**ÉTUDES DES RÉACTIONS D’INSERTION**

**D’HYDROGÈNE**

**DANS DES ÉLECTRODES DE PALLADIUM**

par

Lisa Barry

Thèse présentée au Département de chimie en vue

de l’obtention du grade de Philosophia doctor (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Décembre 2012

**UNE APPROCHE ÉVÉNEMENTIELLE POUR LA DESCRIPTION DE POLITIQUES DE CONTRÔLE D’ACCÈS**

par

Pierre Konopacki

Thèse en cotutelle présentée

au Département de chimie en vue

de l’obtention du grade de Philosophia doctor (Ph. D.)

FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

à l’École Doctorale MSTIC en vue

de l’obtention du grade de Docteur

UNIVERSITÉ PARIS-EST

Mai 2012

Le 25 juillet 2013

*le jury a accepté la thèse de monsieur Luc Paquette*

 *dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur André Mayers

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Ryan Baker

Évaluateur externe

Teachers College Columbia University

Professeur Yves Bouchard

Évaluateur interne

Faculté des sciences

Professeur Marc Frappier

Président-rapporteur

Département de chimie

Le 8 juillet 2013

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Vincent Ducharme*

 *dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Richard Egli

Directeur de recherche

Département d’informatique

Professeur Claude Legault

Codirecteur de recherche

Département de chimie

Professeur Fabrice Colin

Évaluateur externe

Université Laurentienne

Professeur Gabriel Girard

Président rapporteur

Département d’informatique

*À XXX???….*

Sommaire

**Mots clés** : Adsorption et absorption d’hydrogène dans le palladium; Dépôts de Pd; feuille de Pd; Isothermes; Impédance électrochimique; Effet de poisons.

Remerciements

Table des matieres

1. CHAPITRE 1. Bibliographie 2
2. 1.1. Chromatographie de 2
3. 1.2. Le palladium 2
4. 1.3. Système H-Pd 2
5. 1.4. Insertion et perméation 3
6. 1.4.1. Mécanismes 3
7. 1.4.2. Cellule de perméation 3
8. 1.4.3. Coefficient de diffusion de l’hydrogène dans le Pd 3
9. 1.4.3.1. Nouveau réactifs 3
10. CHAPITRE 2. Théorie 5
11. 2.1. Mécanismes d’insertion d’hydrogène dans le Pd 5
12. 2.1.1. Modèle A : Absorption indirecte, passage par l’état adsorbé. 5
13. 2.2. Techniques d’études 5
14. 2.2.1. La spectroscopie d’impédance 5
15. 2.2.1.1. Généralités 5

2.2.1.1.1. Modèle A- Absorption indirecte : 5

2.2.1.1.2. Modèle B – Absorption directe 6

1. 2.3. Préparation des électrodes 6
2. 2.3.1. Feuille de Pd de 50μm d’épaisseur 6
3. CHAPITRE 3. Étude des processus impliquant l’hydrogène sur des feuilles et des dépôts de palladium en milieu acide 7
4. 3.1. Introduction 7
5. 3.2. Voltampérométrie cyclique 7
6. 3.2.1. Électrode d’or 7
7. 3.2.1.1. Or polycristallin 7
8. 3.2.1.2. Or monocristallin 7
9. 3.3. Impédance électrochimique 7
10. 3.3.1. Effets de la formation d’H2 dans la solution 7
11. CHAPITRE 4. Influence de poisons sur l’insertion d’hydrogène dans des films de palladium 8
12. 4.1. Arsenic 8
13. 4.1.1. Membrane de palladium (50μm d’épaisseur) 8

4.1.1.1.1. Voltammétrie cyclique 8

1. CHAPITRE 5. Discussion 9
2. 5.1. AAA 9

liste des tableaux

[Tableau 1. Valeures trouvées dans la littérature. 5](#_Toc373935851)

liste des figures

[Figure 1. Diagramme Pression - Composition (ratio atomique H/Pd) - Température du système Pd(H) [3]. 2](#_Toc373935852)

[Figure 2. Réactions impliquant l’hydrogène et l’oxygène sur le Pd en fonctions des surtensions; RDH réaction de dégagement d’hydrogène, PdO oxyde de palladium, RDO réaction de dégagement d’oxygène. 3](#_Toc373935853)

[Figure 3. Circuit équivalent pour l’impédance totale obtenue pour des réactions d’adsorption, absorption et dégagement d’hydrogène. 6](#_Toc373935854)

[Figure 4. Courbes de perméation obtenues sur une feuille de Pd de 50 μm d’épaisseur dans H2SO4 0,1 M en présence de 10-4 M de violet cristallin du côté cathodique (face d’entrée). Méthode 2, *η*s = 530 mV, points noirs - données expérimentales, ligne rouge – approximation par modèle rapide. 8](#_Toc373935855)

Introduction

Le comportement de l’hydrogène dans les métaux a fait naître beaucoup d’intérêts dans de nombreux domaines, en particulier pour la dégradation de matériaux ou la conversion d’énergie. L’impact de l’hydrogène sur les propriétés mécaniques de l’acier ou d’autres alliages est connu depuis longtemps et de nombreuses études ont pu démontrer le mécanisme de fragilisation par l’hydrogène ([[1]](#endnote-1),[[2]](#endnote-2)). L’utilisation de l’hydrogène comme réactif pour les batteries ou les fuel cells a aussi conduit à de nombreux travaux sur le stockage d’hydrogène sous forme moléculaire ou d’hydrure métallique ([[3]](#endnote-3)-[[4]](#endnote-4),[[5]](#endnote-5),[[6]](#endnote-6)).

# Bibliographie

## Chromatographie de

## Le palladium

## Système H-Pd



Figure . Diagramme Pression - Composition (ratio atomique H/Pd) - Température du système Pd(H) [3].



Figure . Réactions impliquant l’hydrogène et l’oxygène sur le Pd en fonctions des surtensions; RDH réaction de dégagement d’hydrogène, PdO oxyde de palladium, RDO réaction de dégagement d’oxygène.

## Insertion et perméation

### Mécanismes

 

 

 

### Cellule de perméation

Pour interpréter les résultats expérimentaux ([[7]](#endnote-7),[[8]](#endnote-8)).

### Coefficient de diffusion de l’hydrogène dans le Pd

#### Nouveau réactifs

# Théorie

## Mécanismes d’insertion d’hydrogène dans le Pd

### Modèle A : Absorption indirecte, passage par l’état adsorbé.

 

## Techniques d’études

 

 

### La spectroscopie d’impédance

 

#### Généralités

Tableau . Valeures trouvées dans la littérature.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  |  |  |  |

##### Modèle A- Absorption indirecte :

 



Figure . Circuit équivalent pour l’impédance totale obtenue pour des réactions d’adsorption, absorption et dégagement d’hydrogène.

##### Modèle B – Absorption directe

## Préparation des électrodes

### Feuille de Pd de 50μm d’épaisseur

# Étude des processus impliquant l’hydrogène sur des feuilles et des dépôts de palladium en milieu acide

## Introduction

## Voltampérométrie cyclique

### Électrode d’or

#### Or polycristallin

#### Or monocristallin

## Impédance électrochimique

Kkkkkk (2)

### Effets de la formation d’H2 dans la solution

# Influence de poisons sur l’insertion d’hydrogène dans des films de palladium

## Arsenic

### Membrane de palladium (50μm d’épaisseur)

##### Voltammétrie cyclique

 

 

Figure . Courbes de perméation obtenues sur une feuille de Pd de 50 μm d’épaisseur dans H2SO4 0,1 M en présence de 10-4 M de violet cristallin du côté cathodique (face d’entrée). Méthode 2, *η*s = 530 mV, points noirs - données expérimentales, ligne rouge – approximation par modèle rapide.

# Discussion

## AAA

 

Conclusions

Bibliographie

1. J.P. HIRTH, Metall. Trans. **11A**, 861 (1980). [↑](#endnote-ref-1)
2. R.A. ORIANI, Annu. Rev. Mater. Sci. **8**, 327 (1978) [↑](#endnote-ref-2)
3. T. VEZIROGLU, Proceedings of the First World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, Oxford (1976). [↑](#endnote-ref-3)
4. J.J. REILLY, Z. Phys. Chem. **117**, 655 (1979). [↑](#endnote-ref-4)
5. J.J.G. WILLEMS, Philips J. Res. **39**, Suppl. No.1, 1 (1984). [↑](#endnote-ref-5)
6. H. BABA, Prog. Batteries Fuel Cells. **6**, 224 (1987). [↑](#endnote-ref-6)
7. W.S. ZHANG, Z.L. ZHANG, W.X. ZHANG, J. Electroanal. Chem. **474**, 130 (1999). [↑](#endnote-ref-7)
8. J.N. HAN, S.I. PYUN, D.J. KIM, Electrochim.Acta. **44**, 1797 (1999). [↑](#endnote-ref-8)