

Image Cover Sheet

CLASSIFICATION

SYSTEM NUMBER

134725

UNCLASSIFIED



TITLE

ELABORATION ET ETUDE DU COMPORTEMENT DE NOUVELLES ELECTRODES
ELECTROCATALYTIQUES

System Number:

Patron Number:

Requester:

Notes:

DSIS Use only:

Deliver to:

C.D.T.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

-- RAPPORT FINAL --

**ÉLABORATION ET ÉTUDE DU
COMPORTEMENT DE
NOUVELLES ÉLECTRODES
ÉLECTROCATALYTIQUES**

préparé pour:

Département de la défense nationale
Constitution Building
305, Rideau Street
Ottawa (Ontario) K1A 0K2

Août 1992

Projet C.D.T. P1442
64SS W22070AF04

C.D.T.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Projet C.D.T. P1442
64SS W22070AF04

-- RAPPORT FINAL --

**ÉLABORATION ET ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE
NOUVELLES ÉLECTRODES ÉLECTROCATALYTIQUES**

préparé pour:

Département de la défense nationale
Constitution Building
305, Rideau Street
Ottawa (Ontario)
K1A 0K2

a/s M. G. Verville, Dr. DRDA 8

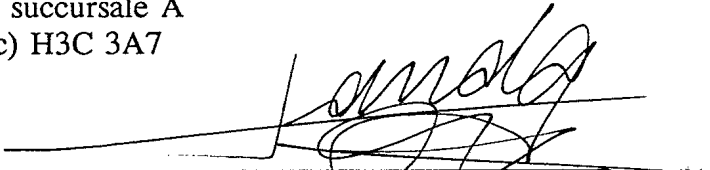
préparé par:

Oumarou Savadogo
Stéphane Lévesque
et
Ernest Ndzebet
Département de métallurgie et génie des matériaux
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

soumis par:

LE CENTRE DE DÉVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Campus de l'Université de Montréal
Case Postale 6079, succursale A
Montréal (Québec) H3C 3A7

Août 1992


Oumarou Savadogo
Directeur du projet

1. INTRODUCTION

L'activation des surfaces d'électrodes par des catalyseurs hétéropolyacides (HPA) est étudiée depuis seulement 1985 [1-4]. Il a été ainsi montré que les densités de courant d'échange pour la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu acide sur du carbone, du silicium et du dioxyde de titane augmente après activation en surface de ces matériaux avec les HPA. L'ensemble de ces travaux a été réalisé à l'étranger (en particulier en France). Il faut rappeler que l'approche effectuée dans ces travaux consiste à appliquer une différence de potentiel cathodique à l'électrode à traiter en milieu acide en présence d'hétéropolyacides comme $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ et $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Dans ces conditions, les électrodes à traiter ne peuvent subir qu'une activation en surface.

Depuis septembre 1987, nous travaillons sur l'élaboration et l'étude du comportement des matériaux électroactivés [5-11]. Notre approche consiste, d'une part, à poursuivre des études liées à l'électro-activation par dépôt électrochimique de différents matériaux métalliques et, d'autre part, à fabriquer des électrodes poreuses métalliques par voie chimique en présence des hétéropolyacides ou homo-acides. Ainsi, la nouvelle approche que nous avons introduite dans ce domaine porte, d'une part, sur l'élaboration d'électrodes par dépôt électrolytique en présence d'hétéropolyacides et l'étude de leur comportement électrocatalytique pour la réaction de dégagement de l'hydrogène. Dans cette perspective, notre objectif principal est d'optimiser les différents paramètres liés à la préparation et à la fabrication des électrodes ainsi que leur comportement électrocatalytique du point de vue qualitatif et surtout quantitatif, et d'autre part, l'élaboration par voie chimique d'électrode à diffusion de gaz contenant moins de 5 % de Pt pour l'oxydation de l'hydrogène dans les piles à combustibles en milieu acide sulfurique.

Il est bien connu que le platine ou les autres métaux nobles ont été premièrement utilisés dans les piles à combustibles à H_2/O_2 parce qu'ils présentent les meilleures propriétés électrocatalytiques pour l'oxydation de H_2 et la réduction de O_2 et ils résistent mieux à la dégradation dans l'environnement corrosif de ces piles. La compagnie United Technology Corporation a développé des piles performantes en milieu alcalin dans les années 70 et 80 pour

des engins spatiaux. Ces électrodes utilisent 10 mg/cm^2 d'alliage à 80 % Pt et 20 % Pd [12]. Les performances des piles ont ensuite accru en utilisant des électrodes fabriquées par dispersion de métaux nobles dans des supports conducteurs comme le graphite. Le développement de cette technique a permis d'élaborer des électrodes performantes pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. En particulier, des alliages de platine et de palladium à 50 % - 50 % ont été utilisés [12]. Dans la littérature actuelle, les électrocatalyseurs utilisés pour l'oxydation de l'hydrogène contiennent une concentration de métaux précieux comprise entre 50 % et 10 % [11-16]. Ainsi, même avec la technologie la plus perfectionnée, il est nécessaire d'utiliser au moins 16 g de métaux nobles afin d'obtenir un kilowatt de puissance. Ainsi, au-delà des coûts, la quantité de platine disponible dans le monde ne permettra pas de faire fonctionner 10 % du parc automobile mondial avec des piles à combustibles. Dans ces conditions, il est très important de diminuer de façon très significative la quantité de platine dans les électrodes utilisées dans les piles et de rechercher d'autres matériaux de substitution.

L'objectif de ce projet consiste, d'une part, à élaborer électrochimiquement des alliages métalliques et à étudier leur comportement électrocatalytique, et d'autre part, à préparer par voie chimique des électrodes à diffusion de gaz à base d'homo ou d'hétéropolyacides dispersés dans du graphite en présence d'une quantité de métaux nobles inférieure à 5 % et à étudier l'oxydation de H_2 sur les électrodes. Les électrodes qui donnent les meilleures performances pour la réaction de dégagement de l'hydrogène et la réaction d'oxydation de l'hydrogène seront déterminées.

2. POINTS ESSENTIELS DES RÉSULTATS OBTENUS [17-26]

2.1 Dans un premier temps (rapport d'octobre 1992), nous avons élaboré et étudié le comportement électrocatalytique de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur du nickel électrodéposé avec différentes concentrations d'acide phosphotungstique, d'acide phosphomolybdique ou d'acide molybdique dans différents bains électrolytiques. Les résultats obtenus ont montré que:

- a) l'ensemble des paramètres qui permettent une très bonne élaboration par voie électrochimique (composition chimique des bains de déposition, préparation de surface des électrodes avant dépôt; densité de courant, temps et température de dépôt, ...) ont été optimisés;
- b) les électrodes ont été élaborées dans différents bains d'électrodéposition (voir composition chimique des bains tabl. 1). Les électrodes de nickel élaborées avec le bain acétate en présence de l'hétéropolyacide ont des paramètres de la réaction de dégagement de l'hydrogène nettement plus performants que ceux des électrodes fabriquées dans les autres bains (tabl. 2).

Tableau 1 Composition chimique de l'électrolyte d'électrodéposition

Composé	Concentration (g.l ⁻¹) du composé dans les bains			
	Chlorure (a)	Chlorure (b)	Sulfate	Acétate
PH	0,5	3,5	3,6	5,3
NiCl ₂ .6 H ₂ O	45,7	45,7	--	--
Sulfate de Dodecyl	0,66	0,66	0,66	0,66
H ₃ BO ₃	60	60	60	60
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	4	4	4	4
NH ₄ Cl	--	12.30	--	--
NaCl	--	4.09	--	--
NiSO ₄ .6 H ₂ O	--	--	22.7	--
(NH ₄) ₂ .SO ₄	--	--	31.3	--
Ni(OOCH ₃).4 H ₂ O	--	--	--	13.4
CH ₃ CoONH ₄	--	--	--	17.73
CH ₃ CoONa.3 H ₂ O	--	--	--	9.53
HCl 37%	10	--	--	--
Na ₂ SO ₄ . 10 H ₂ O	--	--	9.9	--

Tableau 2a Pente de Tafel de la R.D.H. (b en mv/décade), densité de courant d'échange (i_0) et surtension d'hydrogène (η à $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à 298 k pour le nickel électrodéposé avec des bains contenant $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Bain d'électrodéposition	b (mv/décade)	i_0 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$1\eta_1$ (Volt)
Chlorure (b) + $4\text{gl}^{-1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	150	2×10^{-3}	0,38
Chlorure (b) seul	135	2×10^{-4}	0,55
Chlorure (a) + $4 \text{ gl}^{-1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	150	10^{-3}	0,45
Chlorure (a) seul	140	10^{-5}	0,60
Sulfate + $4 \text{ gl}^{-1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	150	3×10^{-3}	0,40
Sulfate seul	140	9×10^{-4}	0,55
Acétate + $4\text{gl}^{-1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	150	6×10^{-3}	0,25
Acétate seul	140	$1,5 \times 10^{-3}$	0,50

- c) Les électrodes de nickel élaborées en présence de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ou MoO_4^{2-} ont des paramètres électrocatalytiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène (densité de courant d'échange, surtension et pente de Tafel) nettement plus performants que ceux de l'électrode de nickel fabriquée sans ces espèces. Par exemple, la densité de courant d'échange est de $2 \times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^2$ sur le nickel seul, alors que celle du nickel électrodéposé avec $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de MoO_4^{2-} est de $2 \times 10^2 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$ (fig. 1).
- d) Les caractéristiques électrocatalytiques sont influencées par la concentration de l'hétéropolyacide utilisée lors de l'élaboration des électrodes. Les meilleurs paramètres électrocatalytiques ont été obtenus sur $\text{Ni}_4\text{PW}_{12}$; Ni_2Mo et $\text{Ni}_2\text{PMo}_{12}$. Pour une même solution d'électrodéposition donnée, l'électrode Ni_2Mo donne les meilleurs caractéristiques électrocatalytiques.

e) Les électrodes préparées en présence d'hétéropolyacides ont une énergie apparente d'activation inférieure à celle du nickel seul. Ceci indique une amélioration du processus de dégagement de l'hydrogène sur les électrodes électroactivées car ce processus passe de la diffusion sur le nickel à un processus mixte sur les électrodes activées (voir composition des bains dans le tableau 1). Ces résultats montrent que l'activité électrocatalytique est considérablement affectée par la nature du bain d'électrodéposition dans le cas de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ pour lequel le bain acétate permet d'avoir les meilleures performances électrocatalytiques. Ceci peut être attribué à la composition chimique des électrodes. Les résultats obtenus sur fluorescence spectroscopique des R-X montre que les électrodes fabriquées dans le bain acétate contiennent plus de W que les autres électrodes.

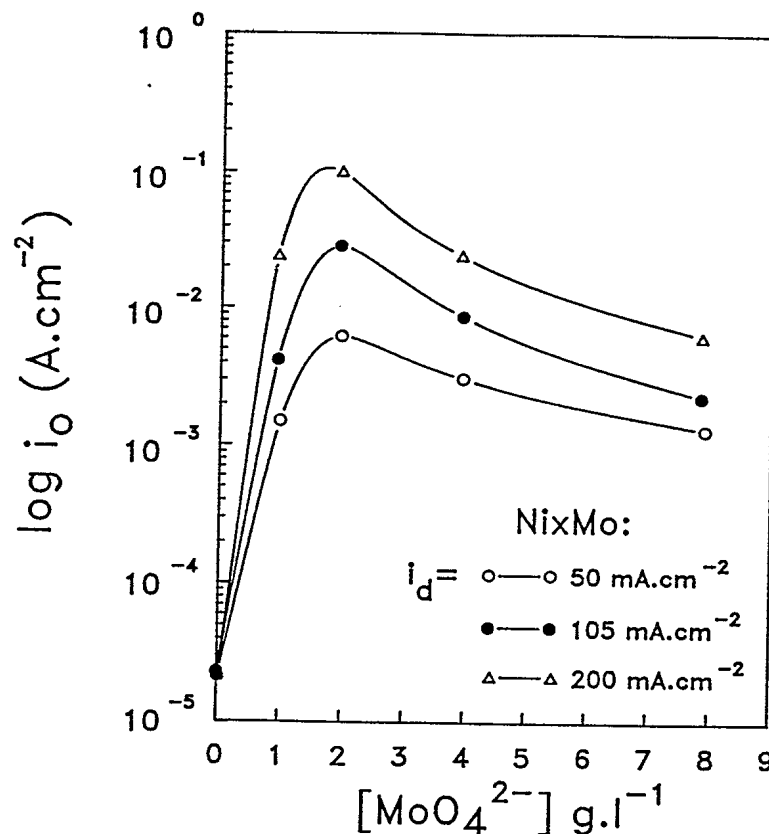


Figure 1 Variation de la densité de courant d'échange dans H_2SO_4 1 M à 298 K avec $[MoO_4^{2-}]$ pour différentes densités de courant d'électrodéposition: (a) $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, b) $105 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, c) $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2 Dans un deuxième temps (rapport d'étape de janvier 1991) nous avons étudié le comportement électrocatalytique en milieu acide et basique du nickel électrodéposé avec différentes concentrations de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, PMoO_4^{2-} et de CuSO_4 . Les résultats obtenus ont montré que:

- a) Les électrodes élaborées en présence de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ou MoO_4^{2-} et de CuSO_4 ont des paramètres électrocatalytiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène (densité de courant d'échange, surtension et pente de Tafel) nettement plus performants que ceux des électrodes fabriquées sans CuSO_4 (tabl. 2b).
- b) Les résultats montrent que les valeurs de i_0 de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur les électrodes de Ni électrodéposées par $[\text{CuSO}_4]$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont plus élevées que la valeur de i_0 de la même réaction sur le nickel électrodéposé avec CuSO_4 et sans $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). De plus la valeur de i_0 ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) des électrodes Ni fabriquées avec $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ sans CuSO_4 est plus faible que celle du nickel électrodéposé sans $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et CuSO_4 . Les caractéristiques électrocatalytiques sont influencées par la concentration de CuSO_4 utilisée lors de l'élaboration des électrodes. Pour une concentration de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, les meilleurs paramètres électrocatalytiques ont été obtenus avec $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ $[\text{Cu}^{2+}]$.
- c) Les meilleurs paramètres électrocatalytiques sont également obtenus pour des électrodes fabriquées avec MoO_4^{2-} et CuSO_4 par rapport à celles des électrodes élaborées avec MoO_4^{2-} sans CuSO_4 . Par exemple, la surtension à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de la R.D.H. sur des électrodes fabriquées avec MoO_4^{2-} et CuSO_4 est de 0,10 V alors qu'elle est de 0,700 V pour les électrodes fabriquées sans CuSO_4 .
- d) Pour une concentration donnée en CuSO_4 , la variation de la concentration en $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ montre que les électrodes fabriquées avec $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ donnent

Tableau 2b Variation de la surtension de la réaction de dégagement de l'hydrogène et de la pente de Tafel de la réaction de dégagement de l'hydrogène à 298 K dans H_2SO_4 1 M pour le nickel électrodéposé avec $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ avec différentes concentrations en CuSO_4 .

(V)	[CuSO_4]	0	2×10^{-7}	2×10^{-6}	2×10^{-5}	2×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-2}
	η à 0,5A.cm ²	0,42	0,30	0,15	0,20	0,25	0,37	0,39
	η à 0,2A.cm ²	0,35	0,2	0,01	0,08	0,12	0,30	0,32
	b(mV/décade)	100	150	180	260	260	260	200

les meilleures caractéristiques électrocatalytiques. Ce résultat est différent avec celui obtenu sur des électrodes fabriquées avec différentes concentrations en $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ sans CuSO_4 pour lesquelles les meilleurs paramètres électrocatalytiques sont obtenus avec $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Ceci indique que l'amélioration des caractéristiques électrocatalytiques est probablement liée à la formation d'alliage spécifique de structure ou phase de composition spécifique.

- e) Les caractéristiques électrocatalytiques des électrodes fabriquées avec différentes concentrations de MoO_4^{2-} et CuSO_4 montre que les meilleurs paramètres pour la R.D.H. de H_2SO_4 1M sont obtenus pour 10^{-3}M en MoO_4^{2-} et 10^{-3}M en CuSO_4 .
- f) Les différents résultats expérimentaux montrent également que les caractéristiques électrocatalytiques en milieu basique étaient également influencées par le mode de fabrication des électrodes.

2.3 Dans un troisième temps (rapport d'avril 1991) nous avons étudié le comportement électrocatalytique en milieu acide et basique de nickel électrodéposé avec différentes concentrations d'acide dodéca-hosphotungstique, d'acide dodéca-silicotungstique et de sulfate de cuivre.

- a) Les électrodes élaborées en présence de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ ou $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ et de $[\text{CuSO}_4]$ ont des paramètres électrocatalytiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène (densité de courant d'échange, surtension et pente de Tafel) nettement plus performants que ceux des électrodes fabriquées sans $[\text{CuSO}_4]$.
- b) Les résultats montrent que les valeurs de i_0 de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur les électrodes de Ni électrodéposées par $[\text{CuSO}_4]$ et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ sont plus élevées que la valeur de i_0 ($4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) de la même réaction sur le nickel électrodéposé avec $[\text{CuSO}_4]$ et sans $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$. De plus la valeur de i_0 ($4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) des électrodes fabriquées avec $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ sans $[\text{CuSO}_4]$ est plus faible que celle du nickel électrodéposé sans $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ et $[\text{CuSO}_4]$. Les caractéristiques électrocatalytiques sont influencées par la concentration de $[\text{CuSO}_4]$ utilisée lors de l'élaboration des électrodes. Pour une concentration de 10^{-4} M en $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$, les meilleurs paramètres électrocatalytiques ont été obtenus avec 10^{-5} M $[\text{Cu}^{2+}]$ (tabl. 3).

Tableau 3 Variation de la pente de Tafel (b) de la densité de courant d'échange (i_0) et de la surtension à $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en milieu H_2SO_4 1 M pour le nickel électrodéposé avec 10^{-4} M $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et différentes concentrations en CuSO_4 à 298 K pour le bain chlorure (a).

$[\text{CuSO}_4]$ (M)	0	10^{-6}	10^{-5}	5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
b/(mV/décade)	140	135	145	135	135	105	35
i_0 (mA·cm ⁻²)	0,34	1,00	4,75	0,32	0,11	2,90	1
η (V)	0,400	0,35	0,20	0,40	0,500	0,30	0,35

- c) Les meilleurs paramètres électrocatalytiques sont également obtenus pour des électrodes fabriquées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ et $[\text{CuSO}_4]$ par rapport à celles des électrodes élaborées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ sans $[\text{CuSO}_4]$. Par exemple, la surtension à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de la R.D.H. sur des électrodes fabriquées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ et $[\text{CuSO}_4]$ est de 0,18 V (tabl. 4).

Tableau 4 Variation de la pente de Tafel (b) de la densité de courant d'échange (i_o) et de la surtension à 0,2 A Cu^{+2} en milieu H_2SO_4 1 M pour le nickel électrodéposé avec 10^{-5} en Cu^{2+} et différentes concentrations en $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 298 K pour le bain chlorure (a).

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ (M)	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
b/(mV/décade)	150	145	135	145	150
i_o (mA·cm ⁻²)	0,05	3,34	1	4,75	1,5
η (V)	0,50	0,40	0,30	0,20	0,30

- d) Pour une concentration donnée en CuSO_4 , la variation de la concentration en $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ montre que les électrodes fabriquées avec 10^{-4} M de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ donnent les meilleures caractéristiques électrocatalytiques. Ce résultat est différent de celui obtenu sur des électrodes fabriquées avec différentes concentrations en $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ sans $[\text{CuSO}_4]$ pour lesquelles les meilleurs paramètres électrocatalytiques sont obtenus avec 2×10^{-4} M de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$. Ceci indique que l'amélioration des caractéristiques électrocatalytiques est probablement liée à la formation d'alliage spécifique (tabl. 5).

Tableau 5 Variation de la pente de Tafel (b), de la densité de courant d'échange (i_o) de la surtension à 0,2 A·cm⁻² et de la perte de masse ($\Delta m/\text{mo}$) après 100 h d'électrolyse en milieu KOH 3 M pour le nickel électrodéposé avec 10^{-5} M en Cu^{2+} et différentes concentrations en $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ à 298 K pour le bain chlorure (a).

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ (M)	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
b/(mV/décade)	130	102	200	120	200
i_o (mA·cm ⁻²)	0,025	0,13	0,70	0,04	1,4
η (V)	0,75	0,73	0,70	0,71	0,72
$\Delta m/\text{mo}$ (%)	14,5	5,6	0,2	0,4	1,5

- e) Les caractéristiques électrocatalytiques des électrodes fabriquées avec différentes concentrations de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ et $[\text{CuSO}_4]$ montrent que les meilleurs paramètres pour la R.D.H. de $[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}]$ sont obtenus pour 10^{-4} M en $[\text{CuSO}_4]$ (tabl. 6).

Tableau 6 Variation de la pente de Tafel (b), de la densité de courant d'échange (i_0), de la surtension à $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ et de la perte de masse après électrolyse en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$ pour le nickel électrodéposé avec 10^{-4} M en $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ et différentes concentrations en CuSO_4 pour le bain sulfate

$[\text{CuSO}_4] \text{ (M)}$	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
b/(mV/décade)	105	135	140	89
$i_0(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	0,03	1	0,29	0,03
$ \eta (\text{V})$	0,37	0,30	0,48	0,40
($\Delta m/m_0$) (%)	0,15	0,3	0,38	0,142

- f) Les différents résultats expérimentaux montrent également que les caractéristiques électrocatalytiques en milieu basique étaient également influencées par le mode de fabrication des électrodes.

Ainsi l'étude de la réaction de dégagement de l'hydrogène (R.D.H.) sur des électrodes de Ni électrodéposées en présence et en absence des hétéropolyacétoles (H.P.A.), révèle que les HPAs améliorent de manière significative l'activité électrocatalytique de ces électrodes. Rappelons que cette activité est déterminée à partir de la connaissance de surtension (η); densité de courant d'échange i_0 de la pente de Tafel (b).

2.4 Dans un quatrième temps (rapport de juillet 1991) nous avons élaboré des électrodes à base de borure de Ni (Ni_2B) et de borure double de Ni/Co en présence de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. La première partie de l'étude avait porté sur la réaction de dégagement de l'hydrogène sur des électrodes à base de borure de Ni électrodéposées avec $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Ensuite nous

avons étudié l'oxydation de l'hydrogène sur les électrodes de borure double de Ni/Co avec et sans palladium. Les résultats suivants ont été obtenus:

- a) Les conditions d'élaboration de borure de nickel en absence et en présence d'hétéropolyacide ont été établies.
- b) Les propriétés électrocatalytiques de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin KOH 3M varient avec la concentration $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ utilisée pour l'électrodéposition de l'électrode. La densité de courant d'échange passe par un maximum de $8,53 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une concentration en $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ de $6 \times 10^{-4} \text{ M}$. Ces résultats ont été attribués à la formation de «sites actifs» donneurs ou accepteurs d'électrons ou à la formation d'alliages spécifiques dont la composition chimique change avec la concentration en $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ (tabl. 7).

Tableau 7 Paramètres électrocatalytiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène dans KOH 3 M des borures de nickel élaborés en présence de différentes concentrations en $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ utilisé	i_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	b ($\text{mV}\cdot\text{décade}^{-1}$)	η à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (mV/ECS)
0	1,06	88	270
10^{-4} M	2,0	142	390
$1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$	6,81	138	310
$6 \times 10^{-4} \text{ M}$	8,53	126	270
$2,4 \times 10^{-3}$	6	126	290

- c) Les propriétés électrocatalytiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur des électrodes de borure double de nickel et de cobalt ont été également établies. Elles sont supérieures à celles du borure de nickel (tabl. 5).

- d) L'oxydation de l'hydrogène en milieu KOH 7 M à 80°C a été également étudiée sur des électrodes de borure de nickel, de borure double de nickel, de cobalt en présence de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$, $[\text{WO}_4^{2-}]$, ainsi que sur des électrodes préparées en présence de palladium (Pd).
- e) Les électrodes fabriquées sans Pd ont des propriétés électrocatalytiques de la réaction d'oxydation de l'hydrogène moins performantes lorsqu'elles sont préparées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$. Ainsi, la densité de courant d'échange est de $3,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une pente de Tafel de 56 mV/décade pour l'électrode fabriquée sans $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ et une densité de courant d'échange $2,60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une pente de Tafel de 150 mV/décade pour les électrodes fabriquées avec 50 % de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$. Une forte instabilité des électrodes fabriquées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ a été observée. Par contre, les électrodes fabriquées sans $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ sont plus stables. L'instabilité des électrodes fabriquées avec $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$ a été attribuée à une dégradation chimique du borure en présence de l'acide silicotungstique.
- f) Une étude analogue effectuée avec $[\text{WO}_4^{2-}]$ donne des résultats analogues observés ci-dessus, c'est-à-dire des performances électrocatalytiques moins intéressantes par rapport au borure seul et également une instabilité chimique.
- g) Les conditions d'élaboration d'électrodes de borure de nickel en présence de palladium ont été établies. Les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène ont été étudiées et comparées à celles du palladium 100 % préparées dans les mêmes conditions. Les résultats expérimentaux montrent que les électrodes de borure fabriquées en présence de Pd ont des paramètres électrocatalytiques ($i_o = 12,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $\eta_{250} = 300 \text{ mV}$) plus performants que ceux du palladium 100 % ($i_o = 10,70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $\eta_{250} = 500 \text{ mV}$). Ces résultats sont plus performants que ceux obtenus dans la littérature récemment.

- h) L'ensemble de ces résultats ouvre une approche d'utilisation des HPAs dans le domaine de l'oxydation de l'hydrogène pour des applications dans les piles à combustibles.

2.5 Dans un cinquième temps (rapport d'octobre 1991), nous avons élaboré des électrodes à diffusion de gaz à base de graphite contenant des HPAs ou IPAs et moins de 10 % en palladium. Les résultats suivants ont été obtenus:

- Les conditions d'élaboration d'électrodes à diffusion de gaz à base de graphite contenant des HPAs ou IPAs et moins de 10 % en palladium ont été établies. Les grandes étapes de fabrication des électrodes et l'amélioration du mode de dispersion du palladium sont maintenant bien maîtrisées.
- L'addition des HPAs a permis de fabriquer des électrodes ayant moins de 5 % en poids de matériaux nobles plus performants que celles indiquées jusqu'à présent dans la littérature et qui contient au moins 10 % en poids de métaux nobles.

2.6 Dans un sixième temps, nous avons préparé des électrodes à diffusion de gaz, ayant des surfaces très actives pour l'oxydation de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 1M à 80°C. Ces électrodes seront à base d'homo ou d'hétéropolyacides dispersés dans du graphite en présence d'une quantité de métaux nobles inférieurs à 5 %. Les électrodes qui donnent les meilleures performances pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène seront déterminées. Le métal noble qui sera utilisé ici est le palladium. Les résultats suivants ont été obtenus.

- Les électrodes électrocatalytiques à diffusion de gaz élaborées avec moins de 4 % de Pd et des hétéropolyacides ont des performances d'oxydation de l'hydrogène dans H_2SO_4 1 M au moins égales à celles d'électrodes élaborées avec 10 % de Pd. La nature de l'hétéropolyacide a été identifiée.

- La meilleure électrode donne une densité de courant d'échange de l'oxydation de l'hydrogène de $10,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une pente de Tafel de 35 mV/décade et une surtension à $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 88 mV (tabl. 8).

Tableau 8 Paramètres électrocatalytiques de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 1 M à 80°C de différentes électrodes fabriquées avec moins de 3 % de Pd et des HPAs. Densité de courant d'échange (i_0 en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); surtension à $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (η) et pente de Tafel (b en mV/décade).

Électrode	$i_0(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta(\text{mV/EDH})$ $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$b(\text{mV/décade})$
A	10,15	105	35
B	6,80	110	40
C	10,20	88	35

2.7 Dans un septième temps, nous avons préparé (rapport préliminaire de juin 1992) des électrodes à diffusion de gaz et à base de graphite contenant 1 % Pt et des hétéropolyacides (HPAs) et ayant des surfaces très actives pour l'oxydation de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 1 M. L'effet de la prépolarisation des électrodes avant l'établissement des courbes intensité-potential d'oxydation a été étudié. Ceci permet de mettre en évidence les conditions d'empoisonnement de l'électrode. Les résultats suivants ont été obtenus.

- Les électrodes de 1 % Pt + 10 % IPAs en HPAs prépolarisées à 1,2 V pendant 10 minutes ont des caractéristiques de l'oxydation de H_2 égales à 10 % Pt (fig. 2).
- Une amélioration des performances de 1 % Pt seul a été observée après prépolarisation, mais elle est moins importante que celle observée sur 1 % Pt + 10 % HPAs (fig. 3).

- Dans H_3PO_4 100 %, la prépolarisation des électrodes n'améliore pas leurs performances pour l'oxydation de H_2 .
- Les comportements semblent être liés à la composition chimique de surface des électrodes.

2.8 Dans un huitième temps, nous avons déterminé par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS), la composition chimique des électrodes élaborées pour l'oxydation de l'hydrogène dans H_2SO_4 1 M en H_3PO_4 100 % avant et après traitement à 1,2 V pendant 10 minutes. Les résultats obtenus ont montré que:

- Les électrodes élaborées sans HPAs ou IPAs et traitées ou non à 1,2 V présentent la même composition chimique (le carbone a été seul identifié).
- Les électrodes élaborées avec des HPAs ou IPAs à base de molybdène et traitées ou non à 1,2 V ont montré que MoO_3 est détecté dans les électrodes ainsi que Pt sous forme métallique. Le platine ne se trouverait pas sous forme d'alliage ou sous forme oxyde. L'amélioration remarquable des propriétés électrocatalytiques de l'oxydation de l'hydrogène des électrodes élaborées avec les HPAs ou IPAs n'est donc pas liée à la formation d'alliages entre ces HPAs ou IPAs et le Pt.

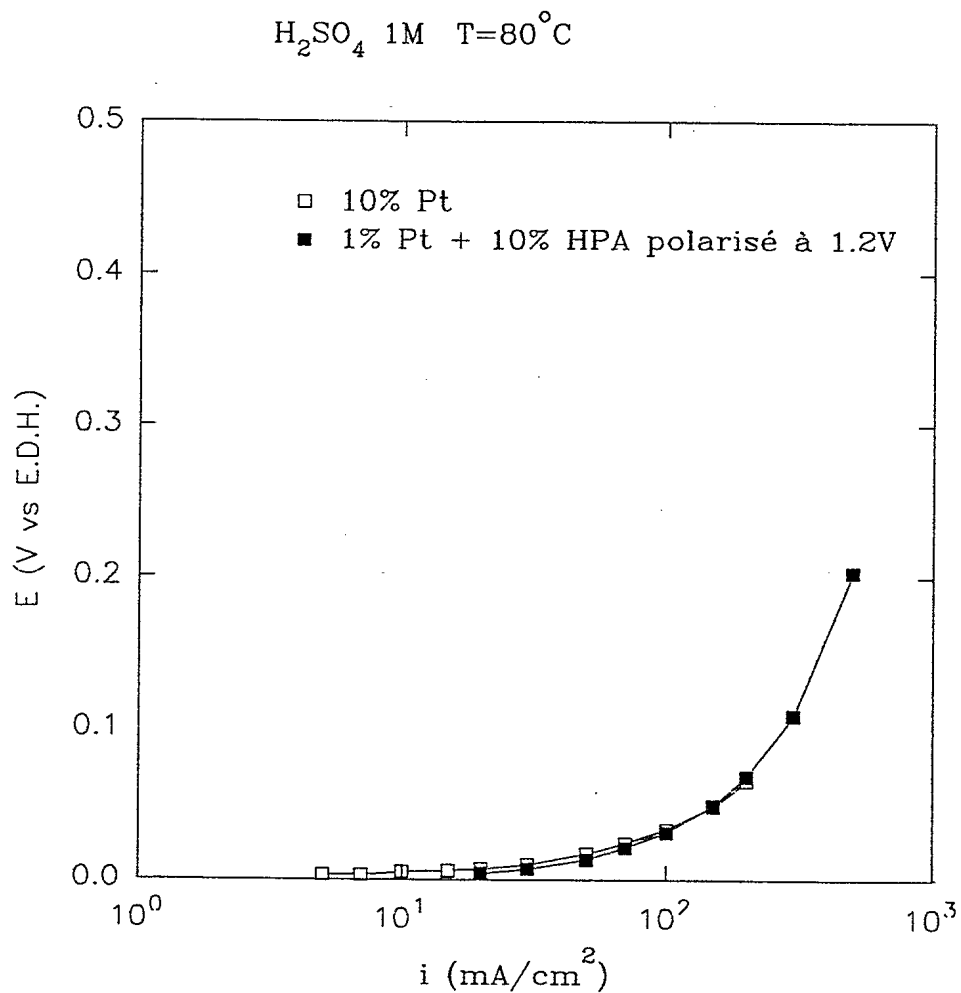


Figure 2: Courbes de polarisation intensité-potentiel de l'oxydation de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 1M sur: a) 1 % Pt + 10 % HPAs pré-polarisé à 1,2 Volt/ECS pendant 10 minutes.
b) 10 % Pt.

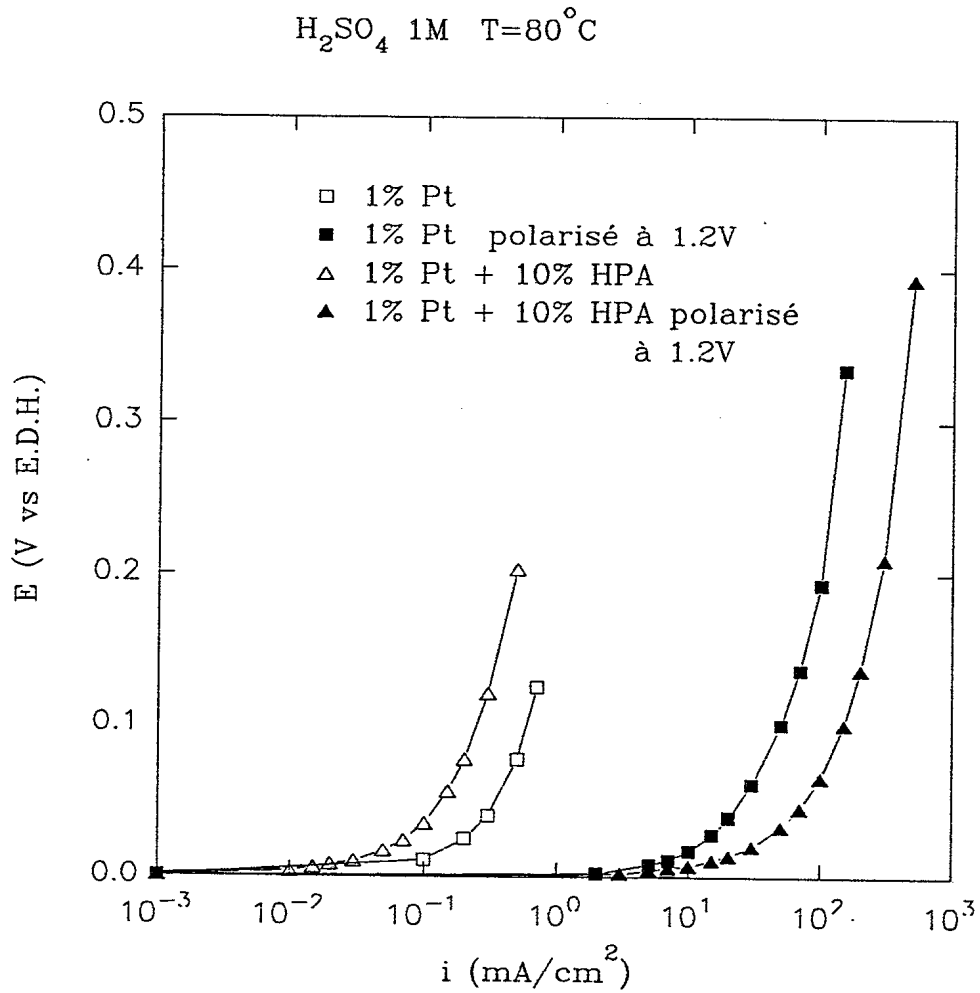


Figure 3: Courbes de polarisation intensité-potential de l'oxydation de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 1M sur électrodes de 1 % Pt ou 1 % Pt avec 10 % HPAs qui ont subi différents traitements préalables.

CONCLUSION

Ce projet a permis d'élaborer des matériaux en présence d'héropolyacides ou d'isopolyacides peu onéreux et très performants, d'une part pour la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu acide et basique, et d'autre part pour l'oxydation de l'hydrogène dans les piles à combustibles en milieu H_2SO_4 1 M à 80°C .

- a) Les conditions de préparation de ces matériaux ont été établies et sont maintenant très bien maîtrisées.
- b) Les performances de ces électrodes ont été déterminées et les résultats obtenus montrent qu'ils sont nettement plus performants que les matériaux élaborés jusqu'à présent.
- c) Dans le cas de la réaction de dégagement de l'hydrogène, les matériaux élaborés présentent un intérêt certain car leur utilisation permettrait un gain en surtension d'au moins 300 mV à $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Des compagnies de production d'hydrogène électrolytique portent un intérêt certain à ces résultats.
- d) Dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène, c'est la première fois, et ceci sans optimiser la couche d'électrocatalyseur à déposer à la surface de l'électrode, que des électrodes avec moins de 5 % en poids de métaux nobles présentent des performances au moins égales à celles des électrodes avec 10 % de Pt. Un brevet a été soumis au Département de Défense nationale pour protéger ces électrodes et un autre est en cours de préparation.

Plusieurs points restent à élucider afin d'optimiser l'utilisation de ces électrodes et de rechercher d'autres matériaux plus performants.

- a) L'étude du comportement des électrodes dans une vraie pile à combustible H_2/O_2 , dans H_2SO_4 1 M à 80°C pouvant recevoir des électrodes de 100 cm^2 .

- b) Correler les propriétés électrocatalytiques de l'ensemble des électrodes à leurs propriétés physico-chimiques.
- c) Poursuivre l'étude du comportement à long terme des électrodes (étude de la stabilité en fonction du temps) dans H_2SO_4 1 M à 80°C pour piles à combustible à l'électrolyte polymère solide (EPS) (technologie de pointe au Canada).
- d) Développer de nombreux matériaux pour piles à combustibles EPS avec d'autres métaux nobles autre que Pt ou Pd en présence de HPAs ou IPAs.

RÉFÉRENCES

1. KEITA, B. et NADJO, L. (1985), *J. Electroanal. Chem.* 191, 411.
2. KEITA, B. et NADJO, L. (1986), *J. Electroanal. Chem.* 199, 229.
3. McEVOY, A.J. et GRATZEL, M. (1986), *J. Electroanal. Chem.* 209, 391.
4. KEITA, B. et NADJO, L. (1987), *J. Electroanal. Chem.* 279, 65.
5. SAVADOGO, O. (1989), *The Proceedings of the 13th International Precious Metals Institute (IPMI)*, Ed. B. Harris, IPMI, Allentown, USA, 75.
6. SAVADOGO, O. (1989), *Can. J. Chem.* 67, 382.
7. SAVADOGO, O. et THIBAUT, S., *Int. J. Hydrogen Energy* 141, 865 (1989).
8. SAVADOGO, O. et PIRON D.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, 5, 715 (1990).
9. SAVADOGO, O., AMUZGAR, K. et PIRON, D.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 1783 (1990).
10. SAVADOGO, O. et ALLARD C., *Can. Metall. Quat.* 29, 285 (1990).
11. SAVADOGO, O. et ALLARD C., *J. Appl. Electrochem.* 21, 13, 1990.
12. STEDMAN, J. «1985 Fuel Cell Seminar Abstract», p. 138, Courtesy Associated Inc. Washington, DC (1986).

13. STONEHARD, D., BARIS, J. et J. HOCKMARTH, Stanchart Associates, Inc. Final Technical Report DOE/ NASA/0176-10; NASA CR-188223, June 1984.
14. TICIANELLI, E.A., DEROUIN C.R. et S. SRINIVASAN, J. Electroanal. Chem 251, 275 (1988).
15. TICIANELLI, E.A., BEERY, J.G., S. SRINIVASAN, J. Appl. Electrochem. 21, 597 (1991).
16. McELROY, J.F., National Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Washington, DC, 1983, p. 123.
17. SAVADOGO, O. «The hydrogen evolution reaction in alkaline medium on nickel modified with WO_4^{2-} or MoO_4^{2-} ». Electrochemica Acta (in press).
18. SAVADOGO, O. «Surface chemistry and Electrocatalytic Activity of the H.E.R. on nickel modified with heteropolyacids» (HPAS), J. Electrochem. Soc. 139, 1082 (1992).
19. SAVADOGO, O. et S. Lévesque, «The hydrogen evolution reaction in an acid medium on nickel electrodeposited with $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ or MoO_4^{2-} », J. Appl. Electrochem, 21, 457 (1991).
20. SAVADOGO, O., LÉVESQUE, S., NDZEBET, E., LESSARD, J. et A. MARTEL, «Comparaison between the hydrogen evolution reaction in acid and basic medium on nickel electrodeposited with $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ and cobalt raney electrodes», Int. J. Hydrogen Energy. (in press).
22. AMUZGAR, K. et O. SAVADOGO, «Synergetic effect of electrode activation on the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium in the case of Pt, Pd, Ni and Cu electrodes», J. Appl. Electrochemistry 22, 166 (1992).

23. SAVADOGO O. et E. FORGET, «Nickel electrodeposited with $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ for Hydrogen Evolution in basic medium », Int. J. Hydrogen Energy 16, 665, (1991).
24. SAVADOGO, O. et G. BARTOLLACCI, «The hydrogen evolution reaction in acid medium on nickel-copper alloy electrodeposited with heteropolyacids», Inter. J. Hydrogen Energy, (in press).
25. SAVADOGO, O. et E. NDZEBET «Electrocatalytic activity of the H.E.R. in KOH 3 M on nickel electrodeposited with Co^{2+} and $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ or $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.
26. SAVADOGO, O. et E. NDZEBET «The hydrogen evolution reaction (H.E.R.) on nickel electrodeposited with $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ and Cu^{2+} ions in acid or basic medium», J. Appl. Electrochem (accepted).

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF FORM
(highest classification of Title, Abstract, Keywords)

DOCUMENT CONTROL DATA

(Security classification of title, body of abstract and indexing annotation must be entered when the overall document is classified)

1. ORIGINATOR (the name and address of the organization preparing the document. Organizations for whom the document was prepared, e.g. Establishment sponsoring a contractor's report, or tasking agency, are entered in section 8.) Centre de Développement Technologique Ecole Polytechnique 3744, Jean Brillant, Montréal, H3C 3A7		2. SECURITY CLASSIFICATION (overall security classification of the document, including special warning terms if applicable) Sans classification	
3. TITLE (the complete document title as indicated on the title page. Its classification should be indicated by the appropriate abbreviation (S,C or U) in parentheses after the title.) Elaboration et Etude du Comportement de Nouvelles Electrodes Electrocatalytiques. (U)			
4. AUTHORS (Last name, first name, middle initial) SAVADOGO, O., LEVESQUE, S., NDZEBET, E.			
5. DATE OF PUBLICATION (month and year of publication of document) Août 1992	6a. NO. OF PAGES (total containing information. Include Annexes, Appendices, etc.) 22	6b. NO. OF REFS (total cited in document) 26	
7. DESCRIPTIVE NOTES (the category of the document, e.g. technical report, technical note or memorandum. If appropriate, enter the type of report, e.g. interim, progress, summary, annual or final. Give the inclusive dates when a specific reporting period is covered.) Rapport Contracteur. Rapport Final. 1990-1992.			
8. SPONSORING ACTIVITY (the name of the department project office or laboratory sponsoring the research and development. Include the address.) CR Dev/DRDA Edifice Constitution 305 Rideau, Ottawa, Ont K1A 0K2			
9a. PROJECT OR GRANT NO. (if appropriate, the applicable research and development project or grant number under which the document was written. Please specify whether project or grant) Projet DRDA 08	9b. CONTRACT NO. (if appropriate, the applicable number under which the document was written) 64SS.W2207-0-AF04		
10a. ORIGINATOR'S DOCUMENT NUMBER (the official document number by which the document is identified by the originating activity. This number must be unique to this document.) Rapport Final. Projet C.D.T. P1442	10b. OTHER DOCUMENT NOS. (Any other numbers which may be assigned this document either by the originator or by the sponsor)		
11. DOCUMENT AVAILABILITY (any limitations on further dissemination of the document, other than those imposed by security classification) (X) Unlimited distribution () Distribution limited to defence departments and defence contractors; further distribution only as approved () Distribution limited to defence departments and Canadian defence contractors; further distribution only as approved () Distribution limited to government departments and agencies; further distribution only as approved () Distribution limited to defence departments; further distribution only as approved () Other (please specify):			
12. DOCUMENT ANNOUNCEMENT (any limitation to the bibliographic announcement of this document. This will normally correspond to the Document Availability (11). However, where further distribution (beyond the audience specified in 11) is possible, a wider announcement audience may be selected.)			

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF FORM

DCD03 2/06/87

SECURITY CLASSIFICATION OF FORM

13. ABSTRACT (a brief and factual summary of the document. It may also appear elsewhere in the body of the document itself. It is highly desirable that the abstract of classified documents be unclassified. Each paragraph of the abstract shall begin with an indication of the security classification of the information in the paragraph (unless the document itself is unclassified) represented as (S), (C), or (U). It is not necessary to include here abstracts in both official languages unless the text is bilingual).

Des électrodes peu onéreuses et très performantes vis-à-vis la réaction du dégagement de l'hydrogène en milieu acide et basique ont été réalisées en présence d'hétéropolyacides et d'isopolyacides. Un gain en surtension de l'ordre de 300 mV à 250 mA/cm² a été obtenu. Des électrodes ayant moins de 5% en poids de métaux nobles ont présenté des performances équivalentes à celles des électrodes avec 10% en platine.

14. KEYWORDS, DESCRIPTORS or IDENTIFIERS (technically meaningful terms or short phrases that characterize a document and could be helpful in cataloguing the document. They should be selected so that no security classification is required. Identifiers, such as equipment model designation, trade name, military project code name, geographic location may also be included. If possible keywords should be selected from a published thesaurus. e.g. Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TEST) and that thesaurus-identified. If it is not possible to select indexing terms which are Unclassified, the classification of each should be indicated as with the title.)

Fabrication d'électrodes.
Composés hétéropolyacides.
Surtension au dégagement de l'hydrogène en milieu acide et basique.

SYSTEM # 134725

NO. OF COPIES NOMBRE DE COPIES 1	COPY NO. COPIE N° 1	INFORMATION SCIENTIST'S INITIALS INITIALES DE L'AGENT D'INFORMATION SCIENTIFIQUE JL
AQUISITION ROUTE FOURNI PAR	▶ DRDA	
DATE	▶ 13 OCTOBER 1993	
DSIS ACCESSION NO. NUMÉRO DSIS	▶	

DND 1168 (6-87)



**PLEASE RETURN THIS DOCUMENT
TO THE FOLLOWING ADDRESS:**

DIRECTOR
SCIENTIFIC INFORMATION SERVICES
NATIONAL DEFENCE
HEADQUARTERS
OTTAWA, ONT. - CANADA K1A 0K2

**PRIÈRE DE RETOURNER CE DOCUMENT
À L'ADRESSE SUIVANTE:**

DIRECTEUR
SERVICES D'INFORMATION SCIENTIFIQUES
QUARTIER GÉNÉRAL
DE LA DÉFENSE NATIONALE
OTTAWA, ONT. - CANADA K1A 0K2