux forces de frottement dues à la viscosité du fluide,

Sc : Nombre de Schmidt, il exprime le rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité de la matière.

La cellule à jet a été largement utilisée au sein de l'UPR15 ; notamment V. Bouet et F. Baleras [7, 8] ont vérifié la validité de l'équation de D.T. Chin et C.H. Tsang.

Pour une réaction électrochimique limitée par la diffusion des espèces actives on a :

$$Sh = i_l \frac{R}{nFDC}$$

avec

i_l : Courant limite de diffusion des espèces actives et R : Rayon de l'électrode de travail.

3. Impédance électrogravimétrique : calibration et correction du système

La calibration permet d'obtenir une caractérisation du montage électronique utilisé qui servira à corriger les fichiers expérimentaux $\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)$.

Nous voulons exprimer nos résultats en termes de variation de masse Δm pour obtenir la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$.

Pourtant, durant la mesure, la résistance de l'électrolyte, R_{el} , est également prise en compte et ΔV que l'analyseur détecte, n'est pas exactement le même que le signal cherché ΔE . Une première correction donné pour la fonction de transfert :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{\Delta m}{\Delta V} \frac{Z_{\text{exp}}}{Z_{\text{exp}} - R_{el}}$$

où Z_{exp} est l'impédance électrochimique mesurée et R_{el} , la résistance de l'électrolyte. Il nous faut maintenant une expression reliant la fonction de transfert obtenu par un cycle des, Δf , mesures, $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$, où ΔV_f est la tension représentant la variation de fréquence de la

microbalance sur la variation de ΔV , et la fonction que nous cherchons à calculer, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$.

Cette dernière peut être exprimée de la façon suivante :

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta m}{\Delta f} * \frac{\Delta V_f}{\Delta V} * \frac{\Delta f}{\Delta V_f}$$

Dans cette équation la dernière fonction, $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}$, est celle obtenue expérimentalement. Le terme

$\frac{\Delta f}{\Delta m}$ est caractéristique du quartz et est donné par l'équation de Sauerbrey

$$\Delta f = -k_{th}^s \times \Delta m = - \left(\frac{2 \times f_0^2}{A \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}} \right) \times \Delta m$$

Pour un quartz résonnant à 9MHz, la valeur $\frac{\Delta m}{\Delta f} = \frac{-1}{183 \times 10^7} \text{ (Hz.g}^{-1}.\text{cm}^2)^{-1}$

L'expression $\frac{\Delta f}{\Delta V_f}$ n'est que l'inverse de la fonction de transfert caractéristique de la partie électronique. Donc l'expression peut être aussi écrite :

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta m}{\Delta f} * \frac{\Delta V_f}{\Delta V} * \frac{1}{\frac{\Delta V_f}{\Delta e} * \frac{\Delta e}{\Delta f}}$$

où $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$ peut être obtenu en réalisant une mesure de calibration. Pour effectuer cette mesure nous remplaçons la cellule électrochimique contenant la microbalance par un synthétiseur de fréquence HP8647. Le rôle de ce synthétiseur est d'envoyer un signal de fréquence pour simuler une microbalance à quartz. Le reste du montage est identique avec celui de mesures à l'exception du signal du générateur qui est directement envoyé au synthétiseur HP8647 simulant la microbalance. La figure 2 montre la méthodologie de la calibration :

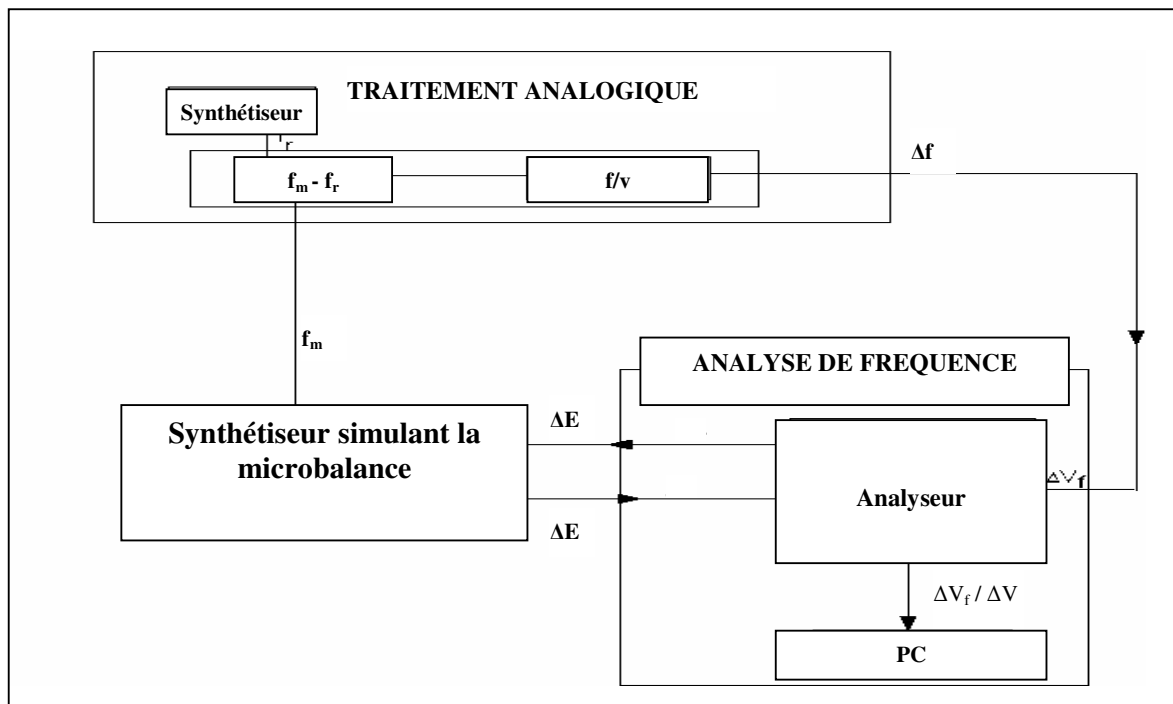


Figure.2. Montage utilisé pour la calibration de la partie électronique

La fonction de transfert de la partie électronique $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$, est obtenue à l'aide du même logiciel (FRACOM). La courbe d'étalonnage est représentée sur le diagramme de Bode (Figure 3). Comme nous pouvons le constater aux basses fréquences la valeur de la phase est nulle tandis que celle du module reste constante avec une valeur moyenne aux basses fréquences qui est égale à 1. Cette courbe montre que jusqu'à 10Hz, il y a très peu de correction à effectuer.

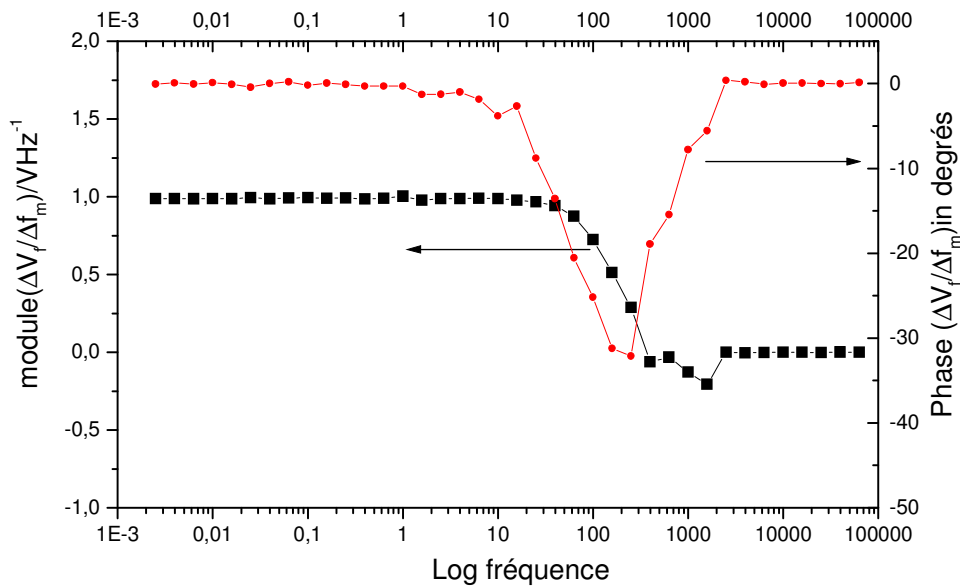


Figure 3. Courbe d'étalonnage du module et de la phase.

La valeur de la fonction de transfert du synthétiseur Marconi, $\frac{\Delta e}{\Delta f}$ est déterminée avec une précalibration qui nous donne la sensibilité de cet appareil. Pour une calibration de notre système simulant la microbalance qui a été utilisée à une sensibilité de 100HzV^{-1} . Donc, pour la correction de nos mesures nous devons tenir compte du tableau suivant qui donnent les valeurs des différents paramètres caractérisant le montage et permettant la correction de mesures.

$\frac{\Delta m}{\Delta f}$ pour 9MHz Coefficient de Sauerbrey	$\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$	$\frac{\Delta e}{\Delta f}$
$\frac{-1}{183} (\text{Hz} \cdot \mu\text{g}^1 \cdot \text{cm}^2)^{-1}$	1	0.01VHz ⁻¹

Après calcul,

$$\text{Le coefficient de correction} = \frac{-1}{183 * 10^7} * \frac{1}{1 * \frac{1}{100}} = -0.54 * 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}\text{V}^{-1}$$

REFERENCES

- [1] S. SZPAK, P. A. MOSSIER-BOSS, S. R. SCHARBER, et J. J SMITH. J. Electroanal. Chem. **337** , 147, 1992.
- [2] A. RICHARDT, A – M. DURAND, le vide, les couches minces, les couches dures, éd. INFINIE, P. 240- 243, 1994.
- [3] V. G. LEVISCH, Editor, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- [4] GLAUERT , M. B, Journal of Fluid Mechanics, **1** , 625, 1956.
- [5] Yamada J. and Matsuda H., J. Electroanal. Chem., **44**, 189, 1973.
- [6] CHIN D. T. AND TSANG C. H., 1978, “Mass Transfer to an impinging jet electrode”, J. Electrochem. Soc., **125 (9)** 1461, 1978.
- [7] V. BOUET, « Interaction particules isolantes/électrode : mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques », thèse de Paris 6, 1994.
- [8] F. BALERAS, « Un capteur électrochimique pour la mesure locale d'un champ de vitesse tridimensionnel. Réalisation par des techniques microélectroniques et application à l'étude de l'écoulement dans la cellule à jet immergé », thèse de Paris 11, 1995.