

**République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés**

**Mémoire de Projet de Fin d'Étude
2ème Année Master**

Préparation et caractérisation d'un catalyseur supporté

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des matériaux

Présenté par :

ABBES Samia

BETIHI Bouchra

Sous la direction de :

Dr CHELAGHMIA Mohamed Lyamine

Année 2021/2022

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le clément et le miséricordieux, nous remercions le bon dieu, de nous avoir donné la santé, la volonté, la patience et les moyens afin que nous puissions accomplir ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement du docteur Mohamed Lyamine Chelaghmia, que nous remercions beaucoup pour son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience, ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui nous a permis de réaliser ce travail dans une atmosphère des plus agréables. Merci beaucoup

Nous adressons également mes grands remerciements à Mme Makhlouf Fatima Zahra et Drissi Widad et Boukharouba Chahira, pour leur grand soutien à tous égards pendant ma période de stage.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir de leurs connaissances.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de génie des procédés des matériaux.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous toujours en courage au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

En signe d'amour, de gratitude et de respect, je dédie ce modeste travail.

A celle qui s'est toujours dévouée et sacrifiée pour moi ; celle qui m'a aidée du mieux qu'elle pouvait pour réussir ; celle qui m'a accompagnée tout au long de ce parcours périlleux; celle qui a toujours été là dans mes moments de détresse et qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin, ma très chère mère **Hida**.

A celui qui m'a toujours encouragé et soutenu moralement et financièrement pour atteindre ce niveau, mon très cher père **Kamel**.

A celles qui m'ont toujours aidée, écoutée, soutenue et encouragée tout au long de mon parcours ; celles qui ont toujours été présentes pour moi, mes sœurs **Leila, Hanane, Wafa, Nora, Afrah**, et ses fils, **Thana, Ayoub, Abd Anour, Ishak**.

A celle qui m'a encouragé moralement, mon mari **Adel** et sa mère **Saïda**.

A toute la famille, À mon binôme **Betihi Bouchra**.

A Mes chers amis et collègues.

Je tiens enfin à dédier ce travail à tous ceux qui m'ont aidé à le terminer.

Que Dieu accepte notre travail.

"Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs rêves"

Eleanor Rosevelt.

ABBES Samia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mon père qui, malgré sa mort et son éloignement de moi, m'a donné la force de
terminer ma carrière universitaire

J'espère que vous êtes fier et que vous trouverez ici le résultat de nombreuses
années de

Des sacrifices et des difficultés pour m'aider à avancer La vie.

A ma mère, que Dieu la protège, qui était un secret Ma patience et suivre mes
études et quiconque a Cela a fonctionné pour mon succès.

A mes frères **Badr al-Din, Yahya, et Rafik** mes sœurs **Wissem et Leila** et ses fils,
Taim et Ahmad.

A mon mari ; **Aymen** A mon très chère belle-famille

A ma Très chère binôme «**Abbes Samia** »

Que Dieu les protège d'eux

Pris en charge à tout moment.

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

A mes chers amis.

Pour ceux qui m'aiment. Je te dédie tout ce travail Projet de diplôme.

Et à la fin. Je me remercie d'avoir surmonté toutes les étapes et les difficultés pour en arriver
là, grâce à Dieu.

BETIHI Bouchra

Table des matières

Liste des figures.....	v
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
Résumé.....	xi
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur les piles à combustible

I.1. Pile à combustible.....	8
I.1.1. Définition.....	8
I.1.2.Principe de Fonctionnement.....	8
I.1.3. Historique de pile à combustible.....	9
I.1.4. Différents types de piles à combustible	10
I.1.4.1. Pile à combustible alcaline(AFC).....	11
I.1.4.2. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).....	11
I.1.4.3.Pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	13
I.1.4.4. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC).....	14
I.1.4.5. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	15
I.1.5. Pile à combustible à alcools directe (DAFC).....	17
I.1.5.1. Pile à combustible à méthanol direct.....	18
I.1.5.1.1. Principe de fonctionnement.....	18
I.1.5.1.2. Avantages et inconvénients.....	19
I.1.5.2. Pile à combustible à éthanol direct.....	20
I.1.5.2.1. Principe de fonctionnement.....	20
I.1.5.2.2. Avantages et inconvénients.....	20
I.2. Avantages et les inconvénients de la pile à combustible.....	21
I.3. les obstacles technologiques.....	23
I.4. Conclusion.....	24

CHAPITRE II

Généralistes sur la catalyse et les catalyseurs

II.1. Introduction.....	29
II.2. Découverte.....	30
II.3. Catalyseur.....	31
II.3.1. Définitions.....	31
II.3.2. Classification des catalyseurs	32
II.3.2.1. Classification selon la nature de milieux réactionnelle.....	33
II.3.2.1.1. Catalyse hétérogène.....	33
II.3.2.1.2. Catalyse homogène.....	34
II.3.2.1.3. Catalyses enzymatique.....	35
II.3.2.2. Classification selon la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel.....	36
II.3.2.2.1. Catalyse acido-basique.....	36
II.3.2.2.2. Catalyse d'oxydo-réduction.....	37
II.3.3. Le cycle catalytique.....	37

II.3.4. Propriétés des catalyseurs.....	39
II.3.4.1. Les propriétés fondamentales.....	39
II.3.4.1.1. L'activité catalytique.....	39
II.3.4.1.2. Sélectivité.....	39
II.3.4.1.3. Stabilité.....	40
II.3.4.2. Les propriétés secondaires.....	40
II.3.4.2.1. Morphologie.....	40
II.3.4.2.2. Régénérabilité.....	40
II.4. Méthodes d'élaboration.....	41
II.4.1. Méthodes physiques.....	41
II.4.1.1. Pyrolyse LASER.....	41
II.4.1.2. Le Dépôt physique en phase vapeur.....	42
II.4.2. Méthodes chimiques.....	43
II.4.2.1. La technique sol-gel.....	43
II.4.2.2. La méthode de co-précipitation.....	44
II.4.3. Méthodes électrochimiques.....	45
II.4.3.1. L'électrodéposition.....	45
II.5. Application du catalyseur.....	47
II.5.1. Raffinage du pétrole.....	47
II.5.2. Industrie chimique.....	49
II.5.3. Environnement.....	49
II.6. Les domaines du catalyseur dans la pile à combustible	50
II.7. Mécanismes d'oxydation des premiers alcools.....	51
II.7.1. Mécanismes d'oxydation du méthanol.....	51
II.7.2. Mécanismes d'oxydation de l'éthanol.....	52
II.8. Conclusion.....	53

CHAPITRE III

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

III.1. Produits chimiques et montage expérimental	59
III.1.1. Produits chimiques.....	59
III.1.2. Montage expérimental.....	59
III.1.2.1. Dispositif électrochimique.....	59
III.1.2.1.1. Cellule électrochimique.....	60
III.1.2.1.1.1. Électrode de référence.....	61
III.1.2.1.1.2. Électrode auxiliaire.....	62
III.1.2.1.1.3. Électrode de travail.....	63
III.1.2.1.2. Potentiostat/Galvanostat.....	64
III.1.2.1.3. Équipements secondaires.....	65
III.1.2.1.3.1. Agitateur magnétique à plaque chauffante.....	65
III.1.2.1.3.2. Étuve U de Memmert.....	66
III.1.2.1.3.3. Bain de nettoyage Ultrason-H.....	67
III.2. Techniques et matériels de caractérisation.....	68
III.2.1. Techniques de caractérisation électrochimique.....	68
III.2.1.1. Voltampérométrie cyclique.....	68
III.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	69
III.2.1.3. La chronoampérométrie.....	70
III.2.2. Matériels de caractérisation morphologique et structurale.....	71
III.2.2.1. La Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71

III.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	72
III.3. Protocole de nettoyage.....	74
III.3.1 Nettoyage de la cellule électrochimique.....	74
III.4. Conclusion.....	74

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV.1. Elaboration des dépôts Ni/C	77
IV.2. Caractérisations des Ni/C.....	77
IV.2.1. Caractérisation structurale et morphologique.....	77
IV.2.2. Caractérisations électrochimiques.....	79
IV.2.2.1. Caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance	79
IV.2.2.2. Caractérisations électrochimiques par voltamétrie	82
IV.3. Étude de l'oxydation électrocatalytique du méthanol et de l'éthanol.....	85
IV.3.1. Étude de l'oxydation électrocatalytique du méthanol.....	85
IV.3.1.1. Effet de la vitesse de balayage.....	86
IV.3.1.2. Effet de la concentration du méthanol.....	87
IV.3.2. Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol.....	89
IV.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage.....	90
IV.3.2.2. Effet de la concentration de l'éthanol.....	92
VI.4. Conclusion.....	94
Conclusion générale.....	96

Liste des figures

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur les piles à combustible

Figure I.1: Principe de conversion directe en électricité.....	8
Figure I.2: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.....	9
Figure I.3: Pile à combustible alcaline (AFC).....	11
Figure I.4: Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).....	12
Figure I.5: Pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	14
Figure I.6: Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC).....	15
Figure I.7: Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	16
Figure I.8: Pile à combustible à méthanol direct.....	19
Figure I.9: Pile à combustible à éthanol direct.....	21

CHAPITRE II

Généralistes sur la catalyse et les catalyseurs

Figure II.1 : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_a sans catalyseur et E_a (Cat) en présence d'un catalyseur.....	32
Figure II.2 : Classification des catalyseurs.....	33
Figure II.3 : La catalyse homogène.....	34
Figure II.4 La catalyse hétérogène.....	35
Figure II.5 : Mécanisme de catalyse enzymatique.....	36
Figure II.6 : a) Cycle catalytique. b) Exemple de cycle catalytique : hydroformylation d'un alcène.....	38
Figure II.7 : La méthode pyrolyse LASER.....	42
Figure II.8 : Le principe du procédé PVD.....	43
Figure II.9 : Le procédés sol-gel.....	44
Figure II.10 : La méthode de co-précipitation d'élaboration d'un catalyseur.....	45
Figure II.11 : Le montage d'une cellule d'électrolyse.....	47
Figure II.12 : Mécanismes proposés pour l'oxydation électro catalytique du méthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique).....	52
Figure II.13 : Le mécanisme de réaction d'électro-oxydation de l'éthanol.....	53

CHAPITRE III :

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

Figure III.1 : Représentation du dispositif expérimental.....	60
Figure III.2 : La cellule électrochimique.....	61
Figure III.3 : L'électrode de référence.....	62
Figure III.4 : L'électrode de travail.....	63
Figure III.5 : L'électrode auxiliaire.....	64
Figure III.6 : Potentiostat/Galvanostat.....	65
Figure III.7 : Agitateur magnétique à plaque chauffante	66
Figure III.8 : Etuve U de memmert.....	67
Figure III.9 : Ultrason-H de marque J.P Selecta utilisé dans ce travail.....	68
Figure III.10 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	69
Figure III.11 : Allure générale d'une courbe courant-temps.....	71

Figure III.12 : Microscope électronique à balayage FlexSEM 1000 II.....	72
Figure III.13 : Diffractomètre de rayons X de modèle XRDynamic 500.....	73

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Figure IV.1 : Photos en microscopie électronique à balayage de particules de nickel préparés par voltammétrie cyclique	78
Figure IV.2 : Images DRX obtenues sur électrodes de graphite non modifiée et électrode modifiée Ni/C.....	79
Figure IV.3 : (a) Diagramme de Nyquist relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M du méthanol (rouge). (b) Diagramme de Nyquist relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M d'éthanol (rouge).....	81
Figure IV.4 : Voltampérogramme relatif à l'électrooxydation du Ni/C dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s.....	83
Figure IV.5 : (a) voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Ni/C dans 0.1 M NaOH, à différentes vitesses de balayage, (b) Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage	84
Figure IV.6 : Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M Méthanol (rouge), vitesse de balayage 50mV/s	85
Figure IV.7 : (a) Voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol sur Ni/C en fonction de la vitesse de balayage, (b) Dépendance du pic anodique et cathodique de l'électrooxydation du méthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni/C.....	87
Figure IV.8 : (a) Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 M NaOH sur Ni/C à différente concentrations du méthanol, vitesse de balayage 50 mV/s, (b) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol obtenu à différente concentrations de l'alcool, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	88
Figure IV.9 : Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans.0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M d'éthanol (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s.....	90
Figure IV.10 : (a) Voltampérogrammes de l'électrooxydation d'éthanol obtenus sur Ni/C en fonction de la vitesse de balayage, (b) Dépendance du pic anodique et cathodique de l'électrooxydation d'éthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni/C.....	91
Figure IV.11 : (a) Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 M NaOH sur Ni/C à différente concentrations d'éthanol, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol obtenus à différente concentrations de l'alcool, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	93

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur les piles à combustible

Tableau I.1 : Différents types de la pile à combustible.....	17
Tableau I.2 : Liste des avantages et inconvénients des différents types de piles à combustible.....	22

CHAPITRE III :

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

Tableau III.1 : Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	59
--	----

Liste des abréviations

PAC	Pile à combustible
AFC	Piles alcalines ou Alkaline Fuel Cell
MCFC	Piles à carbonates fondus ou Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Piles à oxyde solide ou Solid Oxide Fuel Cell
PAFC	Piles à acide phosphorique ou Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Piles à membrane échangeuse de protons ou Proton Exchange Membrane Fuel Cell
DAFC	Piles à combustible à alcool direct ou Direct Alcohol Fuel Cell
DMFC	Piles à combustible à méthanol direct ou Direct Methanol Fuel Cell
DEFC	Piles à combustible à éthanol direct ou Direct Ethanol Fuel Cell
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
HdT	Hydrotraitements
FCC	Craquage catalytique des fluides
PFSI	Perfluorosulfonate ionomère
ACV	Analyse comparative du cycle de vie
NaOH	Hydroxyde de Sodium
H₂SO₄	Acide sulfurique
NiSO₄·6H₂O	Sulfate de nickel hexahydraté
CH₃CH₂OH	Ethanol
CH₃OH	Méthanol
MFC	Piles à combustible microbiennes
SMX	Sulfaméthoxazole
PEM	Piles à combustible à hydrogène
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ET	Electrode de travail
Ag/AgCl	Electrode de chlorure d'argent
VC	Voltampérométrie cyclique
Ni(OH)₂	Hydroxyde de nickel
NiOOH	Oxy-hydroxyde de nickel
E_a	Potentiel anodique
E_c	Potentiel cathodique
I_a	Courant anodique
I_c	Courant cathodique.
MEB	Microscopie électronique à balayage

EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
DRX	Diffraction de rayons X

Résumé

Les piles à combustible à alcool direct, dans lesquelles l'oxydation électrocatalytique du méthanol et de l'éthanol a lieu, sont l'une des technologies les plus prometteuses pour faciliter le passage aux sources d'énergie renouvelables. Cependant, ils souffrent toujours des prix élevés des catalyseurs, ainsi que de la cinétique lente de la réaction d'oxydation d'alcool. Par conséquent, ici, des particules de nickel supporté sur le graphite activé ($\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$) ont été fabriquées via une simple méthode électrochimique et utilisées comme électrocatalyseur pour la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol. Le prétraitement d'activation électrochimique in situ a été proposé pour concevoir un électrocatalyseur hautement actif. Le $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$, qui avait des caractéristiques structurales distinctives ainsi que des effets synergiques robustes, a surpassé l'électrocatalyseur Ni commercial en termes d'activité catalytique vers la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol, avec des valeurs de densité de courant de pointe anodique élevées. Ce travail de recherche ouvre la voie à une technique unique de fabrication d'électrocatalyseurs performants et peu coûteux qui pourraient être utilisés dans la technologie des piles à combustible à la place des électrocatalyseurs Ni existants.

Mots clés : Électrode en graphite activé, particules de Nickel, électrocatalytiques, oxydation, méthanol, éthanol, l'électrodéposition, voltampérométrie cyclique.

Abstract

Direct alcohol fuel cells, in which electrocatalytic oxidation of methanol or ethanol takes place, are one of the most promising technologies for facilitating the shift to renewable energy sources. However, they still suffer from high-catalyst-prices, as well as sluggish kinetics of methanol and ethanol oxidation reaction. Therefore, herein, Nickel (II) hydroxide supported activated graphite ($\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$) was fabricated via facile electrochemical method and utilized as electrocatalyst for methanol and ethanol oxidation reaction. The in-situ electrochemical activation pre-treatment was proposed to engineer a highly active electrocatalyst. The $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$, which had distinctive structural features along with robust synergistic effects, outperformed the commercial Ni electrocatalyst in terms of catalytic activity towards methanol and ethanol oxidation reaction. This research lays the door for a unique technique to manufacture high-performance, low-cost electrocatalysts that might be used in fuel cell technology instead of existing Pd electrocatalysts.

Keywords: Activated graphite electrode, Nickel particles, electrocatalytics, oxidation, methanol, ethanol, electroplating, cyclic voltammetry.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'énergie qui a une importance cruciale dans la vie quotidienne, joue un rôle très important au développement socio-économique. L'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Les sources d'énergie peuvent être classées en énergies dites "fossiles" non renouvelables, les énergies renouvelables et les énergies nucléaires [1].

La demande d'énergie augmente alors que les principales sources d'énergie non renouvelables, le pétrole (33% de la production mondiale en 20081), le charbon (27% de la production mondiale en 20081) et le gaz naturel (21% de la production mondiale en 20081) sont par définition des ressources limitées [2].

Les combustibles fossiles ont fourni et fourniront encore pendant de nombreuses années une contribution essentielle au développement économique. Cependant, pour étendre l'accès à la mobilité à une plus grande partie de l'humanité, tout en minimisant les émissions de gaz à effet de serre, il deviendra nécessaire d'élargir et de diversifier les sources d'énergie [3].

De nos jours, on parle de plus en plus du changement climatique, de la pollution de l'air qui entraîne une dégradation de l'environnement, ainsi que de l'épuisement des ressources énergétiques fossiles qui met en péril la sécurité de l'approvisionnement énergétique. Tous ces problèmes nous amènent à rechercher des solutions efficaces et durables [4].

Parmi ces solutions : l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie de la biomasse, l'énergie géothermique et compte tenu des préoccupations liées à la consommation mondiale d'énergie, notamment électrique, et des contraintes environnementales, une nouvelle méthode de conversion d'énergie s'impose : la pile à combustible (PAC) [5].

Parmi ces sources les PACs ont attiré de plus en plus l'attention, Le principe de fonctionnement de ces PACs est assez simple : l'oxydation d'un combustible réducteur sur une

électrode (anode) et la réduction d'un oxydant sur la seconde électrode (cathode), permet la production simultanée d'électricité et de chaleur.

Parmi les combustibles des PACs, on trouve l'hydrogène qui est actuellement considéré comme un vecteur énergétique prometteur pour le domaine des transports malgré son utilisation dans de nombreux processus industriels. Il est ainsi utilisé au cours du raffinage du pétrole lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, lors de la synthèse du méthanol ou encore pour la synthèse d'hydrocarbures. On plus, la synthèse de l'ammoniac représente le procédé consommant le plus d'hydrogène au niveau mondial.

Son application actuelle au niveau des PACs repose sur sa facilité à réagir avec l'oxygène de l'air pour produire, en plus de l'énergie souhaitée, l'eau comme produit secondaire [1]. Des très nombreux travaux engagés depuis une décennie pour la production d'électricité par piles à combustible à hydrogène en témoignent.

Produit aujourd'hui à partir des hydrocarbures fossiles, cet « hydrogène – énergie » peut en effet constituer un vecteur beaucoup plus propre de leur énergie [6].

La production propre et efficace de l'hydrogène et les difficultés de stockage et de distribution à grande échelle sont les principaux inconvénients pour une application et une commercialisation des piles à combustible à alimentation directe en hydrogène (PEMFC), notamment dans le domaine du transport (véhicules électriques). En conséquence, de nombreux efforts ont été consacrés à l'oxydation électrochimique directe des carburants à base d'alcool et d'hydrocarbures. Les combustibles liquides organiques se caractérisent par une densité énergétique élevée, tandis que la force électromotrice associée à leur combustion électrochimique en CO₂ est comparable à celle de la combustion d'hydrogène en eau [7].

Il existe plusieurs types de piles à combustible, celles alimentées directement par les alcools (DAFCs), principalement par le méthanol ou l'éthanol, ont été le sujet de nombreuses recherches, en raison de leur faible température de fonctionnement (<100 °C) et leur

combustible sous forme liquide. En effet, leur mode de fonctionnement les rend particulièrement adaptées à une large gamme d'applications (spatial, transports, installations stationnaires, électronique portable, etc.).

Il est connu par ailleurs, que le platine constitue un des seuls catalyseurs réellement actifs pour les oxydations électrochimiques des alcools.

Le platine interagit avec de nombreuses molécules, ce qui en fait un catalyseur très recherché. À température ambiante, il résiste cependant à de nombreuses attaques chimiques : il ne s'oxyde pas à l'air libre, et n'est corrodé que par les cyanures, les halogènes, le soufre et les métaux alcalins caustiques. Sauf à l'état de micro- ou nanoparticules, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, mais il se dissout dans l'eau régale (mélange de ces deux acides). A haute température (à partir de 600 °C), il réagit avec le dioxygène de l'air pour former un oxyde volatil (PtO_2) ; oxyde lamellaire stable, qui a également un pouvoir catalytique (catalyseur d'Adams), et qui peut être réduit en platine colloïdal par le dihydrogène in situ [8]. S'il est de loin le catalyseur le plus performant pour ces systèmes, il présente plusieurs inconvénients.

Cependant quelques dizaines de ppm de CO suffisent pour empoisonner le catalyseur en s'adsorbant irréversiblement sur ses sites actifs. L'oxydation du CO est thermodynamiquement possible au potentiel de fonctionnement de l'anode.

Une parade à cette sensibilité du platine à l'empoisonnement par le CO est de déposer des traces de ruthénium en surface du platine. Cette solution a l'inconvénient d'apporter un autre métal précieux et donc d'augmenter le coût. Le vieillissement de la pile dû à la dégradation de la couche active du catalyseur est également un problème lié à l'utilisation du platine aux électrodes [9].

Afin de réduire la quantité de platine sans diminuer les performances de la pile, des catalyseurs de type platine associé à un autre métal, désignés par la suite Pt-M (M étant le plus

souvent un métal de transition) ont été développés. L'idée est de remplacer partiellement le platine par un métal de transition de la première série qui, bien que moins stable en milieu corrosif, possède des propriétés catalytiques. Cependant le coût élevé du platine limite leurs applications commerciales.

Ces dernières années le développement des électrocatalyseurs sans platine avec seulement des métaux de transition, leurs oxydes et hydroxydes, à faible coût (Co, NiO, ZnO, Ni(OH)₂, etc.) attirent de plus en plus l'attention [10].

Le nickel est un type de matériau peu coûteux et hautement catalytique parmi ces médiateurs et constitue un candidat prometteur pour l'oxydation du méthanol et de l'éthanol sans platine. Sa performance électrocatalytique dépend de la formation de Ni(OH)₂ en tant qu'oxydant puissant de petites molécules organiques dans des conditions alcalines [11].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à élaborer un électrocatalyseur métallique à base des particules de nickel supporté sur le graphite activé, et d'étudier leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis l'oxydation anodique du méthanol et de l'éthanol dans le milieu alcalin.

Ce mémoire sera divisé en quatre parties principales ils sont :

Tout d'abord, dans un premier chapitre, nous étudions les généralités sur les piles à combustible (PAC). Nous allons commencer par quelques définitions et un bref historique, puis nous donnons leur principe de fonctionnement ainsi que les types de PAC et les applications les plus utiles, enfin les obstacles technologiques les plus importants.

Un deuxième chapitre donnera des connaissances globales sur les catalyseurs. Nous commençons par définir et rappeler l'historique, puis nous indiquons leur classification ainsi que les propriétés et méthodes d'élaboration des catalyseurs, enfin les mécanismes d'oxydation des deux premiers alcools.

Ces premiers travaux introduiront le troisième chapitre, consacré à la mise en forme de tous les produits chimiques et le dispositif expérimental utilisé. Et nous indiquerons les techniques et matériels de caractérisation électrochimique retenus.

Un dernier chapitre sera consacré aux résultats et discussions obtenus sur la partie expérimentales

Enfin, un certain nombre de conclusions seront tirées de ces travaux par rapport aux résultats qui ont été obtenus. Elles seront suivies de perspectives de développement pour les prochaines années.

Référence Bibliographique

- [1] Chamoumi, M. “Nouvelle génération de catalyseur supportés par valorisation d’un résidu d’enrichissement (procédé UGS) d’une scorie de TiO₂: Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane,” mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE SHERBROOKE (QUEBEC), CANADA, 2017.
- [2] Rembelski, D. “Développement d’une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane,” thèse de doctorat en génie des procédés, L’ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE, 2012.
- [3] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/074/38074257. Consulté le 28/04/2022.
- [4] Hassanaly, N. “Modèle dynamique du système d'alimentation d'air pour le contrôle d'une pile à combustible H₂/air de type PEM,” mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES, 2009.
- [5] Belatel, M. Aissous, F, Z. Ferhat, F. “Contribution à l’étude d’une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d’énergie électrique verte,” *Revue des Energies Renouvelables*, vol.15, no.1, pp.13-28, 2012.
- [6] Rabih, S. “Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques,” thèse de doctorat en génie électrique, L’INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE, TOULOUSE, 2008.
- [7] Aissat, F, M. “Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite,” thèse de doctorat en chimie organique appliquée, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE, 2019.
- [8] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Platine-page-3.html>. Consulté 16/05/2022.
- [9] Hugot, N. “Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d’électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons: catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé,” thèse de doctorat en chimie, UNIVERSITE DE LORRAINE, 2013.
- [10] Chelaghmia, M, L. Nacef, M. Affoune, A, M. “Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium” *J Appl Electrochem*, vol.42, pp.819–826, 2012.
- [11] Chelaghmia, M, L. Nacef, M. Affoune, A, M. Pontière, M. “Electrocatalytic Performance of Pt-Ni nanoparticles supported on an activated graphite electrode for ethanol and 2-propanol oxidation,” *The Royal Society of Chemistry*, vol.10, pp.36941-36948, 2020.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES PILES A COMBUSTIBLE

Ce chapitre est consacré à quelques généralités sur les piles à combustible (PACs). Nous commençons d'abord par quelques définitions et un bref historique, ensuite nous donnons leur principe de fonctionnement ainsi que les types des PACs et les applications les plus utiles, enfin les verrous technologiques les plus importants.

I.1. Pile à combustible

I.1.1. Définition

Une pile à combustible c'est un appareil qui converti l'énergie chimique d'un combustible en électricité au travers une réaction chimique contrôlée avec l'oxygène ou d'un autre oxydant (Figure I.1).

Les piles à combustible diffèrent des batteries et des piles classiques en ce qu'elles ont besoin d'un approvisionnement constant en combustible pour fonctionner, mais leur production d'électricité est constante tant que le combustible est fourni [1].

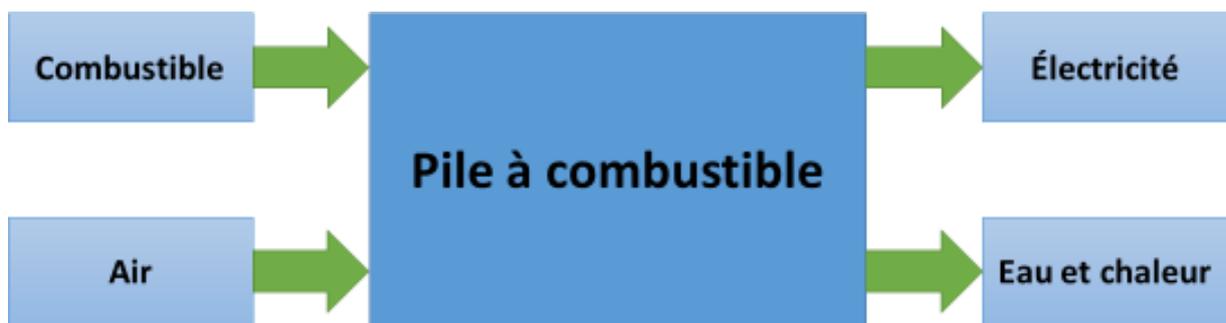


Figure I.1 : Principe de conversion directe en électricité.

I.1.2. Principe de Fonctionnement

Les PACs ont un principe de base similaire à celui de toutes les autres piles : l'oxydoréduction. La principale différence d'un point de vue conceptuel avec les piles classiques concerne la gestion et l'état des espèces chimiques qui réagissent. Dans le cas d'une pile classique, ce sont des phases aqueuses ou solides qui sont contenues dans la pile et sont consommées jusqu'à épuisement, ce qui constitue la fin de vie de la pile. Dans le cas d'une PAC, les espèces chimiques sont des gaz extérieurs à la pile qui sont gérés comme des carburants et comburants classiques (comme l'essence et l'air pour une voiture) [2].

La pile à combustible est constituée fondamentalement d'une anode alimentée en combustible, d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparée l'une de l'autre par un électrolyte qui assure entre elle la liaison ionique.

La réalisation du processus de réaction globale s'effectue en deux étapes simultanées, l'une à l'anode, l'autre à la cathode, dans des conditions d'autant plus proches des conditions réversibles que la charge est plus faible [3]. La figure I.2 illustre le principe de fonctionnement pour une pile à combustible qui utilise l'hydrogène comme combustible :

- **A l'anode :** $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- **A la cathode :** $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- **Bilan globale :** $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

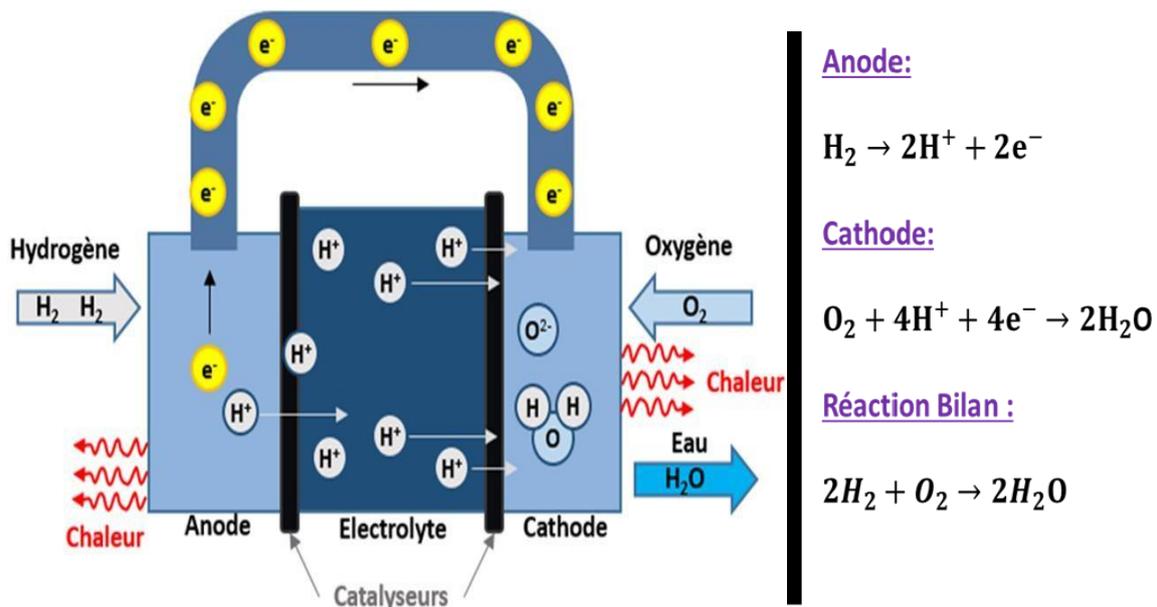


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [4].

I.1.3. Historique de pile à combustible

L'histoire du développement des piles à combustible couvre plus de 170 ans [5]. C'est peu avant 1840 que Sir *William GROVE* a décrit la première pile à combustible. Elle

fonctionnait avec de l'hydrogène et de l'oxygène, à basse température, avec des électrodes en platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte [6].

La même année, Sir. *William GROVE* réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible : il s'agissait d'une pile à hydrogène/oxygène avec des électrodes de platine poreuses et de l'acide sulfurique comme électrolyte. C'est *GROVE*, qui a revendiqué la découverte en 1845 [7].

Au cours des années 1930, un autre scientifique anglais, *Francis Thomas BACON*, entreprit de développer un dispositif opérationnel basé sur l'expérience de *GROVE*. Ses travaux aboutiront vingt ans plus tard à la réalisation d'une batterie d'une puissance d'un kilowatt. Cependant, la découverte et l'industrialisation de 1960 la dynamo mettant la pile à combustible en veilleuse jusqu'aux années 1960.

La consécration ne viendra qu'en 1965 lorsqu'on apprend que les astronautes des capsules *GEMINI* consomment l'eau produite par les générateurs électriques de leur vaisseau spatial. Ces générateurs étaient les premières piles à combustible à être réellement utilisées. Les réalisations de *BACON* suscitent un intérêt scientifique et industriel considérable et des programmes de recherche sont lancés dans les principaux pays développés [8].

I.1.4. Différents types de piles à combustible

La pile à combustible est un générateur efficace d'énergie électrique à partir d'énergie chimique, elle utilise la réaction d'oxydoréduction électrochimique entre le combustible et l'air pour donner de l'électricité [9]. Les piles à combustible sont communément classées en fonction de la nature de l'électrolyte qui détermine la température optimale de fonctionnement [10]. Il existe deux cas :

- **Cas des électrolytes basiques** (Les anions OH^- , O_2^{2-} , CO_3^{2-} de la cathode vers l'anode):

I.1.4.1. Pile à combustible alcaline (AFC)

Les AFC sont basées sur un électrolyte liquide concentré en KOH [11]. L'électrolyte liquide a l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène. Cependant, il ne fonctionne correctement qu'en utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène purs [12].

Les AFC ont l'avantage d'avoir les meilleures performances de toutes les piles à combustible, mais elles ne fonctionnent correctement qu'en utilisant des gaz très purs, ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications (Figure I.3) [13].

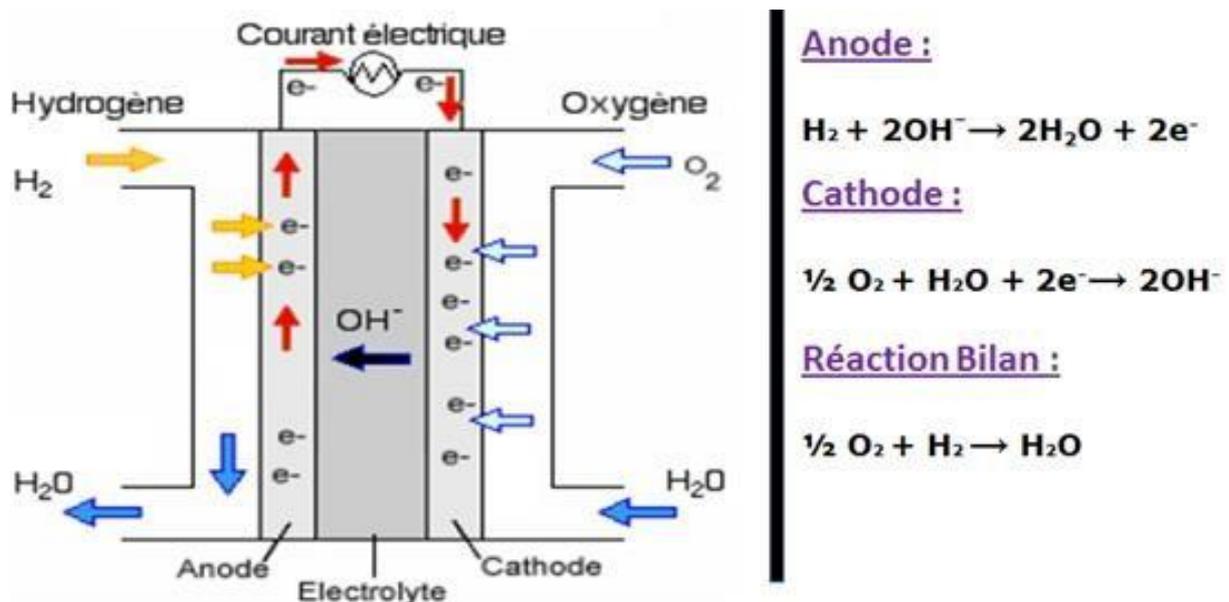


Figure I.3 : Pile à combustible alcaline (AFC) [14].

I.1.4.2. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

La pile à combustible à carbonate fondu utilise un carbonate de métal alcalin (Li , K , Na) comme électrolyte et fonctionne à des températures comprises entre 600 et 700°C. Le conducteur dans cette pile est l'ion carbonate (CO_3^{2-}) [15].

Dans une pile à combustible à carbonate alcalin fondu, représentée schématiquement sur la figure 4, les électrons sont transférés de l'anode à la cathode par un circuit externe. Le courant est transporté dans l'électrolyte par les ions carbonate d'une part (de la cathode vers l'anode) et les cations alcalins d'autre part (de l'anode vers la cathode). A l'anode, les électrons sont produits par l'oxydation du combustible, par exemple l'hydrogène ou le mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. A la cathode, les électrons permettent la réduction de l'oxydant (oxygène de l'air) [16].

Les avantages de cette pile sont le rendement élevé de la pile, car les surtensions sont faibles, la chaleur rejetée peut être utilisée en parallèle et le CO n'est plus un poison catalytique. Parmi les inconvénients, citons la stabilité des matériaux à haute température et la nécessité d'une source de CO_2 pour éviter l'épuisement de la cathode [15].

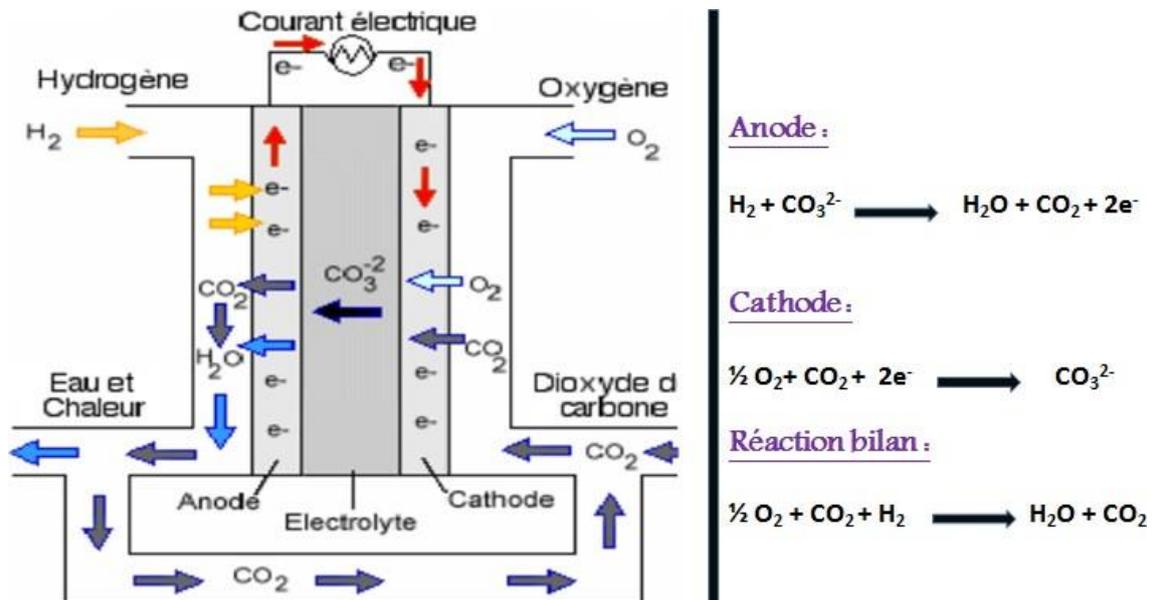


Figure I.4 : Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) [17].

I.1.3.3. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont les dispositifs les plus efficaces connus pour convertir directement l'énergie chimique d'un combustible en électricité. Les recherches sur les SOFC sont nombreuses et leur développement a été long et continu, principalement parce que ces dispositifs présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes. Les SOFC (et les autres piles à combustible) offrent des efficacités de conversion élevées et une alternative écologique aux systèmes modernes basés sur la combustion, mais leur température de fonctionnement élevée (600 à 1000°C) permet une plus grande flexibilité du combustible que la plupart des autres piles à combustible (bien que le choix des matériaux et l'étanchéité puissent être un problème à très haute température) [18].

Une cellule SOFC est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte et alimentées chacune par les gaz réactifs (comburant et combustible). L'oxygène gazeux de l'air est réduit à la cathode en anions oxygène O^{2-} , grâce aux électrons venant de l'anode via le circuit. Les anions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec l'hydrogène. La réaction produit de l'eau à l'anode et libère les électrons dans le circuit extérieur [19].

Les avantages des piles à combustible SOFC sont leur grande efficacité, une diminution des polluants comme NO_2 et SO_2 ou d'autre, la flexibilité des combustibles utilisés, la possibilité de délocaliser la production d'électricité et de faire de la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur) [20].

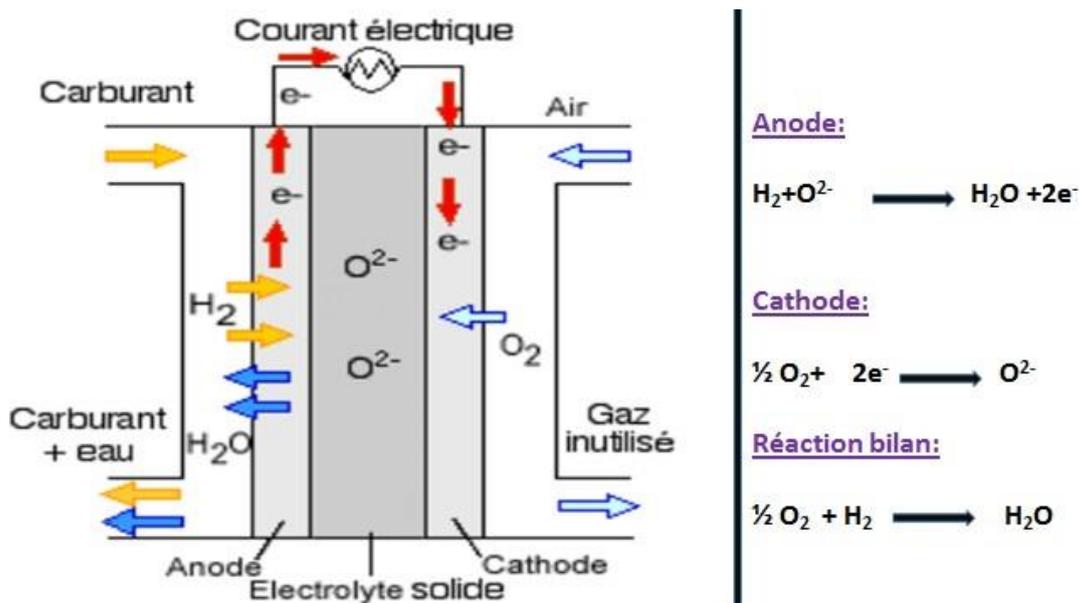


Figure I.5 : Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) [21].

- **Cas des électrolytes acides** (les protons H⁺ migrent de l'anode vers la cathode) :

I.1.4.4. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé en termes de développement et de commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires en tant que générateur électrique. Des centrales électriques PAFC ont été installées dans divers endroits du monde pour fournir de l'électricité, de la chaleur et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux [22].

Les piles à combustible à acide phosphorique utilisent de l'acide phosphorique liquide comme électrolyte très concentré ou pur (H₃PO₄) saturé dans une matrice en carbure de silicium (SiC). Les électrodes sont constituées de papier carbone recouvert d'un catalyseur en platine finement dispersé [23].

Parmi les principaux avantages, citons l'insensibilité de l'acide phosphorique au CO₂, le fonctionnement à haute température, la bonne durée de vie des piles (> 40 000 h) et un

rendement intéressant en cogénération (35 % électricité / 40 % chaleur). Malgré ces avantages, ces PAFC présentent certains inconvénients tels que : l'électrolyte liquide se solidifie en dessous de 42°C, le catalyseur en métal rare et ne convient pas aux applications de petite puissance [24].

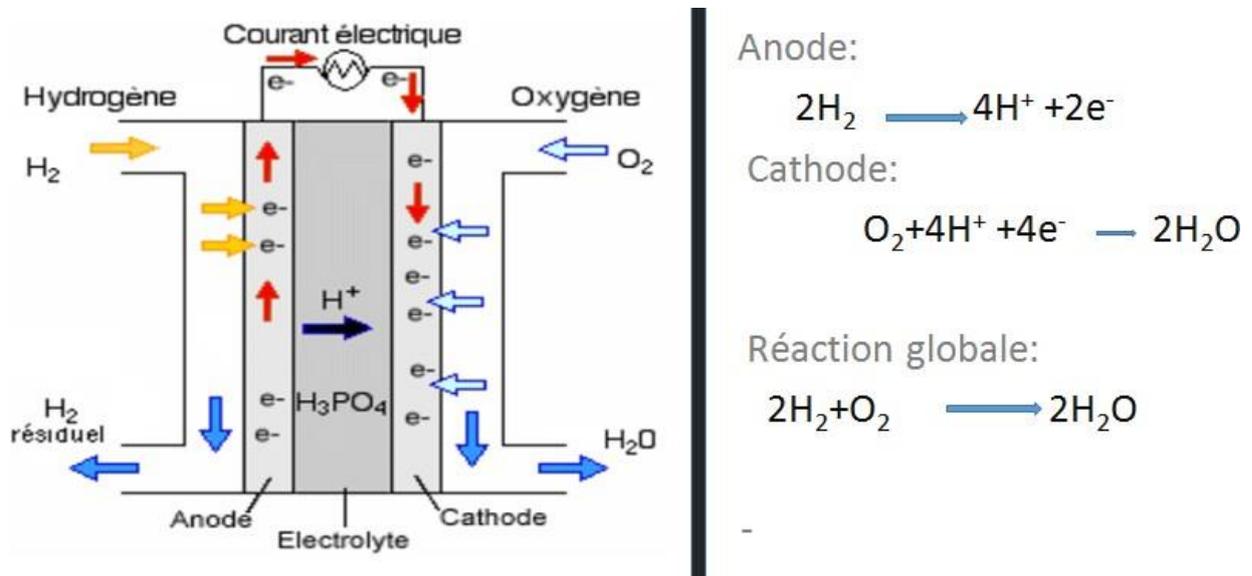


Figure I.6 : Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) [25].

I.1.4.5. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Le choix de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est implicite compte tenu de ses performances intéressantes (faible poids, robustesse, électrolyte solide, démarrage rapide, large gamme de puissance de 1 W à 10 MW, etc.) Il est donc important de pousser plus loin les efforts de recherche et développement autour de cette technologie afin de la maîtriser et d'étendre son application [26].

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) consiste essentiellement en une membrane polymère organique qui agit comme un électrolyte et est perméable aux protons [27].

La principale réaction dans la PEMFC est celle de l'oxygène avec le combustible, produisant de la chaleur et de l'eau avec l'électricité. On utilise l'hydrogène comme combustible et l'oxygène comme oxydant. Les molécules d'hydrogène sont introduites à l'anode, ses protons

passent à travers la membrane (électrolyte) jusqu'à la cathode, tandis que les électrons sont conduits à travers le circuit électrique. À la cathode, l'oxygène, les protons et les électrons se combinent pour former de l'eau. Son schéma de base est donné sur la Figure I.7 [28].

Elles sont considérées comme les plus prometteuses à l'heure actuelle. En effet, ce sont des piles à basse température et à électrolyte solide et surtout, elles présentent des densités de puissance élevées [29].

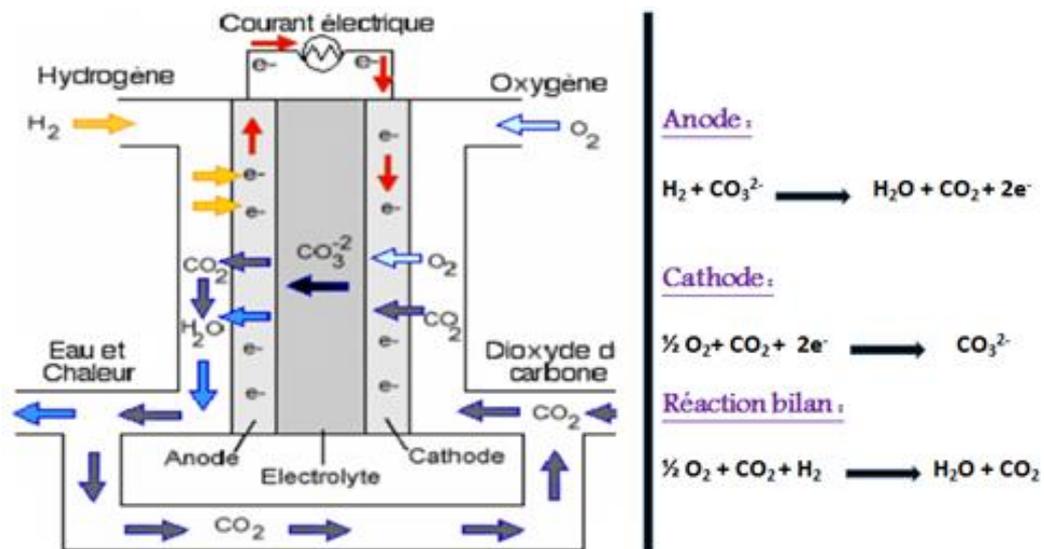


Figure I.7 : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [30].

Les récents développements de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent maintenant d'envisager sérieusement une pile à combustible à alcool directe (DAFC) basée sur une PEMFC, dans laquelle l'alcool est utilisé directement comme combustible. Cette solution est particulièrement avantageuse pour les applications mobiles, car elle permet d'éviter l'utilisation d'un reformeur encombrant et coûteux. Cependant, le mécanisme de réaction relativement complexe, qui conduit à une faible électro réactivité de la plupart des alcools, même le méthanol, nécessite l'étude de nouveaux électro catalyseurs à base de platine, particulièrement actifs pour rompre la liaison $C - C$ lorsque des

alcools autres que le méthanol doivent être utilisés. En outre, afin de surmonter l'effet délétère du passage de l'alcool à travers la membrane échangeuse de protons, il est nécessaire de développer de nouveaux électro catalyseurs de réduction de l'oxygène insensibles à la présence d'alcools. [31] Le tableau I.1 suivant montre les différents types et les applications de la pile à combustibles

Tableau I.1 : Différents types de la pile à combustible [13].

<i>Type de pile</i>	Electrolyte	Température de fonctionnement	Domaine D'application
<i>AFC</i>	Hydroxyde de potassium	60°C à 90°C	Transport
<i>DMFC</i>	Membrane polymère	60°C à 120°C	Portable
<i>PEMFC</i>	Membrane polymère	60°C à 100°C	Portable Stationnaire Transport
<i>PAFC</i>	Acide phosphorique	150°C à 220°C	Stationnaire
<i>MCFC</i>	Carbonate de métaux alcalins	650°C	Stationnaire
<i>SOFC</i>	Céramique	600°C à 1000°C	Stationnaire Transport

I.1.5. Pile à combustible à alcools directe (DAFC)

Parmi les types de piles à combustible à alcool directes on trouve : la pile à combustible directe au méthanol, la pile à combustible directe à l'éthanol.

I.1.5.1. Pile à combustible à méthanol direct (DMFC)

Les piles à combustible à méthanol direct ou DMFC sont une sous-catégorie de piles à combustible à membrane d'échange de protons dans lesquelles le combustible, le méthanol, n'est pas reconstitué mais est apporté directement à la pile à combustible.

A la fin des années 2004, la filiale de Mechanical Technology Inc., MTI Micro Fuel Cells a produit sa première DMFC, pour un usage commercial. La technologie de la batterie compacte sans fil et rechargeable de MTI's Mobion™ consiste en une pile à combustible qui marche sous 100 % de méthanol. Cette solution a été commercialisée sur les marchés militaires, industriels et grand-public comme une solution à bas coût pour les batteries lithium-ion.

En 2005, le record de la plus petite pile commerciale disponible était détenu par Toshiba, avec pour dimension 22 x 56 x 4, 5 mm, cet objet délivre 100 milliwatts sur 10 heures par millilitre de combustible et tire avantage des nouvelles technologies donnant la possibilité de l'usage de méthanol non dilué (99, 5%) [32].

I.1.5.1.1. Principe de fonctionnement

Les DMFC sont basées sur l'oxydation du méthanol sur une couche de catalyseur afin de former du dioxyde de carbone. De l'eau est consommée à l'anode et est produite à la cathode. Les protons (ions H^+) sont transportés au travers de la membrane échangeuse de protons vers la cathode où ils réagissent avec de l'oxygène afin de produire de l'eau. Les électrons sont transportés via un circuit externe de l'anode vers la cathode, procurant ainsi de l'énergie aux équipements externe. Les demi-réactions sont :

- **Anode** : $CH_3OH + H_2 \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6e^-$
- **Cathode** : $O_2 + 4 H^+ + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$
- **Ce qui donne globalement** : $2 CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 4H_2O$

Puisque l'eau est consommée à l'anode lors de la réaction, le méthanol pur ne peut pas être utilisé sans réserve d'eau via un transport passif comme la rétrodiffusion (osmose) ou un transport actif comme le pompage. Le besoin en eau limite la densité énergétique du combustible [33].

I.1.5.1.2. Avantages et inconvénients

La pile à combustible directe au méthanol (DMFC) présente plusieurs avantages tels qu'un rendement élevé, de très faibles émissions polluantes, une source de combustible potentiellement renouvelable, un ravitaillement rapide et pratique, un fonctionnement simple et une facilité de stockage et de distribution du combustible. Cependant, on s'est progressivement rendu compte que la DMFC présente plusieurs problèmes sérieux. Par exemple, le méthanol est toxique et hautement inflammable [34].

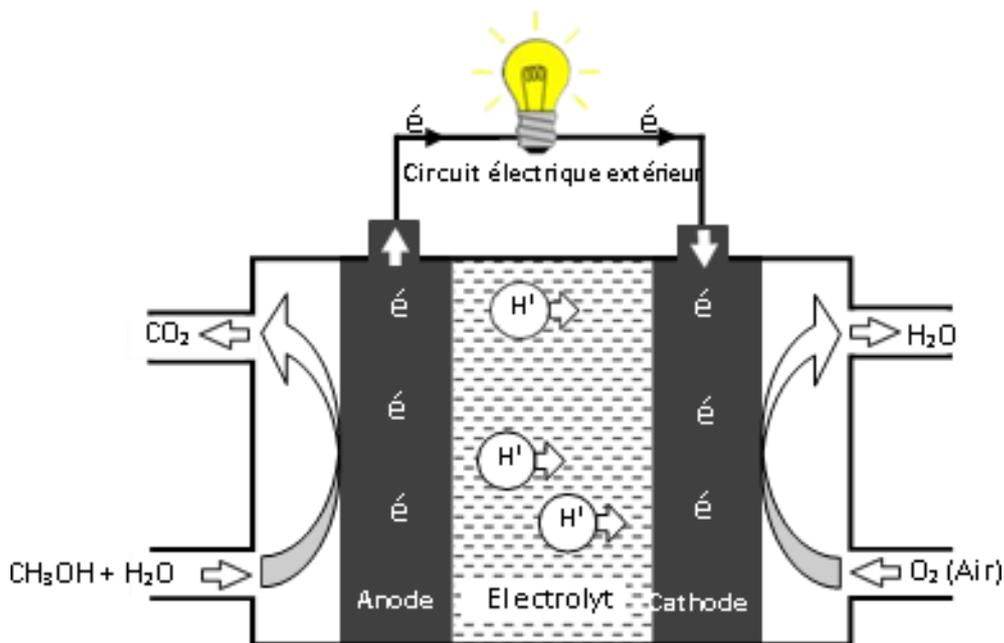


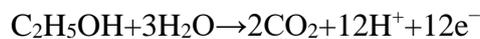
Figure I.9 : Pile à combustible à méthanol direct [35].

I.1.5.2. Piles à combustible à éthanol direct (DEFC)

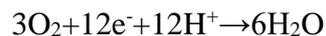
DEFC utilise de l'éthanol dans la pile à combustible au lieu du méthanol, plus toxique. L'éthanol est plus intéressant que le méthanol pour de nombreuses raisons. L'éthanol est un liquide riche en hydrogène et possède une énergie spécifique plus élevée (8,0 kWh/kg) que celle du méthanol (6,1 kWh/kg). L'éthanol peut être obtenu en grande quantité à partir de la biomasse par un processus de fermentation à partir de ressources renouvelables telles que la canne à sucre, le blé, le maïs et même la paille. L'utilisation de l'éthanol permettrait également de surmonter le problème du stockage et de l'infrastructure de l'hydrogène pour les applications des piles à combustible [36].

I.1.5.2.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de cette pile (DEFC) repose sur l'oxydation d'éthanol C_2H_5OH à l'anode, selon la demi-réaction :



Et la réduction d'oxygène à la cathode, selon la demi-réaction :



Aboutissant à la production simultanée d'eau, d'énergie électrique, le dioxyde de carbone et de chaleur comme indique le bilan globale de la réaction suivant :



I.1.5.2.2. Avantages et inconvénients

L'éthanol est un carburant cible privilégié pour les piles à combustible à éthanol direct (PCED). Les piles à combustible électrochimiques convertissent l'énergie chimique du bioéthanol en énergie électrique, fournissant ainsi une source d'énergie propre et très efficace pour des utilisations stationnaires et mobiles. La technologie DEFC ne nécessite pas de pré-

reformeur pour produire de l'hydrogène sur place, ce qui évite le gaspillage d'énergie primaire. L'éthanol est également beaucoup plus facile à stocker que l'hydrogène. Enfin, sa densité élevée en fait un combustible parfait pour les piles à combustible.

Cependant, un problème majeur entravant l'utilisation pratique des DEFC est la nécessité de développer des catalyseurs alternatifs capables d'initier une oxydation complète à un taux élevé. Au début du projet, aucun système électro catalytique efficace capable de fournir 12 électrons par molécule d'éthanol n'était disponible. L'oxydation électrochimique de l'éthanol était rendue difficile par la forte augmentation du nombre d'intermédiaires de réaction [38].

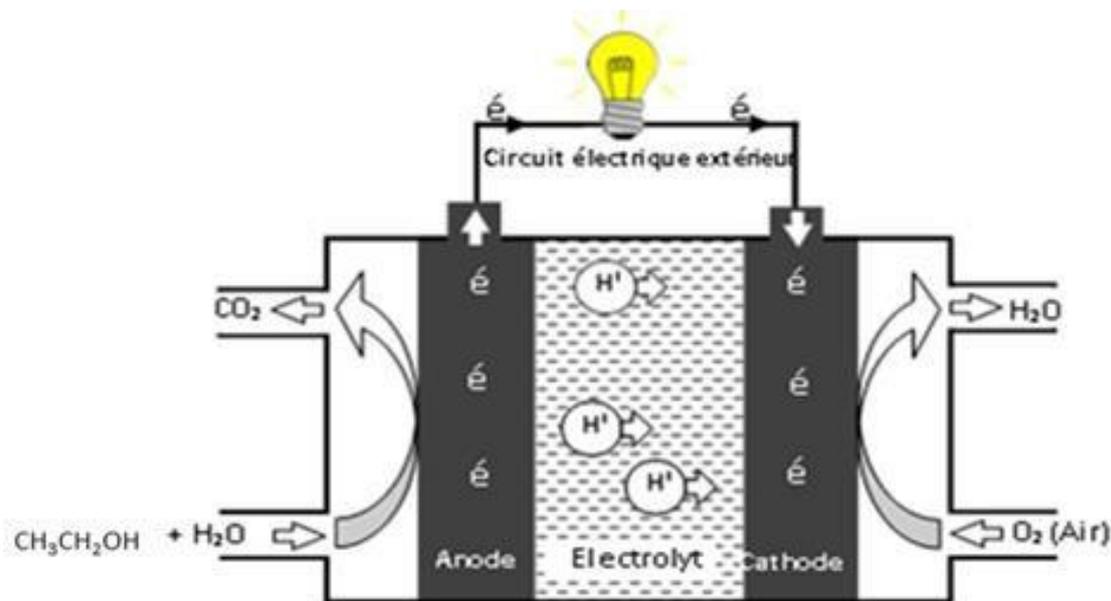


Figure I.10 : Pile à combustible directe à éthanol [39].

I.2. Avantages et Inconvénients de la pile à combustible

Les avantages et inconvénients des piles à combustible dépendent bien entendu du type de pile considéré et donc de l'application envisagée. Les avantages et les inconvénients les plus importants sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Liste des avantages et inconvénients des différents types de piles à combustible [40].

Type de pile	Avantages	Inconvénients
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> • Fonctionnement à basse température, donc démarrage rapide. <ul style="list-style-type: none"> • Electrolyte solide. • Excellente fiabilité. • Bon comportement aux basses températures (jusqu'à -30°C). 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un catalyseur précieux (platine – ruthénium). • La membrane électrolyte protonique chère et limitée en température d'utilisation (85°C). • La sensibilité au CO (moins de 10 ppm requis).
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> • Une bonne fiabilité. • Des rejets thermiques à une température élevée (vers 600 – 700°C). • Pas de catalyseurs précieux. • Peut utiliser des combustibles carbonés. 	<ul style="list-style-type: none"> • Une température de fonctionnement élevée, donc un temps de démarrage relativement long. • Supporte mal les différentiels de température.
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne fiabilité. • Rejets thermiques à une température élevée (vers 600°C). 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolyte liquide et corrosif (carbonates fondus). • Technologie onéreuse.
AFC	<ul style="list-style-type: none"> • Fonctionne dans une large gamme de température (25 à 260°C). • Performances élevées (vitesse des réactions chimiques). • Catalyseurs non précieux 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolyte liquide et corrosif. • Durée de vie courte (8000 h) <ul style="list-style-type: none"> • Volume important. • Intolérant au CO₂. • Nécessité de traiter l'électrolyte à l'extérieur de la pile pour le purger de l'eau issue de la réaction électrochimique. <ul style="list-style-type: none"> • Besoin d'O₂ pur. • Mauvais rendement thermique
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> • Application pour la cogénération (rendement de 85% en cogénération). • Commercialement disponible, durée de vie longue, et retour d'expérience. • Tolère la présence de CO. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne supporte pas les arrêts (solidification de l'électrolyte). • L'électrolyte s'évapore et les électrodes sont corrodées par le milieu acide de la pile. • Catalyseur précieux (platine).

I.3. Les obstacles technologiques

Plusieurs verrous technologiques doivent être forcés pour permettre l'éclosion d'une filière pile à combustible à alcool direct. Quatre problématiques sont particulièrement focalisées:

L'efficacité des catalyseurs (anode et cathode) en termes de réactivité et de durabilité est un enjeu majeur. La réaction d'oxydation du combustible montre généralement une cinétique assez lente. Les performances du catalyseur, d'ordinaire à base de platine, se dégradent en présence de molécules poisons comme le monoxyde de carbone CO (formé au cours de l'oxydation incomplète du combustible carboné).

Le vieillissement du catalyseur est très compliqué. Pendant le processus d'utilisation, le catalyseur lui-même subira une oxydation, une déshydratation de l'eau cristalline, une déliquescence et d'autres phénomènes, ce qui entraînera une diminution progressive de l'activité du catalyseur, et la charge d'utilisation à haute intensité accélérera le processus de vieillissement du catalyseur [41].

Un autre point critique quant au développement des DAFCs est le **phénomène de «crossover»** du combustible de l'anode vers la cathode au niveau de la membrane. Le combustible situé à l'anode diffuse vers la cathode où il est oxydé puisque le potentiel de la cathode est plus élevé que celui de l'anode. Cette oxydation, qui a lieu sur une électrode où l'on effectue une réduction de l'oxygène, fait donc chuter les performances de la pile.

Le coût du système est une contrainte commerciale. Les piles à combustible liquide sont aujourd'hui jugées trop onéreuses pour être commercialement compétitives et viables. L'objectif premier est donc un abaissement du coût global. Celui-ci suppose une réduction voire un remplacement intégral de la teneur en platine des catalyseurs et le développement d'une membrane moins chère.

I.3. Conclusion

Au début de ce premier chapitre, nous avons présenté le problème de l'énergie dans le monde, puis nous avons donné plusieurs solutions, la bonne solution étant la pile à combustible, qui permet d'économiser de l'énergie, tout en permettant de transformer efficacement l'énergie chimique en énergie électrique. Nous avons ensuite étudié cette pile par sa définition, ses différents types, sa caractérisation, ses avantages, ses inconvénients..., etc.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Hamidatou, T. Khennour, S. "Etude d'un système de pile à combustible alimenté par hydrogène solaire photovoltaïque," mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DE KASDI MERBAH, OUARGLA, 2018.
- [2] Boussandel, S. "Etude comparative de l'électro oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur une électrode modifiée," mémoire de master en génie des procédés, UNIVERSITE DE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA, JILEL, 2020.
- [3] Dubois, J. "La pile à combustible et la voiture électrique," *L'Actualité Chimique*, pp. 78-84, 1999.
- [4] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fsys.fr%2Ftechnologies%2Fpile-a-combustible%2F&psig=AOvVaw1RJzUHmXoSZTBRP5AFpKx5&ust=1651817325045000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCLCnksTZx_cCFQAAAAAdAAAAABAD. Consulté le 05/05/2022.
- [5] Bensouda, S. Farzouz, G. Chazal, C. "La pile à combustible," project de cours en physique, L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES, 2013.
- [6] Lachaize, J. "Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction," thèse de doctorat en systèmes automatiques, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2004.
- [7] Diop, E. A. "Les piles à combustibles : applications et perspectives d'applications, étude du couplage photovoltaïque de la pile à membrane échangeuse de protons," mémoire de master en électromécanique, UNIVERSITE DE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR, 2004.
- [8] Bessedik, B. "Contribution à l'étude des systèmes hybrides : PV/Pile à combustible/Super condensateur," thèse de doctorat en électronique, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIQUES, D'ORAN MOHAMED BOUDIAF, 2022.
- [9] Korbaa, F. "Etude de l'influence de la température d'hydrogène sur la tension de la pile à combustible (PAC)," mémoire de master en chimie des matériaux, UNIVERSITE DE MOHAMED EL BACHIR L'IBRAHIM, BORDJ BOU ARRERIDJ, 2019.
- [10] Inezarene, S. "Modélisation d'Une Cellule de Piles à Combustible à Oxyde Solide Simulation Numérique du Transfert Thermique," mémoire de magister en génie mécanique, UNIVERSITE DE EL HADJ LAKHDAR, BATNA, 2014.
- [11] Benmouna, A. "Gestion énergétique reconfigurable d'un véhicule électrique basée sur l'identification en ligne des sources embarquées," thèse de doctorat en génie électrique, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD, 2019.
- [12] Chihani, A. "Commande par passivité d'un hâcheur élévateur représenté par les multi-modèles TS," mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2019.
- [13] Hammoum, M. & Haddadi T. "Modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC)," mémoire de master en réseaux électriques, UNIVERSITE DE MOULOU MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2012.
- [14] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525-Les-piles-a-combustible.html&psig=AOvVaw1rEKDwdNY46vdw_4qCcv3&ust=1651780686487000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKiDoOPQxvcCFQAAAAAdAAAAABAK. Consulté le 04/05/2022.
- [15] Dominique, J. "Étude du comportement d'une pile à combustible alimentée avec différents alcools," mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE LAVAL, QUÉBEC, 2006.
- [16] Cassir, M. Chauvaut, V. Devynck, J. Blanchot-Courtois, V. "Piles à combustible à carbonates fondus : état de l'art et problématique des plaques d'interconnexion," *L'Actualité Chimique*, vol. 15, pp. 11-17, 1997.
- [17] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525-Les-piles-a-combustible.html&psig=AOvVaw3zbNlpjHsuwu3n7WxbOHK&ust=1651782253504000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCJDAvs_WxvcCFQAAAAAdAAAAABAD. Consulté le 04/05/2022.

- [18] Jeffrey, H. Won, Y, L. Yixiang, S. Ahmed, F, G. "Fundamentals of electro-and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels a review," *The Royal Society of Chemistry*, pp.1-44, 2010.
- [19] Abdellaoui, C. "Synthèse de spinelle Zn (1-x) CuxCo₂O₄ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible," mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2019.
- [20] Faes, A. Hessler-Wyser, A. Lalanne, C. Monachon, C. Zahid, M. Tagliaferri, E. "Étude de Réduction et d'Oxydation de l'Anode d'une Pile à Combustible à Oxyde Solide à Support Anode (SOFC)," *Colloque de la Société Française des Microscopie*, 2007.
- [21] <https://www.google.com/imgres?imgurl=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2Fdocsimages%2F33%2F15733525%2Fimages%2F12-0.png&imgrefurl=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525-Les-pilesacombustible.html&tbnid=FfQ4P7ew73R0DM&vet=12ahUKEwj8r4f818b3AhXP4YUKHUOzB0UQMygEegQIARAK.i&docid=PRfOyHoRit8CEM&w=760&h=387&q=%5B2%5D%20https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525lespilesacombustible.html.consult%C3%A8%2003%2F05%2F2022&ved=2ahUKEwj8r4f818b3AhXP4YUKHUOzB0UQMygEegQIARAK>. Consulté le 04/05/2022.
- [22] https://www.memoireonline.com/01/13/6842/m_Etude-dun-systeme-energetique-pilecombustible-destine--une-application-residentielle7.html. Consulté le 06/05/2022.
- [23] https://stringfixer.com/fr/Phosphoric_acid_fuel_cell. Consulté le 06/05/2022.
- [24] Thiers, S. "Piles à température moyenne PAFC)," polycopié de cours de piles à combustible, L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉMININE, 2009.
- [25] https://www.google.com/imgres?imgurl=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2Fdocsimages%2F42%2F15733525%2Fimages%2Fpage_10.jpg&imgrefurl=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525Lespilesacombustible.html&tbnid=BILQIeh9t0eISM&vet=12ahUKEwiItKU28b3AhWMw4UKHcwNDcQMygAegQIARAc.i&docid=PRfOyHoRit8CEM&w=960&h=720&q=%5B2%5D%20https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525lespilesacombustible.html.consult%C3%A8%2003%2F05%2F2022&hl=fr&ved=2ahUKEwiItKU28b3AhWMw4UKHcwNDLcQMygAegQIARAc. Consulté le 04/05/2022.
- [26] Amrouche, F. Mahmah, B. Belhamel, M. Benmoussa, H. "Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale," *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 8, no. 2, pp.109-121, 2005.
- [27] Viseur, M. "Étude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie," mémoire de master en sciences et gestion de l'environnement, UNIVERSITE DE LIBRE DE BRUXELLES, 2008.
- [28] Amrouche, F. "Caractérisation Expérimentale d'un Assemblage-Stacks-de Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons," mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE, 2004.
- [29] Badis, T. Belhout, K. "Simulation à combustible de type PEMFC," mémoire de master en aéronautique, UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB, BLIDA, 2012.
- [30] <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F15733525-Les-piles-a-combustible.html&psig=AOvVaw00htS3JscpdXYdEYWtfyd&ust=1651783837769000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRqxqFwoTCPiynJ7dxvcCFQAAAAAdAAAAABAK>. Consulté le 04/05/2022.
- [31] Claude, L. Alexandre, L. Véronique, L. Fabien, D. "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)," *Power Sources*, vol.105, no.2, pp.283-296, 2002.
- [32] http://www.electrosup.com/pile_a_combustible_a_methanol_direct.php#:~:text=Histoire,marche%20sous%20100%20%25%20de%20m%C3%A9thanol. Consulté le 07/05/2022.
- [33] https://frwiki.fr/Lexique/Pile_%C3%A0_combustible_%C3%A0_m%C3%A9thanol_direct. Consulté le 07/05/2022.
- [34] Mahjani, M. G. Jafarian, M. Ehsani, A. & Naeemy, A. "Electrocatalytic oxidation of ethanol on polypyrrole modified graphite electrode," *Archive of SID*, 2009.
- [35] Aissat, F, M. "Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite," thèse de doctorat en chimie organique appliquée, université des SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE, 2019.

- [36] Saisirirat, P. Joommanee, B. “Study on the micro direct ethanol fuel cell (Micro-DEFC) performance,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.297, no.1, 2018.
- [37] Kouache, A, Z. Rehouma, L. “Contribution à la modélisation optimale des piles à combustible de type PEM par utilisation des méthodes méta-heuristiques,” mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DE KASDI MERBAH, OUARGLA, 2020.
- [38]<https://cordis.europa.eu/article/id/165018-ethanol-fuel-cells-atintermediatetemperature/fr>. Consulté le 07/05/2022.
- [39] <https://i.redd.it/i9ip7t0ngmy71.jpg>. Consulté le 28/3/2022.
- [40] Verneuil, H. “Pile à combustible stationnaire : contexte règlementaire et normatif international et national risques potentiels,” polycopié de cours, L’INSTITUT NATIONAL DE L’ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES, 2017.
- [41] <https://www.minstrong.com/fr/new/950591317+208.html>. Consulté le 24/05/2022.

CHAPITRE II
GENERALITES SUR LA CATALYSE
ET LES CATALYSEURS

Ce chapitre est consacré à des informations générales sur les catalyseurs. Nous commençons d'abord par quelques définitions et un historique, puis nous donnons leur classification ainsi que le cycle catalytique et les propriétés et les méthodes d'élaboration des catalyseurs, enfin les mécanismes d'oxydation des deux premiers alcools.

II.1. Introduction

La catalyse par les métaux représente près de 70% de l'ensemble des procédés catalytiques car elle est utilisée dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, chimie de spécialité et chimie fine), dans la production d'énergie (conversion des CO , production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau) [1].

C'est la pierre angulaire de l'industrie chimique. La plupart des synthèses industrielles et presque toutes les réactions biologiques nécessitent des catalyseurs. En outre, elle est la technologie la plus importante pour la protection de l'environnement, c'est-à-dire pour la prévention des émissions. Un exemple bien connu est le convertisseur catalytique pour les automobiles [2].

C'est un phénomène très vaste, car les mécanismes catalytiques interviennent dans une grande variété de domaines de la chimie. Il s'agit d'un domaine de recherche extrêmement actif, qui a été renforcé par la raréfaction des ressources pétrolières et l'augmentation générale du coût des matières premières. L'un des objectifs les plus cruciaux en chimie est de trouver des catalyseurs qui non seulement augmentent la vitesse des réactions, mais aussi favorisent les réactions intéressantes au détriment des réactions parasites [3].

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne et est omniprésente dans tous les processus de production industrielle d'intermédiaires à valeur ajoutée. Ainsi, plus de 25% des produits manufacturés ont subi au moins une étape catalytique (60% pour la chimie des "plastiques"). Les enjeux de la catalyse sont de permettre des transformations "irréalisables" car cinétiquement trop lentes, de développer des transformations en peu d'étapes de synthèse (gain de temps, de coût, ...), d'activer des molécules "inertes" comme certains gaz, d'augmenter la sélectivité des réactions en favorisant la formation d'un produit parmi d'autres possibles [4].

II.2. Découverte

Le terme « catalyse » désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique ou, parfois, de favoriser une réaction plutôt qu'une autre [5].

En 1806, *Berzelius* a expliqué pour la première fois le mécanisme catalytique dans une note à l'Institut de France, à propos de la formation d'acide sulfurique dans des chambres de plomb [6].

En 1814, *Kirchhoff* a signalé l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides.

En 1817, *Humphry Davy* a découvert que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz provenant du charbon entraînait un chauffage à blanc du métal [7].

En 1818, *Humphry Davy* a découvert l'action d'une spirale de platine sur le mélange d'air et d'hydrogène ou CO et *Thenard* a montré la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'oxyde d'argent [6].

En 1824, *Henry* rapporte l'empoisonnement d'un catalyseur : l'éthylène inhibe la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène sur le platine. Il a également remarqué l'oxydation sélective dans la réaction entre l'oxygène et un mélange gazeux composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane [7].

En 1836, *Jöns Jacob Berzelius* a introduit pour la première fois le terme de catalyse, (du grec καταλύσις (*katalusis*) qui signifie littéralement décomposé, démêler). La racine grecque du terme catalyse indique clairement que les réactions catalytiques se décomposent en étapes qui peuvent "démêler" l'ensemble du mécanisme réactionnel [8].

En 1845, *Grove* a montré qu'un filament de platine était également un bon catalyseur pour la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène.

En 1871, *Deacon* a utilisé un procédé catalytique en briques d'argile imprégnées de sels de cuivre pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore.

En 1877, *Lemoine* démontre que la décomposition de l'acide iodhydrique en dihydrogène et en diode atteint le même point d'équilibre à 350°C, que la réaction soit effectuée avec ou sans catalyseur (platine) [9].

Et aussi *Paul Sabatier* découvrit et étudia la propriété remarquable du nickel de fixer l'hydrogène sur un grand nombre de molécules organiques. En présence du nickel, la réaction a lieu de manière quantitative et si aisément qu'il n'est pas nécessaire de chauffer [10].

II.3. Catalyseur

II.3.1. Définitions

Le terme de « catalyseur » a intégré le langage commun, où il désigne un individu, un événement ou une action déterminante, orientant les énergies vers un but qui n'aurait pas pu être atteint en son absence. Cette acception capture assez bien l'intuition scientifique de base : dès la fin du XVIII^e siècle, on connaît des situations où une faible quantité de substance « étrangère » à la réaction chimique lui permet pourtant de se faire mieux, plus rapidement, dans des conditions où autrement elle resterait « bloquée » [11].

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation. Quand un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent uniquement sur des produits déterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif ; S'il la ralentit, il est dit négatif [12].

L'action d'un catalyseur consiste en une diminution de l'énergie d'activation E_a (Figure 1). Il ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible. Il ne fait

qu'augmenter la vitesse de réaction (ou la sélectivité), c'est une action cinétique (Figure II.1) [13].

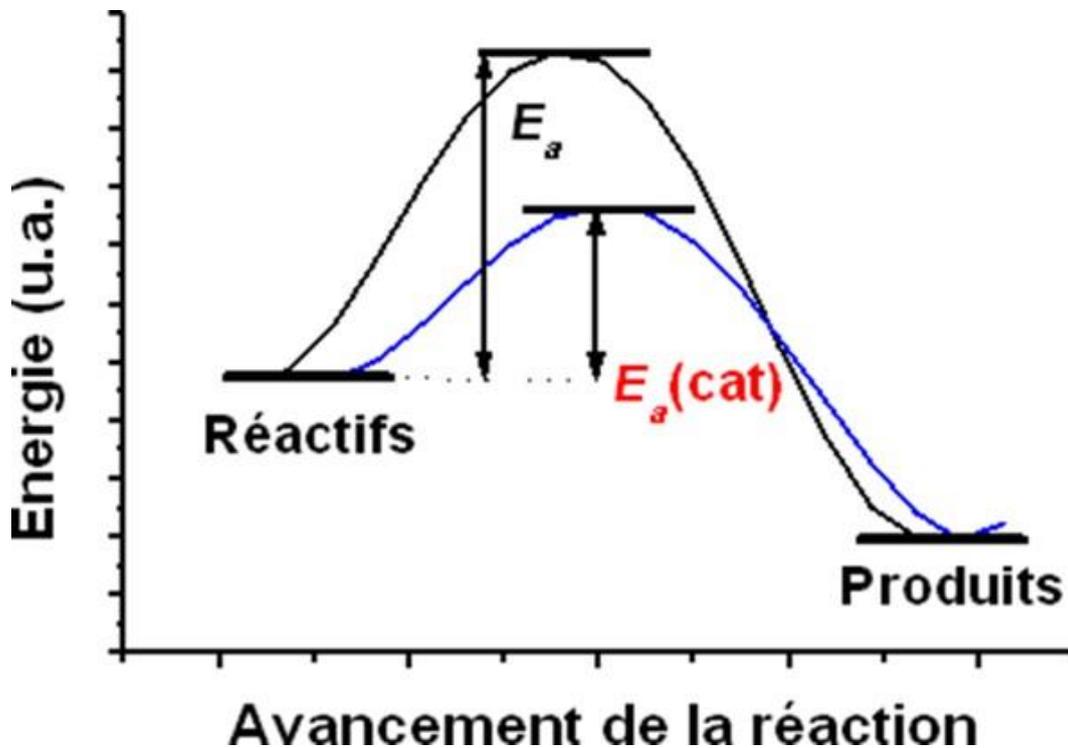


Figure II.1 : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_a sans catalyseur et $E_a(\text{Cat})$ en présence d'un catalyseur [13].

II.3.2. Classification des catalyseurs

Les différents types de la catalyse sont couramment identifiés selon deux classifications ils sont : selon la nature de milieu réactionnelle est constitués à la catalyse hétérogène, homogènes, enzymatiques et selon la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel est constitués à la catalyse acido-basique, d'oxydo-réduction comme l'illustre la Figure II.2.

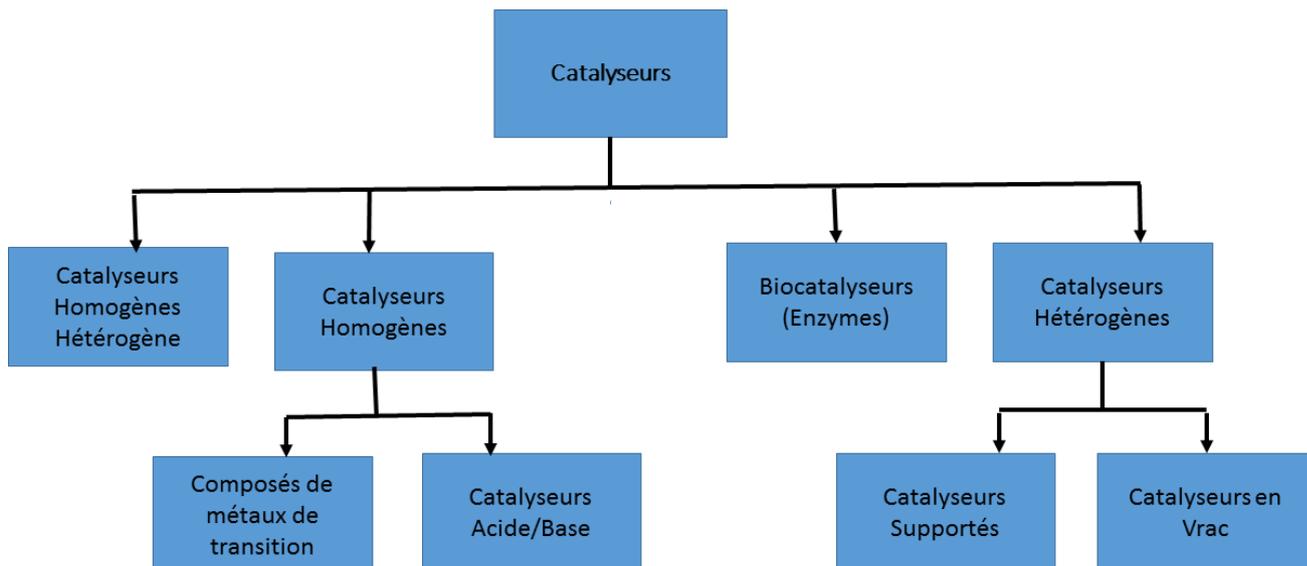


Figure II.2 : Classification des catalyseurs.

II.3.2.1. Classification selon la nature de milieux réactionnelle

II.3.2.1.1. La catalyse homogène

En catalyse homogène les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase. Dans les réactions catalytiques homogènes, les molécules de tous les réactifs, y compris celles du catalyseur, sont en phase liquide.

Le terme « catalyse homogène » sous-entend que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, le plus souvent en phase liquide. Le catalyseur est consommé lors d'une première étape de réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale (Figure II.3). Il n'apparaît donc pas dans le bilan de réaction globale. De plus, il permet d'accélérer une transformation chimique et il est introduit en quantité inférieure à la stœchiométrie [14].

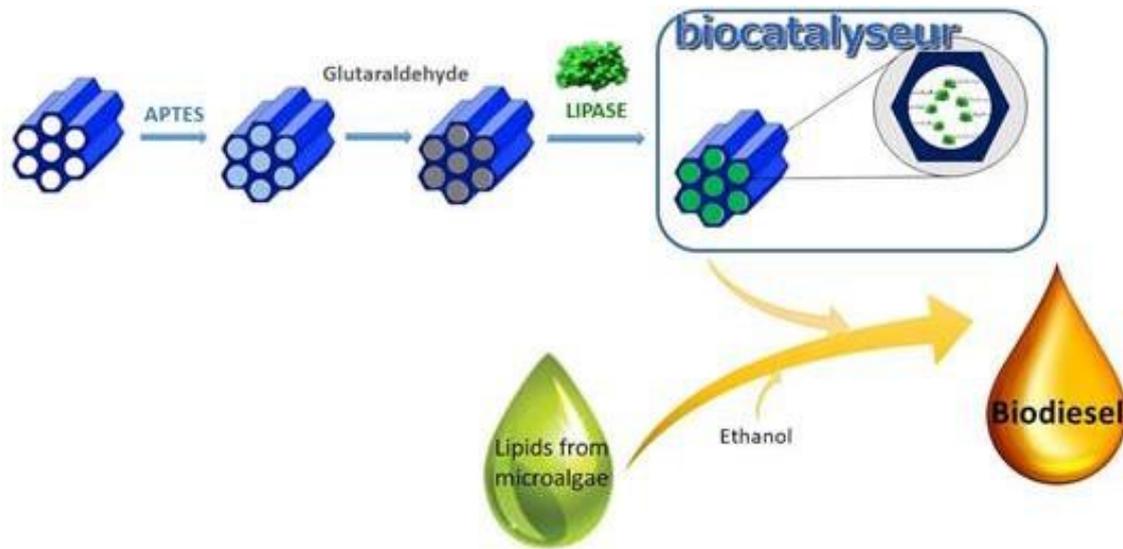


Figure II 3 : La catalyse homogène [15].

II.3.2.1.2. Catalyse hétérogène

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux. La vitesse de la réaction augmente lorsque l'état de division du catalyseur augmente. En effet, plus la surface de contact entre le catalyseur et les réactifs est élevée, et plus la réaction est rapide (Figure II.4). On utilise généralement un catalyseur en poudre ou en mousse plutôt qu'en fil ou en lame [16].

Finalement, Les catalyseurs hétérogènes sont plus largement utilisés dans l'industrie que les catalyseurs homogènes en raison de leur portée plus large et de leur stabilité thermique plus élevée.

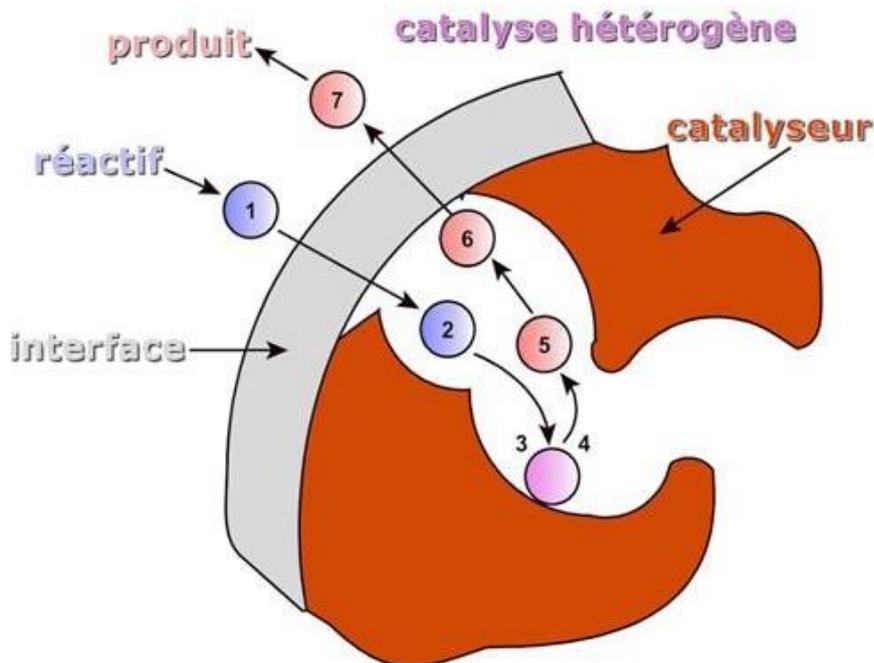


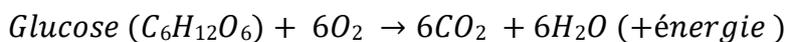
Figure II.4 : La Catalyse hétérogène [17].

II.3.2.1.3. Catalyses enzymatique

C'est un cas particulier de la catalyse homogène. Le catalyseur est une enzyme qui se trouve dans la même phase que le milieu réactionnel. C'est un catalyseur très sélectif en raison de leur structure spatiale. Seuls les réactifs disposant d'une forme adaptée pourront se fixer sur le catalyseur et réagir (Figure II.5). Cette catalyse est très souvent utilisée dans l'organisme de manière naturelle, dans l'industrie pharmaceutique [18].

La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique : une enzyme. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés [19].

Exemple : la dégradation du glucose, substrat fondamental des cellules vivantes, qu'elles dégradent pour obtenir de l'énergie



Il existe également des catalyseurs chimiques (acides, certains métaux, etc.) qui contribuent aussi à accélérer la vitesse des réactions, mais les enzymes en tant que molécules biologiques vont présenter des propriétés qui leurs sont caractéristiques [20].

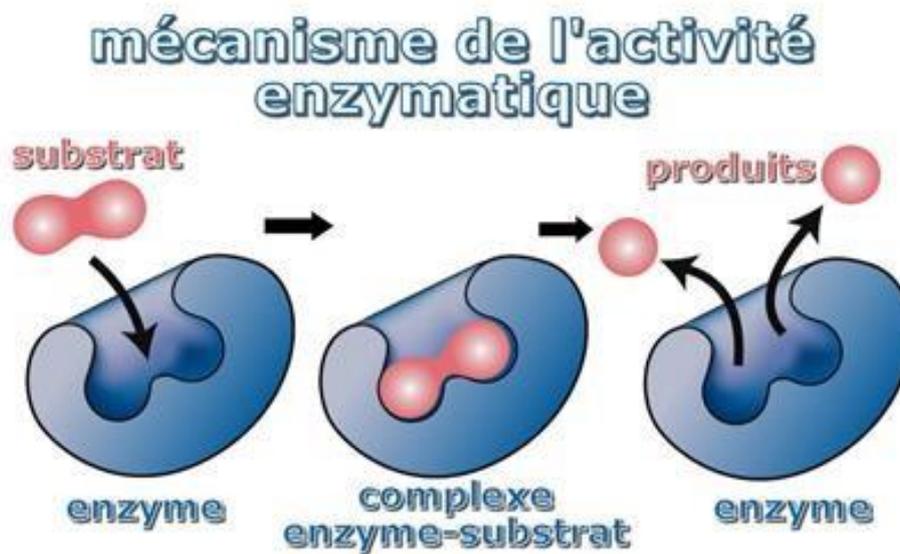


Figure II.5 : Mécanisme de catalyse enzymatique [21].

II.3.2.2. Classification selon la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel

II.3.2.2.1. Catalyse acido-basique

On parle de catalyse acido-basique lorsqu'une réaction est accélérée en présence d'ions H^+ ou en présence d'ions OH^- .

En toute rigueur, on distingue la catalyse acido-basique spécifique, par les ions H^+ et OH^- , et la catalyse acido-basique généralisée, si la réaction est accélérée également en présence d'acides et/ou de bases faibles [22].

II.3.2.2.2. Catalyse d'oxydo-réduction

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Ainsi, l'ion Cu^{2+} catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire :

Le transfert de plusieurs électrons peut être réalisé. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent [23].

II.3.3. Le cycle catalytique

En chimie, un cycle catalytique est un mécanisme de réaction en plusieurs étapes qui implique un catalyseur. Le cycle catalytique est la principale méthode pour décrire le rôle des catalyseurs en biochimie, chimie organométallique, chimie bio-organique, science des matériaux, etc. [24]

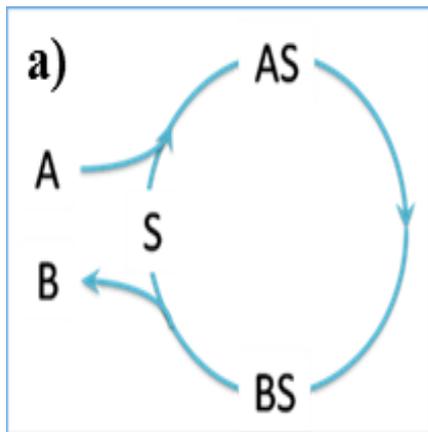
Un cycle catalytique représente la succession de processus élémentaires que subit le catalyseur lors de la transformation à laquelle il participe. Cette succession d'actes élémentaires forme bien un cycle : le catalyseur doit être, à l'issue de cette séquence réactionnelle, régénéré à l'identique [25].

En catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur avec des réactifs adsorbés (Figure II.6). Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse de la transformation. Ces étapes sont les suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs vers le catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés.

- 4) Désorption des produits quittant la surface du catalyseur.
- 5) Diffusion des produits vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière, alors que les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes physico-chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.



$AS \rightleftharpoons BS$ réaction superficielle

S : Site actif

AS, BS : Réactif A et produit B chimisorbés

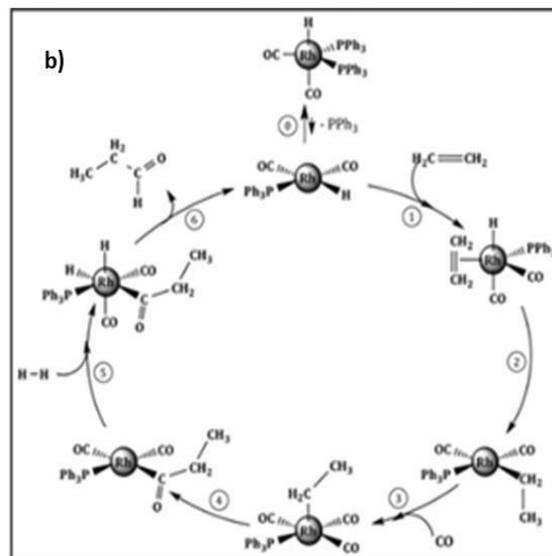


Figure II.6 : a) Cycle catalytique. b) Exemple de cycle catalytique : hydroformylation d'un alcène

II.3.4. Propriétés des catalyseurs

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur [26].

Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont : la morphologie, la résistance mécanique, la résistance thermique, la régénéralité, la reproductibilité, prix.

II.3.4.1. Les propriétés fondamentales

II.3.4.1.1. L'activité catalytique

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable [27].

II.3.4.1.2. Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur est la propriété qui traduit sa capacité à orienter l'évolution du système dans le sens désiré lorsque plusieurs réactions sont possibles. Un catalyseur est dit sélectif lorsque son action est spécifique ce qui signifie qu'il accélère préférentiellement une des réactions possibles au détriment des autres, ainsi il permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction pourrait suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en favorisant la réaction dans le sens désiré et en réprimant les réactions secondaires considérées comme parasites [28].

II.3.4.1.3. Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute Température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif [29].

II.3.4.2. Les propriétés secondaires

II.3.4.2.1. Morphologie

La morphologie externe des grains catalytique doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs une forme de sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.
- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une sous forme sphéroïdal si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille [26].

II.3.4.2.2. Régénérabilité

Tous les catalyseurs vieillissent, et quand leurs activités ou leurs sélectivités diminuent, ils doivent être régénérées à travers un traitement qui leur permettra de recouvrir une partie ou toutes leurs propriétés catalytiques. Les traitements les plus communs est la combustion du carbone, mais le récurage avec des gaz appropriés est aussi fréquemment utilisé pour éliminer des poisons réversibles. L'hydrogénation des composants hydro carboniques peut être faite quand le catalyseur le permet. Quand le traitement n'inclut pas la combustion des dépôts

carboniques, cela est souvent nommé le rajeunissement. Mais le catalyseur doit aussi garder sa puissance mécanique durant les régénérations successives [30].

II.4. Méthodes d'élaboration

II.4.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersive en taille et en forme. [31].

II.4.1.1. Pyrolyse LASER

La pyrolyse laser est une méthode flexible et efficace pour la synthèse de particules de taille nanométrique. Elle est basée sur l'interaction entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonante provoque une augmentation rapide de la température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées. Cette méthode permet de synthétiser des quantités importantes de produit (100 g/heure pour le SiC à l'échelle laboratoire et plus de 1 kg/heure à l'échelle pilote). [32] comme l'illustre la Figure II.7.

Les propriétés des nanopoudres produites par Pyrolyse laser sont uniques :

- **Homogénéité** : distribution de taille très étroite
- **Pureté** : très faible teneur en oxygène, très faible taux d'impuretés métalliques
- **Reproductibilité** : constance de spécifications produites d'un lot à l'autre, fonctionnement en continu et rendements élevés.
- **Capacité de production sur mesure et personnalisation des particules** : taille des grains, modification de la surface des particules (enrobage, etc.) [33].

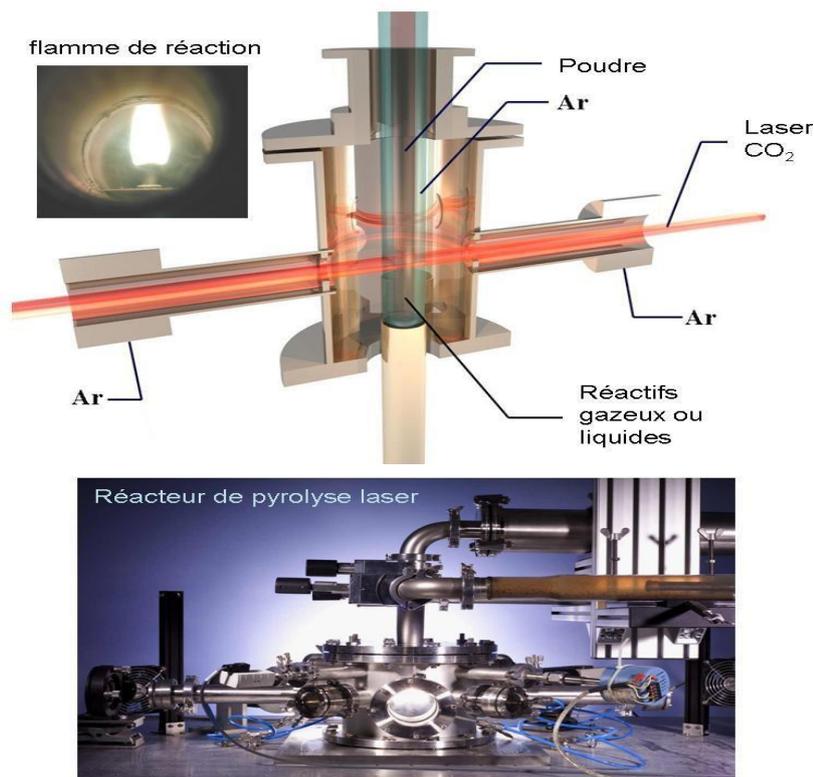


Figure II.7 : La méthode pyrolyse LASER [34].

II.4.1.2. Le dépôt physique en phase vapeur

Dépôt Physique en phase Vapeur est une technologie de dépôt sous vide. Il permet de déposer des couches minces par la condensation d'un matériau en phase vapeur sur différents types de surfaces. Le procédé de revêtement implique des processus purement physiques tels que l'évaporation, la pulvérisation cathodique par plasma (dépôt à l'échelle atomique) ainsi qu'une réaction chimique sur la surface à revêtir. La Figure II.8 illustre le principe de ce procédé [35].

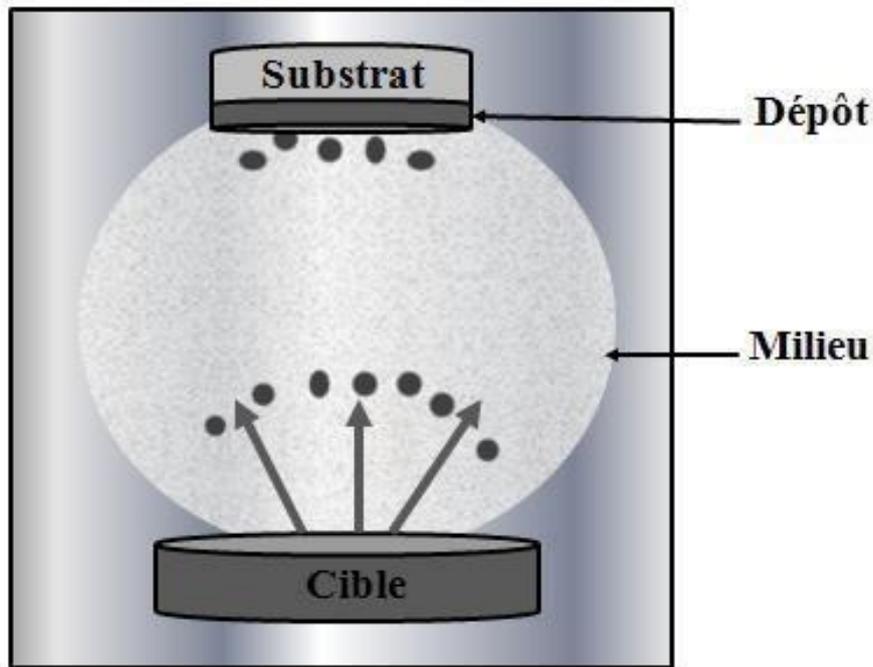


Figure II.8 : Le principe du procédé PVD [35].

II.4.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules. [31]

II.4.2.1. La Technique sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol » [37].

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de

précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de cette méthode (comme la Figure II.9 [38]).

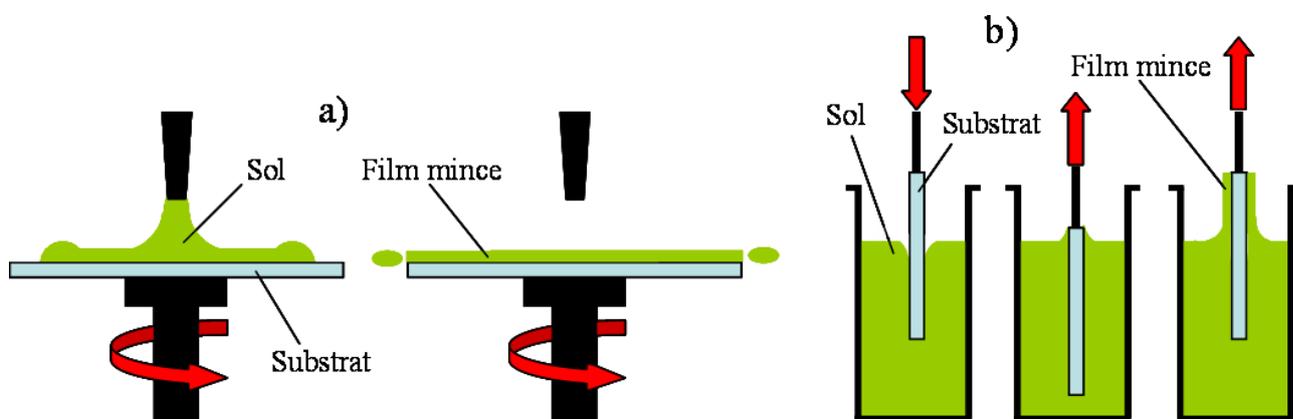


Figure II.9 : Le procédé sol-gel [39]

II.4.2.2. La méthode de co-précipitation

Ce procédé de Co-précipitation est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. [40]

Elle consiste à dissoudre dans un solvant (généralement l'eau), les sels des différents métaux en proportions stœchiométriques puis à ajouter un agent précipitant tel qu'un hydroxyde, l'acide oxalique ou encore des sels de cyanure, et l'ammoniaque. Le précipité mixte obtenu est filtré puis lavé. Le composé final, est obtenu par calcination du précurseur dans les conditions de température appropriée à sa formation (Figure II.10). La stœchiométrie du composé final dépend étroitement de celle du précurseur. L'homogénéité des phases cristallines

obtenues par cette méthode, ainsi que les basses températures nécessaires à leur obtention constituent les principaux avantages de la technique [41].

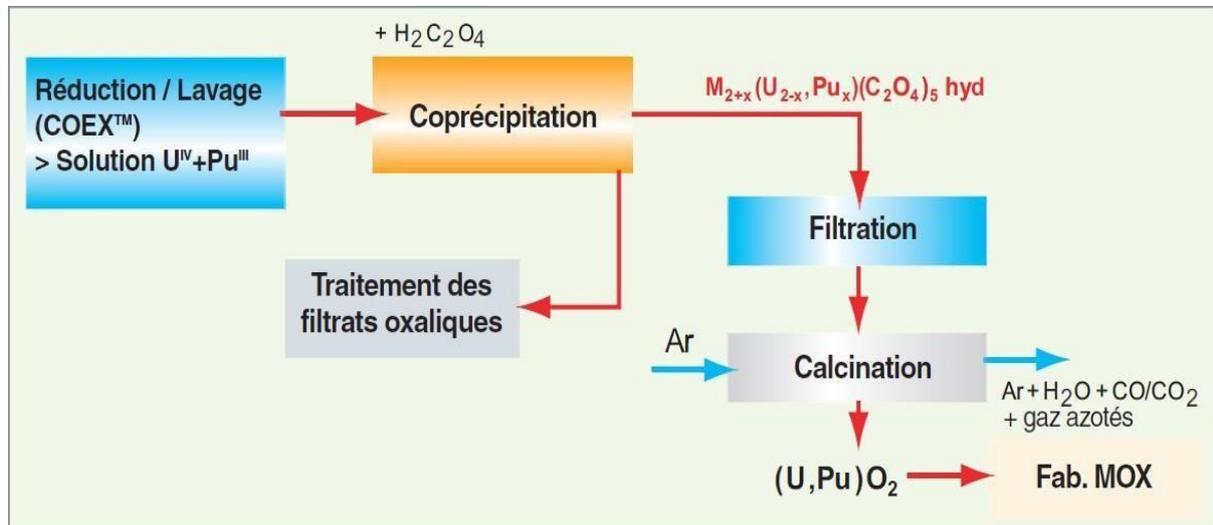


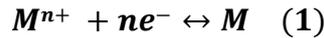
Figure II.10 : La méthode de co-précipitation d'élaboration d'un catalyseur. [42].

II.4.3. Méthodes électrochimiques

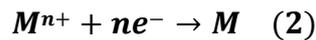
II.4.3.1. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique utilisée pour la synthèse des matériaux. Elle est rapide, peu coûteuse et son dispositif est simple par rapport à d'autres techniques telles que le dépôt chimique par voie vapeur ou CVD (de l'anglais « Chemical Vapor Deposition »). Elle permet également le contrôle de l'épaisseur de la morphologie et de l'orientation de la surface de l'électrode. On l'utilise en industrie pour plusieurs applications telles que la protection des surfaces contre la corrosion (pare-chocs des voitures), l'embellissement des objets (bijouterie), et l'anodisation de l'aluminium, etc. [43]

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant [44].



Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat comme la Figure II.11. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (2) [45].



L'équation (1) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} * \ln \left(\frac{a_{ox}}{b_{red}} \right) \quad (3)$$

Où E_0 : le potentiel standard du couple *ox/red* (V),

R : La constante des gaz parfaits ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),

T : La température à laquelle s'effectue la réaction (K)

n : Le nombre d'électrons mis en jeu,

F : La constante de Faraday ($96485,338 C / mole d'électrons$),

a : L'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma * concentration [mol \cdot l^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. [44]

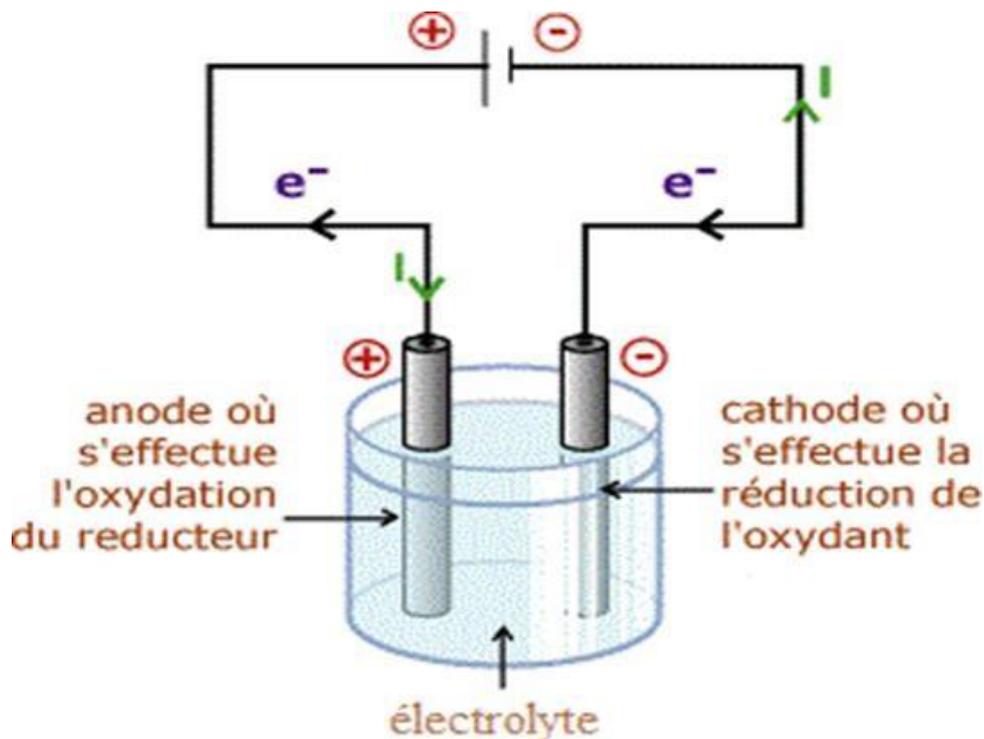


Figure II.11 : Le montage d'une cellule d'électrolyse [46].

II.5. Application du catalyseur

La catalyse est un outil stratégique de la chimie dans de nombreux domaines comme celui du raffinage de pétrole, l'industrie chimique, de l'environnement...etc.

II.5.1. Raffinage du pétrole

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en carburants (GPL, essence, gasoil), combustibles (fiouls) et produits spéciaux tels que les cires et les paraffines [47].

De nombreux procédés catalytiques sont utilisés pour améliorer la qualité de ces produits :

- Les hydrotraitements (HdT) appliqués aux essences, aux gasoils atmosphériques et gasoils sous vide servent à réduire leurs concentrations en soufre [48]. L'HDT est généralement assuré par un catalyseur de type métallique, constitué de métaux du groupe VI tels que le

Molybdène (*Mo*) ou le Tungstène (*W*), associés à un promoteur du groupe VIII comme le Cobalt (*Co*) ou le Nickel (*Ni*), supporté par de l'alumine ou de la silice-alumine. Une étape de sulfuration est nécessaire pour atteindre un état actif et stable du catalyseur [49].

- Le reformage catalytique ou l'isomérisation permettent d'augmenter l'indice d'octane des essences. Les catalyseurs à base d'oxyde de chrome et de molybdène déposés sur l'alumine ou à base de platine déposés sur une alumine sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de reformage.

D'autres procédés tels que le craquage catalytique ou l'hydrocraquage permettent de produire des quantités d'essence et de gazole supplémentaires [48].

- **Le craquage catalytique des fluides (FCC) :**

C'est l'un des processus de conversion les plus importants utilisés dans le processus de raffinage du pétrole. Le but de l'unité de FCC est de transférer le pétrole brut lourd dans l'huile légère. Sous l'action de la chaleur et du catalyseur, améliore les fractions lourdes et à point d'ébullition élevé de la distillation du pétrole brut en les transformant en produits plus légers et à plus bas point d'ébullition, comme le gaz de craquage, l'essence et le gasoil etc. [50] les catalyseurs à base de platine-molybdène sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de craquage.

- **L'hydrocraquage :**

Procédé de craquage sous hydrogène, permettant généralement, dans le raffinage des pétroles bruts, de convertir un distillat sous vide en produits plus légers. Comme le craquage, l'hydrocraquage convertit les fractions hydrocarbonées lourdes en des coupes plus légères hautement valorisables. Mais les procédés d'hydrocraquage sont plus souples [51].

Les catalyseurs les plus employés dans le raffinage du pétrole sont les catalyseurs de craquage (FCC) les catalyseurs de reformage, d'hydrocraquage, d'hydrotraitement, d'isomérisation et de traitement des gaz de queue.

II.5.2. Industrie chimique

L'efficacité et le développement futur de l'industrie chimique sont étroitement liés à la catalyse. On estime, par exemple, que 60 à 70 % de tous les produits chimiques industriels ont nécessité l'utilisation d'un catalyseur à un moment donné de leur fabrication [52].

En catalyse industrielle, de nombreux procédés industriels deviennent plus rentables grâce aux procédés catalytiques. La catalyse permet d'obtenir de meilleurs rendements, de réduire le nombre d'étapes d'un procédé et, ainsi, d'économiser du temps et de l'énergie [53].

Parmi les utilisations des catalyseurs dans l'industrie chimique : production et utilisation dans les industries : chimique, pétrochimique, synthèse organique, industries des carburants-énergie, biocatalyse [54].

Il est également utilisé dans plus de 80% des procédés de fabrication de plastiques, colles, peintures, produits pharmaceutiques, cosmétiques.

Les catalyseurs les plus importants utilisés dans ce domaine sont : Les catalyseurs de type Ziegler-Natta, l'ammoniac NH_3 à partir de ses éléments H_2 et N_2 , le fer (procédé Haber), l'acide sulfurique par le procédé de contact (oxydation de SO_2 en SO_3 catalysée par V_2O_5) ..., etc [55].

II.5.3. Environnement

Une grande partie de la contamination environnementale est due aux émissions d'oxydes d'azote (NO_x), qui sont émises massivement à l'atmosphère et sont la cause de graves problèmes tel que le smog photochimique (pollution de l'air par ozone provenant de réactions photochimiques, et autres composés. Par conséquent, on observe une atmosphère de couleur plomb ou noire. L'ozone est un composé oxydant et toxique qui peut provoquer des problèmes respiratoires chez l'être humain), les pluies acides et la perte de la couche d'ozone [56].

Le catalyseur d'échappement ou pot catalytique joue un rôle important dans le système d'échappement d'une voiture. Il a pour but de minimiser la pollution pour mieux respecter l'environnement en réduisant les gaz d'échappement [57].

Le pot catalytique est constitué d'une chambre d'acier inoxydable dans laquelle sont conduits les gaz d'échappement, lesquels traversent les conduites capillaires d'une structure en nid d'abeille le plus souvent faite en céramique.

L'intérieur des conduits est recouvert d'une fine couche de cristaux combinant des métaux précieux : alumine, cérine, métaux rares du groupe du platine (dits platinoïdes (Pd-Pt-Rh) ; qui outre le platine, le palladium et le rhodium contiennent aussi jusqu'à 228 ppt d'osmium de composition isotopique non-radiogénique ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} < 0.2$) ; en faibles quantités). La structure interne du pot est conçue pour offrir une grande surface de contact entre les éléments catalyseurs et les gaz d'échappement [58].

II.6. Les domaines du catalyseur dans la pile à combustible

Le processus de catalyse est devenu une science, tirant sa force d'innovation d'une approche multidisciplinaire naturelle soutenue par l'utilisation d'un arsenal de méthodes et de techniques avancées [59]

Ces dernières années, ce domaine a connu une croissance explosive, notamment dans le domaine des piles à combustible. Le catalyseur est un composant essentiel de la pile à combustible, car il déclenche la réaction qui produit le courant électrique.

Le rôle du catalyseur dans la réaction d'oxydo-réduction au niveau des électrodes est déterminant dans le rendement de la pile. Actuellement, on utilise du platine qui est un métal rare et coûteux. Les constructeurs et les labos de recherche tablent à moyen terme sur l'utilisation des nanotechnologies pour développer des catalyseurs [60].

A l'heure actuelle les électro catalyseurs à base de platine sont les matériaux les plus utilisés dans l'anode des piles à combustible à alcools direct (DAFC), étant donné que le platine possède la meilleure activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol par rapport à tous les autres électro catalyseurs sans platine [61-77].

II.7. Mécanismes des réactions d'oxydation des premiers alcools

Les réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sont les réactions électro-catalytiques les plus importantes pour les piles à combustible à alcool direct (DAFC), qui sont visiblement, de nos jours, le meilleur choix parmi les différents types de piles à combustible à basse température. Les mécanismes de ces deux réactions ont été largement étudiés sur le platine [78].

II.7.1. Mécanismes des réactions d'oxydation du méthanol

Les carburants d'avenir pour les piles à combustibles à électrolyte polymère sont les alcools. Présentement, la recherche évolue grandement avec un alcool simple, le méthanol. Cette molécule à un carbone est relativement simple et sa réaction n'est pas complexe [79].

L'étude de l'oxydation du méthanol est importante en raison de son application possible dans la pile à combustible directe au méthanol. En raison de la nécessité d'un électrolyte acide, le choix du catalyseur est limité aux métaux nobles dont le Pt a la plus grande activité. Cependant, ce métal présente un sur potentiel élevé pour cette réaction et se désactive rapidement. C'est pourquoi plusieurs efforts ont été faits pour modifier son comportement électro catalytique [80]. La Figure II.12 illustre le Mécanismes pour l'oxydation électro catalytique du méthanol sur le platine.

concentrées sur l'oxydation de l'éthanol sur le platine dans un électrolyte acide afin d'élucider le mécanisme de réaction et d'identifier les intermédiaires et les produits. [82].

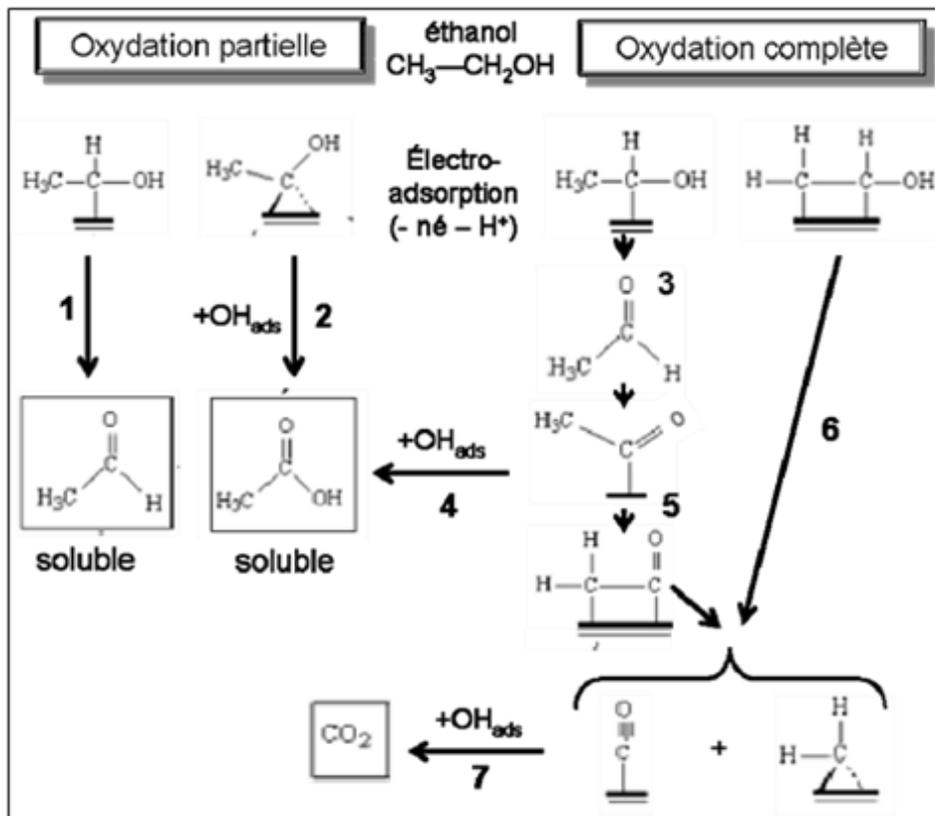


Figure II.13 : Le mécanisme de réaction d'électro-oxydation de l'éthanol [83].

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé des généralités de la catalyse et appris son importance et son application à grande échelle, que ce soit dans le secteur industriel ou du raffinage du pétrole ou dans l'environnement.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Smail, H. Hamoudi, N. C. Handel, I. "Elaboration des couches mince à base de Nickel," mémoire de master en raffinage et pétrochimie, UNIVERSITE DE ÉLARBI BEN M'HIDI, OUM EL BOUAGHI, 2015.
- [2] Hagen, J. "Industrial Catalysis," *Practical Approach*, 2015.
- [3] <https://www.scribd.com/document/413313171/cinetique-chapitre3>. Consulté le 18/05/2022.
- [4] <https://www.enscrennes.fr/recherche/thematiquecatalyse/#:~:text=Un%20catalyseur%20est%20une%20esp%C3%A8ce,d'interm%C3%A9diaires%20%C3%A0%20valeurs%20ajout%C3%A9es>. Consulté le 15/05/2022
- [5] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-catalyse-1992/> Consulté le 15/05/2022.
- [6] Delaunay, P. "La découverte de la catalyse : P. Lemay, in Courrier médical, 29 mai 1938," *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, vol.104, no.26, pp.432-433, 1938.
- [7] <https://www.technoscience.net/glossairedefinition/Catalyse.html#:~:text=Le%20terme%20catalyse%20fut%20introduit,acides%2C%20en%201817%20Humphry%20Davy>, Consulté le 20/04/2022.
- [8] Deneuve, A. "Synthèse et caractérisation de supports de catalyseurs nano-marco à base de carbone et carbure de silicium application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire," thèse de doctorat en sciences chimiques, UNIVERSITE DE LOUIS PASTEUR, STRASBOURG, 2010.
- [9] Riadi, Y. "Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques," thèse de doctorat en chimie organique, UNIVERSITE D'ORLEANS, HASSAN II (CASABLANCA, MAROC), 2013.
- [10] http://www.mediachimie.org/sites/default/files/NAT-1reSTL_D1Catalyseur. Consulté le 18/05/2022.
- [11] <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2002-mai-253-254-Lamber-p.4>. Consulté le 18/05/2022.
- [12] Henini, G. "Phénomènes de surface et catalyse hétérogène," polycopie de cours en génie des procédés, UNIVERSITE DE HASSIBA BENBOUALI, CHLEF, 2018.
- [13] Laoufi, I. "Structure, morphologie et activité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur TiO₂ (110) : une étude in operando par GIXD et GISAXS au cours de l'oxydation du CO," thèse de doctorat en physique / nanophysique, UNIVERSITE DE GRENOBLE, 2011.
- [14] <https://energiepluslesite.be/techniques/cogeneration9/pileàcombustible/#:~:text=ions%20O2%2D.,Le%20catalyseur%20aux%20%C3%A9lectrodes,un%20m%C3%A9tal%20rare%20et%20co%C3%Bteux>. Consulté le 26/04/2022.
- [15] <https://www.aquaportail.com/definition-10123-biocatalyseur.html>. Consulté le 28/04/2022.
- [16] <https://www.maxicours.com/se/cours/catalyse-homogene-heterogene-et-enzymatique/>. Consulté le 20/04/2022.
- [17] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition13857catalyseheterogene.html&psig=AOvVaw3fkFEJ2_qpaT69eII9v_hT&ust=1651101604185000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCMCQ2f7usvcCFQAAAAAdAAAAABAR. Consulté le 27/04/2022.
- [18] http://numeriksciences.fr/_media/catalyse. Consulté le 21/04/2022.
- [19] <https://docplayer.fr/188135283-Lcm-lcm-annee-universitaire-2019-2020-masters-macs-mpc-m-2.html> Consulté le 09/04/2022.
- [20] <http://biotech.spip.ac-rouen.fr/>. Consulté le 21/04/2022.
- [21] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-2468enzyme.html&psig=AOvVaw2oVjyxgSvONlJPBvZB_WYh&ust=1651100065917000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKjF8K3psvcCFQAAAAAdAAAAABAU. Consulté le 27/04/2022.
- [22] Bibi, I. Mériche, A. "Catalyse en synthèse organique : valorisation d'une montmorillonite échangée dans la condensation aldolique," mémoire de master en génie des procédés des matériaux, UNIVERSITE DE MOHAMMED SEDDIK BEN YAHIA, JIJEL, 2019.
- [23] Lahmar, H. "La catalyse et application," polycopie de cours en chimie, UNIVERSITE DES

SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE, JIJELE, 2017.

[24] https://stringfixer.com/fr/Catalytic_cycle. Consulté le 23/04/2022.

[25] <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=699>. Consulté le 14/04/2022.

[26] Mokhtari, S. "Calcul d'un réacteur catalytique isotherme d'oxydation du SO₂ en SO₃ pour la production du H₂SO₄," mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2015.

[27] Chettibi, S. "Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques à base de Nickel supporté sur oxyde," thèse de doctorat en physique, UNIVERSITE DE MENTOURI, CONSTANTINE, 2006.

[28] Hamidatou, T. Khennour, S. "Etude d'un système de pile à combustible alimenté par hydrogène solaire photovoltaïque," mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DE KASDI MERBAH, OUARGLA, 2018.

[29] Ouafak, N. "Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques," mémoire de magister en science des matériaux, UNIVERSITE DE MENTOURI, CONSTANTINE, 2007.

[30] Bouhank, A. "Etude théorique en régime transitoire et isotherme des performances d'une particule catalytique bifonctionnelle avec résistance externe au transfert," mémoire de magister en génie chimique, UNIVERSITE DE FERHAT ABBAS, SETIF, 2009.

[31] Dahmoun, A. Gherbi, S. "Elaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD)," mémoire de master en physique et chimie des matériaux, UNIVERSITE DE MOULOUD MAMMARI, TIZI-OUZOU, 2013.

[33] Herlin-Boime, N. Leconte, Y. Porterat, D. Reynaud, C. Sublemontier, O. "La pyrolyse laser une méthode souple de production de nanopoudres," *L'Actualité Chimique*, no.317, 2008.

[34] <https://nanomakers.fr/technologies/methode-de-synthese-pyrolyse-laser/>. Consulté le 22/04/2022.

[35] https://iramis cea.fr/Images/ast/Img/706_1.jpg. Consulté le 22/04/2022.

[36] http://www.teandm.pt/pvd_fr.html#:~:text=Le%20D%C3%A9p%C3%B4t%20Physique%20en%20phase,sur%20diff%C3%A9rents%20types%20de%20surfaces. Consulté le 22/04/2022.

[37] Madoui, N. "Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs," thèse de doctorat en chimie des matériaux, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2017.

[38] Laidi, R. Boukhelf, Y. "Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures)," mémoire de master en chimie des matériaux, UNIVERSITE DE AKLI MOHAND OULHADJ, BOUIRA, 2018.

[39] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Procede-sol-gel.html>. Consulté le 26/04/2022.

[40] Boucher, E. "Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique," thèse de doctorat en génie électrique et ferroélectricité, L'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2002.

[41] Oualinyè, G. H. "L'oxydation de composés organiques volatile sur des catalyseurs à base de manganèse et/ou cérium," mémoire de magister en chimie organique appliquée, UNIVERSITE DES SCIENCES TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE, 2012.

[42] Claire, L. "Méthodes de séparation en radiochimie," polycopie de cours, L'INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLEAIRE D'ORSAY, 2017.

[43] Nzone, F. N. "Développement d'électro catalyseurs à base de platine pour la détection de l'ammoniaque," thèse de doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, UNIVERSITE DU QUEBEC, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, 2017.

[44] Derbal, S. "Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn," mémoire de master en génie électrochimique, UNIVERSITE DE FERHAT ABBAS, SETIF1, 2014.

[45] Bouzidi, B. "Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces," mémoire de magister en mécanique appliquée, UNIVERSITE DE FERHAT ABBAS, SETIF.

[46] Dahili, W. SEMAI, S. "Elaboration et caractérisation d'une électrode catalytique à base d'oxyde de cuivre (Cu₂O)," mémoire de magister en chimie analytique, UNIVERSITE DE MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI, BORDJ BOU ARRERIDJ, 2020.

[47] Travers, C. Clause, O. "Le raffinage du pétrole brut : Produire de l'essence grâce au reformage catalytique," *L'Actualité Chimique*, 2002.

- [48] Martino, G. Boitiaux, J. "Les catalyseurs Utilisations actuelles et évolutions prévisibles Actualité Chimique," *L'Actualité Chimique*, 2002.
- [49] Boursier, L. "Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole," thèse de doctorat en chimie analytique, UNIVERSITE DE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS, 2014.
- [50] <https://fr.peiyangchem.com/modularrefinery/processingunitsofoilrefinery/fcc.html#:~:text=Unit%C3%A9%20de%20craquage%20catalytique%20des,lourd%20dans%20l'huile%201%C3%A9g%C3%A8re.> Consulté le 25/04/2022.
- [51] <https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/hydrocraquage/59077#:~:text=Proc%C3%A9d%C3%A9%20de%20craquage%20sous%20hydrog%C3%A8ne,vide%20en%20produits%20plus%201%C3%A9gers.&text=Comme%20le%20craquage%2C%20l'hydrocraquage,coupes%20plus%201%C3%A9g%C3%A8res%20hautement%20valorisables.> Consulté le 25/04/2022.
- [52] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199002351>. Consulté le 30/05/2022.
- [53] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-catalyse-1992/>. Consulté le 31/05/2022.
- [54] <https://www.springer.com/journal/12604>. Consulté le 31/05/2022.
- [55] <https://www.lesechos.fr/2005/12/la-catalyse-sesame-dune-industrie-chimique-plus-verte-624519>. Consulté le 31/25/2022.
- [56] <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-pour-lelimination-ou-la-reduction-de-nox-oxydes-dazote/>. Consulté le 25/04/2022.
- [57]. <https://www.linternaute.fr/auto/guide-pratique-auto/1408958-catalyseur-d-echappement-a-quoi-ca-sert-quand-et-pourquoi-le-replacer/>. Consulté le 25/04/2022.
- [58]. http://www.chimiegenerale.com/pot_catalytique.php Consulté le 25/05/2022.
- [59] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/introduction-a-la-catalyse-j1200/>. Consulté le 25/05/2022.
- [60] <https://energieplus-lesite.be/techniques/cogeneration9/pile-a-combustible/>. Consulté le 25/05/2022.
- [61] Xia, Z. Wang, Q. Eikerling, M. Liu, Z. "Effectiveness factor of Pt utilization in cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells," *Canadian Journal of Chemistry*, vol.86, no.7, 2008.
- [62] Wilson, B. P. Lavery, N. P. Jarvis, D. J. Anttila, T. Rantanen, J. Brown, S. G. Adkins, N. J. "Life cycle assessment of gas atomised sponge nickel for use in alkaline hydrogen fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol.243, pp. 242-252, 2013.
- [63] Bidault, F. Brett, D. Middleton, P. Abson, N. Brandon, N. "A new application for nickel foam in alkaline fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.34, no.16, pp.6799-6808, 2009.
- [64] Weening, L. Xin, S. Larry, R. P. Olga, A. M. Moe, A. K. "Effect of nickel-phosphorus interactions on structural integrity of anode-supported solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol.195, no.21, pp.7140-7145, 2010.
- [65] Muhammad, Z. I. Saman, S. Abbas, K. Syed, S. H. Mohammad, K. "Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells," *Materials Research Bulletin*, vol.122, p.110674, 2020.
- [66] Al-Saleh, M. Kareemuddin, S. Al-Zakri, A. "Novel methods of stabilization of Raney-Nickel catalyst for fuel-cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol.72, no.2, pp.159-164, 1998.
- [67] Thamer, B. El-Newehy, M. Barakat, N. Abdelkareem, M. Al-Deyab, S. Kim, H. "Influence of nitrogen doping on the catalytic activity of Ni-incorporated carbon nanofibers for alkaline direct methanol fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol.142, pp.228-239, 2014.
- [68] Lohsoontorn, P. Brett, D. Brandon, N. "Thermodynamic predictions of the impact of fuel composition on the propensity of sulphur to interact with Ni and ceria-based anodes for solide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol.175, no.1, pp.60-67, 2008.
- [69] Papiya, F. Das, S. Pattanayak, P. Kundu, P. "The fabrication of silane modified graphene oxide supported Ni-Co bimetallic electrocatalysts : A catalytic system for superior oxygen reduction in microbial fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.44, no.47, pp.25874-25893, 2019.
- [70] Parisa, M. "The effect of titania nano-particles doping on the performance of platinum-graphene oxide catalyst for proton exchange membrane fuel cells," *Diamond and Related Materials*, vol.120, p.108659, 2021.

- [71] Pillai, S. Sonawane, S. Gumfekar, S. Suryawanshi, P. “Continuous flow synthesis of nanostructured bimetallic Pt-Mo/C catalysts in milli-channel reactor for PEM fuel cell application,” *Materials Chemistry and Physics*, vol.237, p.121854, 2019.
- [72] Huang, S. Yeh, C. “Promotion of the electrocatalytic activity of a bimetallic platinum-ruthenium catalyse by repetitive redox treatments for direct methanol fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol.195, no.9, pp.2638-2643, 2010.
- [73] Shengnan, L. Xuya, Z. Hang, Y. Xizi, W. “Simultaneous sulfamethoxazole degradation with electricity generation by microbial fuel cells using Ni-MOF-74 as cathode catalysts and quantification of antibiotic resistance genes,” *Environmentale Research*, vol.197, p.111054, 2021.
- [74] Conde, J. Folgado, A. Ferreira-Aparicio, P. Chaparro, A. “Mass-transport properties of electrolyte fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol.427, pp.250-259, 2019.
- [75] Wu, H. Wexler, D. Wang, G. “PtNi alloy nanoparticles as cathode catalyst for PEM fuel cells with enhanced catalytic activity,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol.488, pp.195-198, 2009.
- [76] Postale, G. Benneici, S. Auroux, A. “Calorimetric study of the reversibility of CO pollutant adsorption on high loaded Pt/carbon catalysts used in PEM fuel cells,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol.92, no.3-4, pp.307-317, 2009.
- [77] Gulduir, C. Gunes, S. “Carbon supported Pt-based ternary catalysts For oxygen reduction in PEM fuel cells,” *Catalysis Communications*, vol.12, no.8, pp.707-711, 2011.
- [78] Chelaghmia, M. L. “Elaboration et caractérisation d’électrocatalyseurs pour l’oxydation anodique des alcools,” thèse de doctorat en chimie industrielle, UNIVERSITE DE 8 Mai 1945, GUELMA, 2013.
- [79] Patrick, D. “La spectrométrie de masse électrochimique ; approche analytique puissante pour l’étude, en ligne, de la nature de la nature de l’interface électrocatalytique sur des réactions électrochimiques d’intérêt environnementale telles la réduction du CO₂ et l’oxydation de NH₃,” thèse de doctorat en chimie en vue, UNIVERSITE DE SHERBROOKE QUEBEC, CANADA, 2006.
- [80] Frelink, T., Visscher, W. Cox, A. P. Veen, J. “Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru- and Sn- promoted Pt,” *Electrochimica Acta*, vol.40, no.10, pp.1537–1543, 1995.
- [81] Wang, Y. Zou, S. Cai, W. “Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials,” *Catalysts*, vol. 5, pp.1507–1534, 2015.
- [82] Lai, S. C. Koper, M. T. “Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.11, pp.10446–10456, 2009.
- [83] Tremblay, M. B.Sc, M. “Caractérisation de l’activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l’électro-oxydation de l’éthanol à l’aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d’impédance électrochimique,” thèse de doctorat en sciences de l’énergie et des matériaux, UNIVERSITE DE QUEBEC, 2011.

CHAPITRE III METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre, nous allons préciser la stratégie appliquée pour mener à bien cette étude. Dans une première partie, nous exposerons les produits chimiques et le dispositif expérimental employés. Dans la deuxième partie, nous indiquerons les techniques et matériels de caractérisation électrochimique retenus. Ainsi que le matériel de caractérisation morphologique et structurale. Dans la troisième partie, nous spécifierons le protocole de nettoyage du matériel utilisé dans ce travail.

III.1. Produits chimiques et montage expérimental

III.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification, quelle que soit sa nature, n'a été jugée utile dans le cadre de cette étude. Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le Tableau III.1 ci-dessous:

Tableau III.1 Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale

Type de produit	Nom du produit	Formule	Masse Molaire (g-mol)	Producteur	Pureté (%)
Électrolyte support	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,08	Fluka	95-97
	Hydroxyde de Sodium	NaOH	40,00	Fluka	98
Sel précurseurs	Nickel (II) sulfate hexahydrate	NiSO ₄ .6H ₂ O	262,85	Sigma-Aldrich	99
Combustible	Méthanol	CH ₃ OH	32,04	Merck	99,8
	Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Sigma-Aldrich	99,8
	2-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60,10	Fluka	99,8

III.1.2. Montage expérimental

III.1.2.1. Dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté dans la Figure III.1, il est constitué essentiellement d'une cellule électrochimique composée de trois électrodes qui sont : l'électrode de référence (ER), la contre-électrode (CE) et l'électrode de travail (ET) reliées entre elles à un Potentiostat-Galvanostat (VersaSTAT 3).

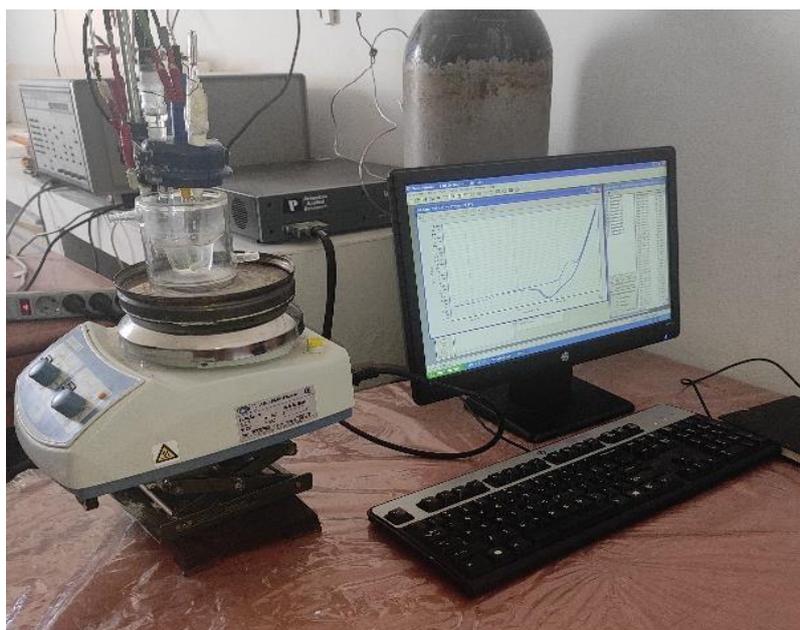


Figure III 1 : Représentation du dispositif expérimental

III.1.2.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est représentée dans la Figure III.2 ; elle est composée de trois électrodes ; ce sont :

- Une électrode de référence (notée ER) : en argent/chlorure d'argent Ag/AgCl.
- Une électrode de travail (notée ET) : en graphite
- Une électrode auxiliaire (notée EA) : ou contre électrode en platine.

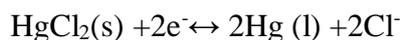


Figure III.2 : La cellule électrochimique

III.1.2.1.1.1. Électrode de référence

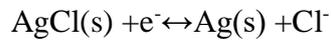
Une électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant, indépendamment de la composition de la solution d'analyte. Il existe plusieurs types d'électrodes de référence parmi eux trois sont les plus utilisées :

- **Electrode Normale (ou standard) à hydrogène (ENH ou ESH) :** L'ESH est l'électrode étalon primaire (toutes les autres électrodes de référence sont étalonnées par L'ESH. Potentiel standard nul : $E(H^+/H_2) = 0.00V$.
- **Electrode de référence au calomel ECS :** $Hg/HgCl_2$ (saturé), KCl (xM) / ou x représente la concentration molaire de KCl La réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel est :



Le potentiel d'électrode de l'ECS vaut +0.244 V (vs ESH) à 25°C.

- **Electrode de référence Argent/Chlorure d'argent** : Elle est constituée par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl Ag |AgCl (saturé), KCl (saturé). Demi-réaction:



Potentiel de l'électrode argent - chlorure d'argent saturé: +0.199 V (vs EHS) à 25°C [1]

Dans cette étude, une électrode de référence Argent/Chlorure d'argent (Ag/AgCl) a été utilisée (Figure III 3).



Figure III 3 : L'électrode de référence

III.1.2.1.1.2. Électrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à

manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [2].

Dans cette étude, une électrode de travail en graphite a été utilisée (Figure III 4).



Figure III.4 : L'électrode de travail

III.1.2.1.1.3. Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode a une surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitant des processus électrochimiques. Cette électrode est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites [3]. Dans cette étude, nous avons utilisés une électrode en platine. (Figure III.5).



Figure III.5 : L'électrode auxiliaire

III.1.2.1.2. Potentiostat/Galvanostat

Un potentiostat est un dispositif électronique de contrôle de la différence de potentiel imposé à une cellule électrochimique entre l'électrode de travail (ET) traversée par un courant et une électrode de référence (ER) quelle, n'est traversée par aucun courant. Le potentiostat nécessite un montage à trois électrodes.

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat. Il est alors possible d'imposer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, Le potentiostat/galvanostat peut être utilisé comme potentiostat afin d'ajuster la différence de potentiel E imposée entre la contre électrode (électrode auxiliaire) et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur [4].

Un Potentiostat-Galvanostat de la marque Princeton Applied Research, versa, STAT 3 a été utilisé dans ce travail (Figure III.6).



Figure III.6 : Potentiostat/Galvanostat

III.1.2.1.3. Équipements Secondaires

III.1.2.1.3.1. Agitateur magnétique à plaque chauffante

Un agitateur magnétique Agimatic-N a été utilisé dans ce travail (Figure III.7).

Elle offre des avantages uniques tels que : Désign original et construction fonctionnelle, avec boîtier en alliage léger recouvert époxy, avec plateau en acier inoxydable ou céramique [5].



Figure III.7 : Agitateur magnétique à plaque chauffante

III.1.2.1.3.2. Étuve de Memmert

Une étuve de séchage de marque Memmert a été utilisée dans ce travail (Figure III.8). Elle offre des avantages uniques tels que: une utilisation conviviale et intuitive, un réglage électronique du taux de changement d'air et de la position du clapet d'air, le préchauffage de l'air frais pour éviter les variations de température , une enveloppe intérieur et paroi extérieure fabriqués presque exclusivement à partir d'acier inoxydable de haute qualité, résistant à la corrosion et facile à nettoyer [6].



Figure III.8 : Etuve U de memmert

III.1.2.1.3.3. Bain de nettoyage Ultrason-H

Le nettoyage aux ultrasons a fait ses preuves depuis de longues années dans le monde professionnel pour son efficacité et sa capacité à nettoyer en profondeur, y compris aux endroits inaccessibles, les pièces les plus variées [7].

Un bain de nettoyage Ultrason-H de J.P Selecta, France a été utilisé dans ce travail, (Figure III.9). Il est utilisé pour nettoyer facilement et rapidement les écrans et les outils.

Ce bain présente de multiples caractéristiques telles qu'un récipient à double corps, entièrement en acier inoxydable, un dispositif de vidange, un filtre anti-bruit, une déconnexion temporisée et un chauffage réglable, selon le modèle. Des éléments chauffants, fixés à la cuve, à fort pouvoir de diffusion.

Il convient à de nombreuses applications, notamment l'accélération des réactions chimiques, le dégazage des liquides, la séparation des cellules, le nettoyage des tamis, pipettes, micropipettes, cuvettes, viscosimètres et la décomposition des substances radioactives, etc. [8]



Figure III.9 : Ultrason-H de marque J.P Selecta.

III.2. Techniques et matériels de caractérisation

III.2.1. Techniques de caractérisation électrochimique

III.2.1.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

C'est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes

d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la Figure III.10 ci-dessous [9].

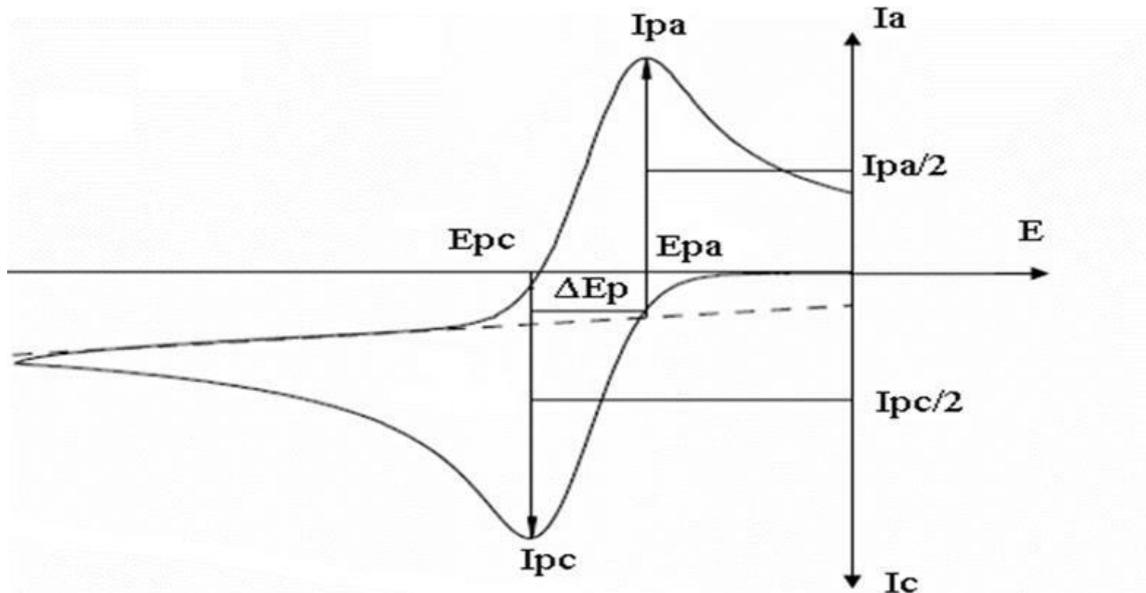


Figure III.10: Allure générale d'un voltampérogramme cyclique [10].

E_{pa} et E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique

I_{pa} et I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

III.2.1.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, qui est largement utilisée dans différents domaines de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie, la microélectronique, l'industrie pharmaceutique, etc.

Elle est également utile comme méthode de contrôle de la qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat de l'impédance est obtenu sous forme de graphique Naquis [11].

Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et ce par une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits équivalents composés de résistances et de condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [12].

III.2.1.3. La Chronoampérométrie

Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Un temps de transition τ est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électro active devienne nulle au voisinage de l'électrode. Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau observé correspond à une réaction. [13]

Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell [10].

$$i = \frac{C n F D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Où : i : la densité de courant ($A.cm^{-2}$), n : le nombre d'électrons échangés, F : la constante de Faraday 96500 (C As), D : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-2}$), C : la concentration ($mol.cm^{-3}$) et t : temps (s). La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la Figure III.11.

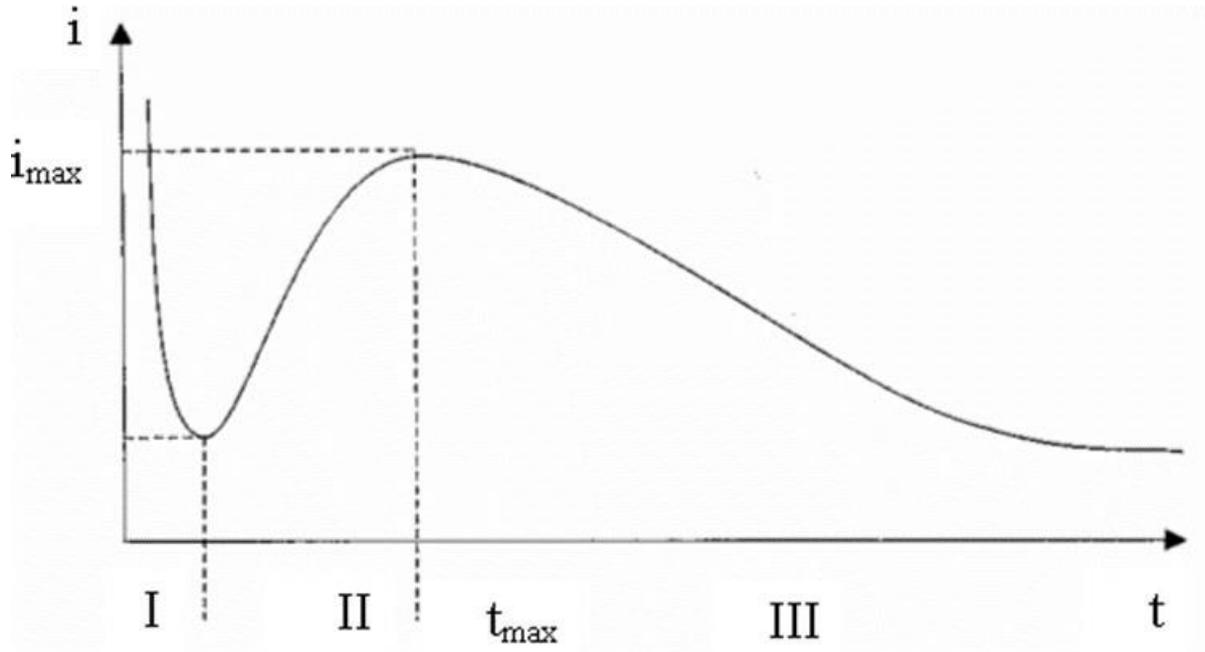


Figure III.11: Allure générale d'une courbe courant-temps [10].

III.2.2. Matériels de caractérisation morphologique et structurale

III.2.2.1. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions [14].

Dans cette technique, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) [15].

Les images ont été réalisées dans ce travail avec un microscope haute résolution de marque FlexSEM 1000 II, une photographie de ce MEB est représentée sur la Figure III.12.



Figure III.12 : Microscope électronique à balayage FlexSEM 1000 II [16].

III.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (notée DRX) est une méthode de caractérisation physicochimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Cette méthode est très puissante pour l'investigation des solides cristallins, bien que des études par DRX soient menées sur des verres, et même des liquides. À l'aide de cette technique, on peut obtenir des structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de

diffraction obtenues). La diffraction de rayons X, est sensible au nuage électronique : plus un élément sera lourd plus on aura d'information sur lui [17].

La technique DRX consiste à faire diffracter le faisceau monochromatique incident du tube sur les différents plans cristallins des grains qui constituent la matière (la XRD ne peut donc produire des informations que sur des échantillons cristallisés) [18].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie fléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes r fléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [19].

Le diffractomètre utilisé est un modèle XRDynamic 500, que nous pouvons voir sur la Figure III.13.

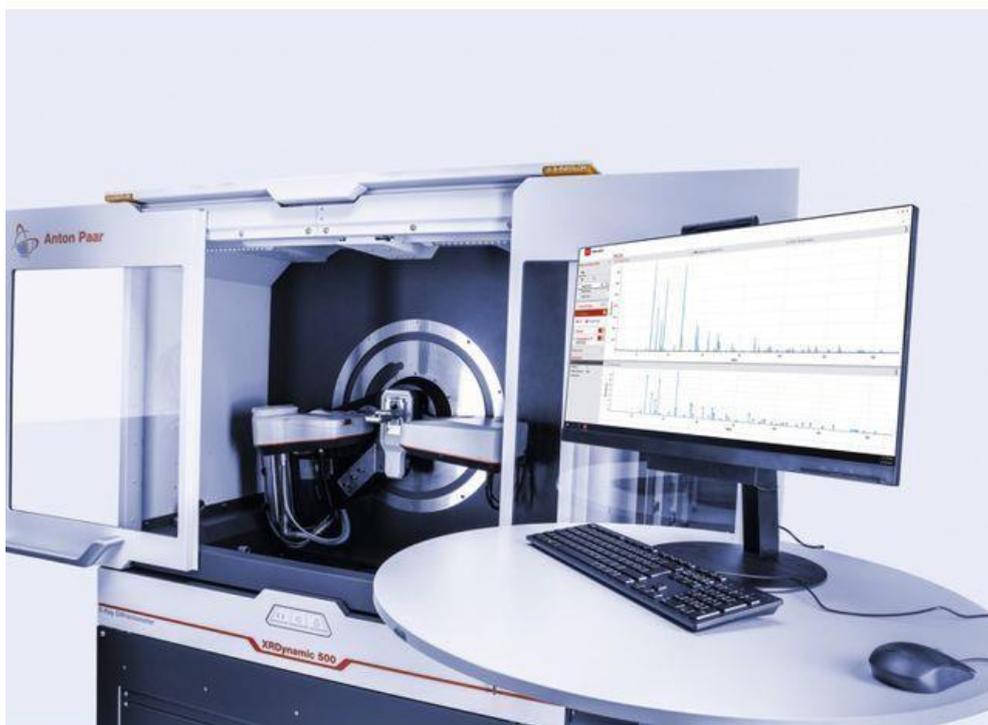


Figure III.13 : Diffractomètre de rayons X de modèle XRDynamic 500 [20].

III.3. Protocole de nettoyage

III.3.1 Nettoyage de la cellule électrochimique

La propreté du milieu ainsi que du matériel utilisé est une étape préalable pour réussir les manipulations. Après chaque manipulation, la cellule électrochimique a été nettoyée et rincée à l'eau distillée, puis séchée à l'étuve.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tous les matériels et méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisés dans la partie expérimentale de ce travail.

Référence Bibliographique du chapitre III

- [1] Maghchiche, A. "Chimie Analytique," polycopie de cours en pharmacie, UNIVERSITE DE BATNA 2, 2021
- [2] Attar, T. "Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique," Thèse de doctorat en chimie, UNIVERSITE D'ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEM, 2014.
- [3] Bentalbi, S. Ferrah, A. "Synthèse et étude de l'activité électrocatalytique d'une électrode d'alliage Co-Ni-P électrodéposées sur Cu," mémoire de master en chimie des matériaux, UNIVERSITE DE MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIM, BORDJ BOU ARRERIDJ, 2021.]
- [4] <https://www.letsrab.fr/agitateur-magnetique-agimatic-n.lab>. Consulté le 30/05/2022.
- [5] <https://www.laboandco.com/u/nettoyeur-ultrasons-professionnel>. Consulté le 30/05/2022.
- [6] <https://www.servilab.fr/catalogue/produits/agitateur-magnetique-chauffant-mshprodlabr>. Consulté le 12/05/2022.
- [7] <https://www.memmert.com/fr/produit/etuvesetuvesdesechage/etuveuniverselle/#!filtres=%7B%7D>. Consulté le 13/05/2022.
- [8] <https://www.letsrab.fr/ba-o-ultrasons-h.lab> Consulté le 13/05/2022.
- [9] Dahili, W. Semai, S. "Elaboration et caractérisation d'une électrode catalytique à base d'oxyde de cuivre (Cu₂O)," mémoire de master en chimie analytique, UNIVERSITE DE MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI, BORDJ BOU ARRERIDJ, 2020.
- [10] <http://thesis.univ-biskra.dz/2388/3/Chapitre%20II>. Consulté le 12/04/2022.
- [11] Blal, M. "Application de la spectroscopie d'impédance à une membrane échangeuse d'ions," mémoire de magister en physique des matériaux et des plasmas, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN, MOHAMED BOUDIAF, 2011.
- [12] Gasmia, Y. ZABI, A. "Spectroscopie d'impédance électrochimique étude et application," mémoire de master en industrie pétrochimique, UNIVERSITE D'ECHAHID HAMMA LAKHDAR, EL OUED, 2017.
- [13] Gibilaro, M. "Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires," thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement, UNIVERSITE DE TOULOUSE III PAUL SABATIER, 2008.
- [14] Berkouk, A. "Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC," mémoire de master en chimie des matériaux, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2019.
- [15] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>. Consulté le 13/05/2022.
- [16] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.directindustry.fr%2Fprod%2Fhit-achihightecheuropegmbh%2Fproduct305061822034.html&psig=AOvVaw3btdLc1_QBroB2q7LvKPPo&ust=1653256602349000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCNjNki7L8fcCFQAAAdAAAAABAs. Consulté le 21/05/2022.
- [17] Benredouane, R. "Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification-optimisation, quantification, paramétrique des structures cristallines : application aux oxydes A₃B₅O₇ (A= R, Ba, Ca / B = Cu, Co, Zn)," thèse de doctorat en science des matériaux, UNIVERSITE DES FRÈRES MENTOURI, CONSTANTINE, 2018.
- [18] <https://quantum-rx.com/principe-de-la-xrd/>. Consulté le 13/05/2022.
- [19] Rahil, I. "Elaboration et caractérisation de revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N," mémoire de magister en sciences des matériaux, UNIVERSITE DES FRÈRES MENTOURI, CONSTANTINE, 2008.
- [20] <https://www.usinenouvelle.com/expo/xrdynamic500diffractometrearayonp403336534.html>. Consulté le 21/05/2022.

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques structurales et morphologiques du catalyseur élaboré en l'occurrence les particules de Nickel supportés sur une électrode de graphite activé.

L'activité electrocatalytique de ce catalyseur vis-à-vis l'électrooxydation du méthanol et de l'éthanol, a été d'abord illustrée. Ensuite les performances de ce catalyseur ont été examinées. Enfin, l'étude relative à la stabilité de l'électrocatalyseur a été menée.

IV.1. Elaboration des dépôts Ni/C

On a fait élaborer des particules de Nickel à partir d'une électrode en graphite activé (comme électrode de travail) immergée dans une solution qui contient essentiellement le Nickel. L'électrodéposition a été réalisée par chronoamérométrie dans une solution d'acide sulfurique 1.0 M ; contenant du sulfate de Nickel (NiSO_4).

Après rinçage et séchage les dépôts obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation physique par microscopie électronique, et diffraction des rayons X ainsi qu'une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance.

IV.2. Caractérisations des Ni/C

IV.2.1. Caractérisation structurale et morphologique

Dans le souci de confirmer la présence du dépôt de Nickel à la surface du graphite activé, nous avons entrepris leur caractérisation au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB). Ainsi, les images du Ni/C obtenues par le MEB sont représentés sur la Figure IV.1. Nous observons sur cette figure une surface du graphite est parfaitement recouverte par des particules de Ni. Ces particules sont plutôt de tailles moyennes comprises entre 150 nm et 800 nm de diamètre avec une structure tridimensionnelle.

L'architecture en trois dimensions (3D) de ces particules donne lieu à une grande surface sur laquelle des réactions électrochimiques peuvent se produire, faisant du dépôt des particules de Ni un matériau très attractif pour diverses applications.

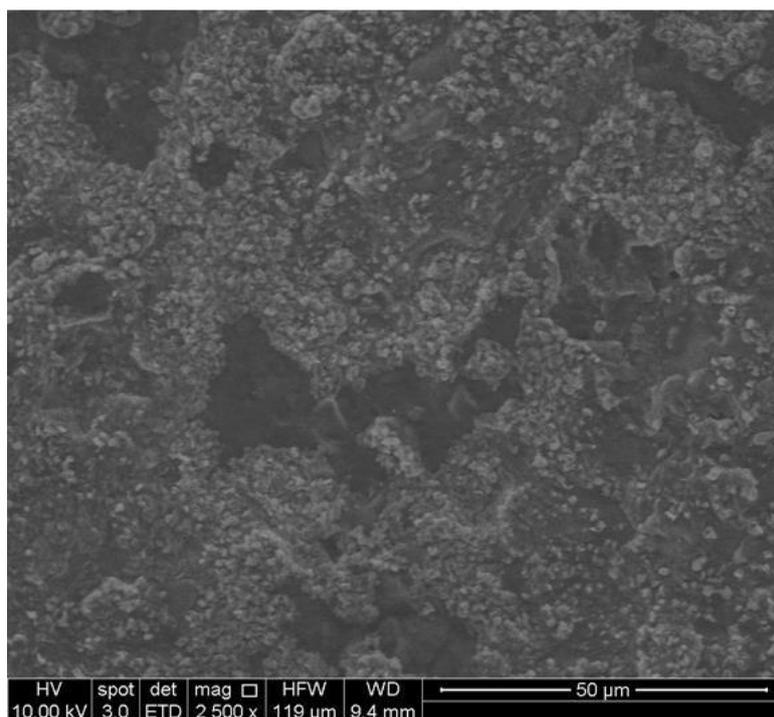


Figure IV.1 : Photos en microscopie électronique à balayage de particules de nickel préparés par voltammétrie cyclique

Les diagrammes DRX de Ni/C et du graphite sont présentés dans la Figure IV.2. Le plan C (002) de la structure cristalline du graphite a été observé à 26° et les spectres DRX de Ni/C correspondent bien aux spectres standards du Ni (JCPDS No. 70-0989). Comme on peut le voir, trois pics caractéristiques ont été observés à 44.8° , 52.1° , et 76.6° , et indexés respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) du cubique à face centrée du Ni pur.

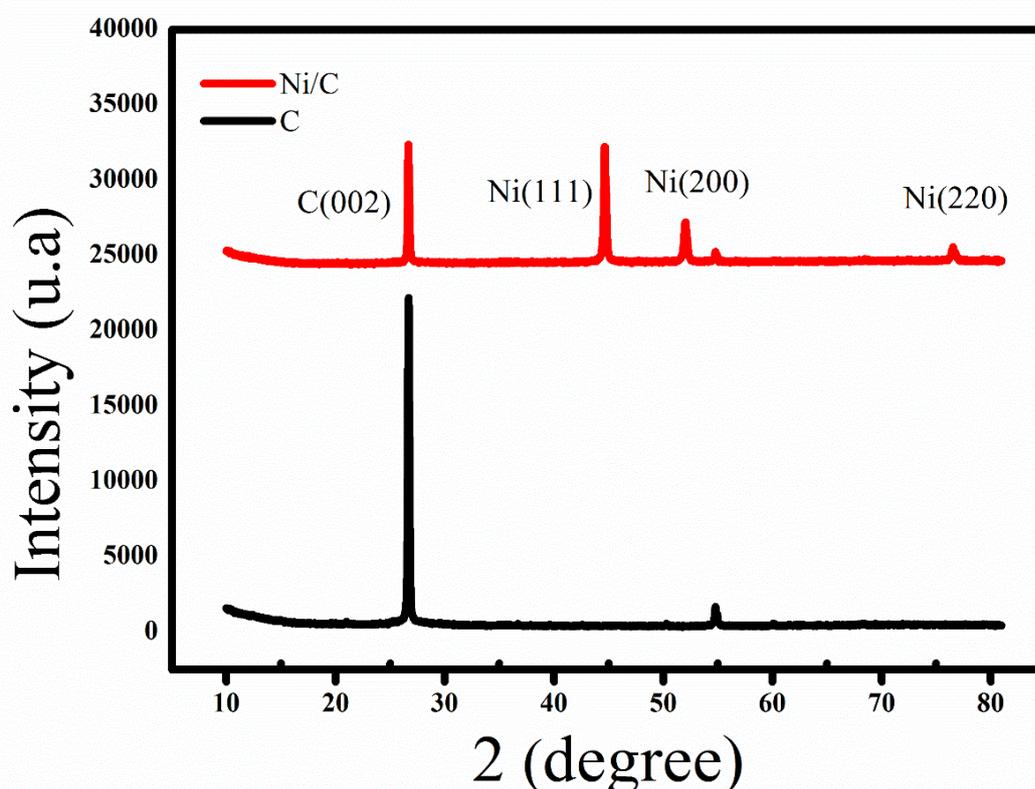


Figure IV.2 : Images DRX obtenues sur électrodes de graphite non modifiée et électrode modifiée Ni/C

IV.2.2. Caractérisations électrochimiques

IV.2.2.1. Caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique hautement sensible et informative ; elle est largement appliquée à l'étude des électro catalyseurs électrochimiques.

Les Figure IV.3a et Figure IV.3b montrent le diagramme d'impédance électrochimique obtenu en absence et en présence du méthanol et d'éthanol respectivement, sur une électrode de Ni/C dans une solution alcaline de NaOH à 0.1 M dans la gamme de fréquence allant de 10 kHz à 0,01 Hz. Les données SIE ont été ajustées en utilisant un circuit équivalent comme indiqué sur la (figure IV.3c).

Les paramètres obtenus après ajustement des graphiques de Nyquist démontrent que la résistance de transfert de charge obtenue sur Ni/C pendant l'électro-oxydation des deux alcools

($R_{ct} = 3067 \Omega$ pour le méthanol et $R_{ct} = 4677 \Omega$ pour l'éthanol) était inférieur à celle en absence d'alcool ($R_{ct} = 10\,715 \Omega$). Ces résultats suggèrent que le processus de transfert de charge est plus rapide pendant l'électro-oxydation des alcools.

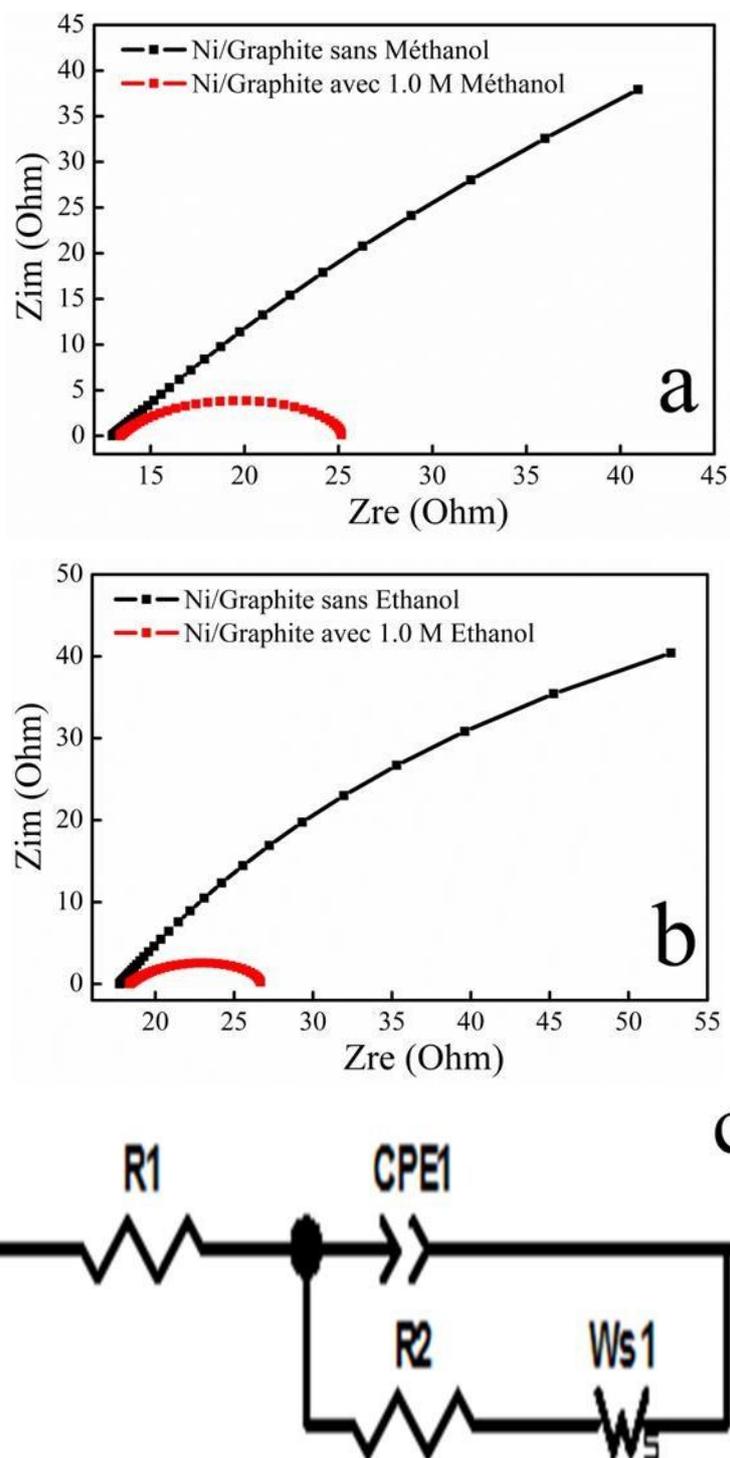


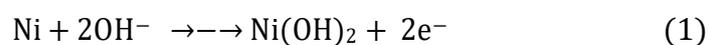
Figure IV.3 : (a) Diagramme de Nyquist relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M du méthanol (rouge). (b) Diagramme de Nyquist relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M d'éthanol (rouge).

IV.2.2.2. Caractérisations électrochimiques par voltamétrie

Une fois élaborées, l'électrocatalyseur de Ni/C subit un traitement préalable qui consiste à un rinçage à l'eau distillée, une activation électrochimique est ensuite réalisée par voltammétrie cyclique à la vitesse de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une solution de NaOH.

Ensuit le comportement électrochimique de l'électrocatalyseur de Ni/C a été étudié. La Figure IV.4 représente le voltammogramme Ni/C enregistré en milieu alcalin (NaOH 0.1 M) avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV/s .

Nous constatons l'existence d'un pic anodique (1) à 0.58 V correspondant à l'oxydation du Ni(OH)_2 , suivi d'une augmentation du courant à partir de $0,68 \text{ V}$ relative au dégagement d'oxygène. Lors du balayage retour, on observe vers $0,30 \text{ V}$ un pic cathodique (2) correspondant au redépôt du Ni(OH)_2 [1-5]. Ces deux pics sont dus à la conversion de Ni(II)/Ni(III) l'un à l'autre via les réactions suivantes :



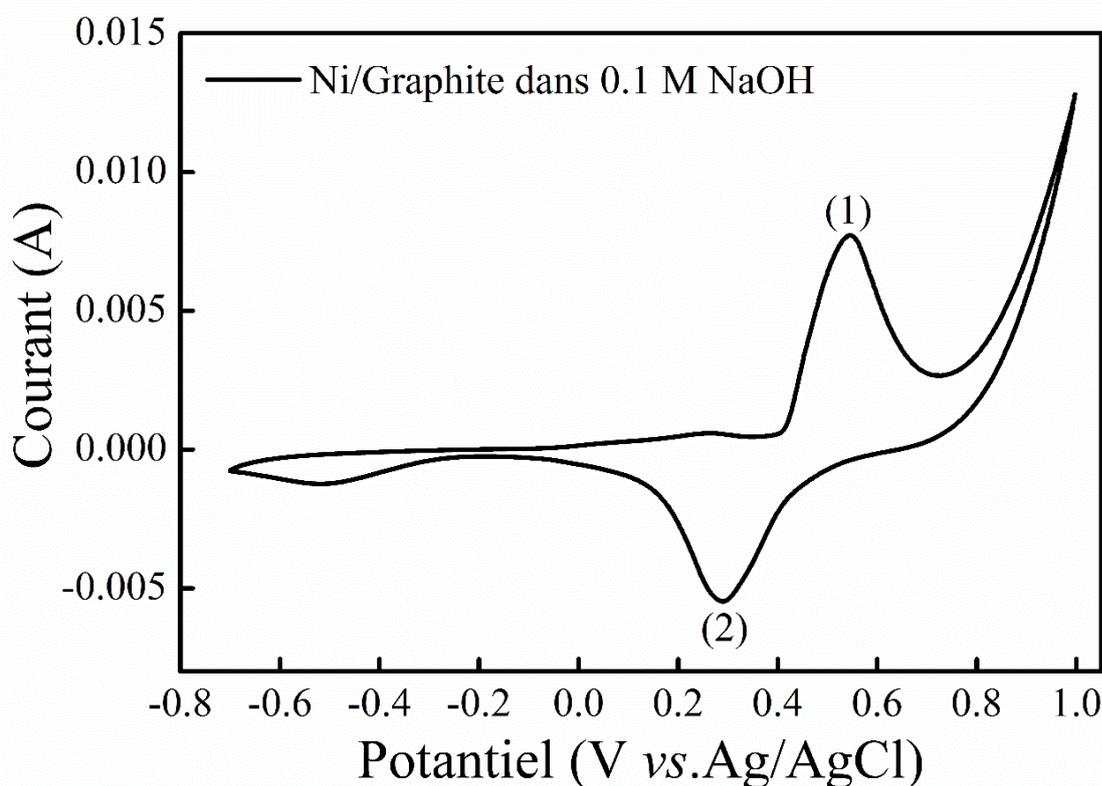


Figure IV.4 : Voltampérogramme relatif à l'électrooxydation du Ni/C dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s.

Par ailleurs, l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des espèces hydroxy et oxy-hydroxy- de Ni qui correspondent à (1) et (2) a été étudiée en faisant varier la vitesse de balayage, Figure IV.5a. Les courants des pics anodique et cathodique sont linéairement dépendant de la racine carrée de la vitesse de balayage dans tout l'intervalle de la vitesse de balayage étudié, Figure IV.5b. Cela signifie que le transport de matière lors de la transformation $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - NiOOH est contrôlé par diffusion.

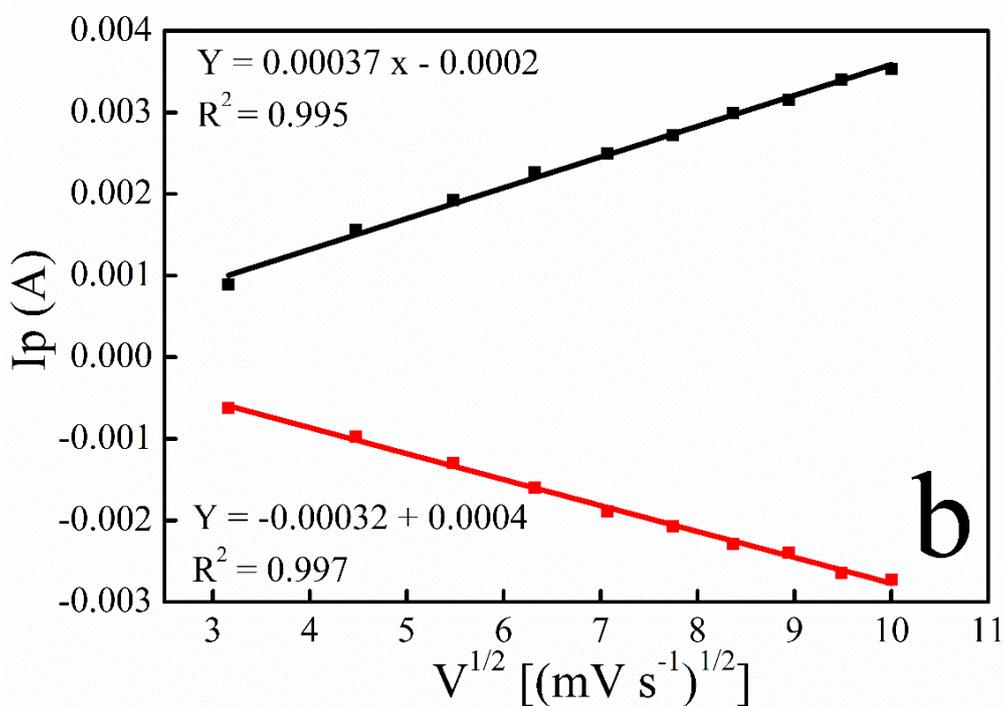
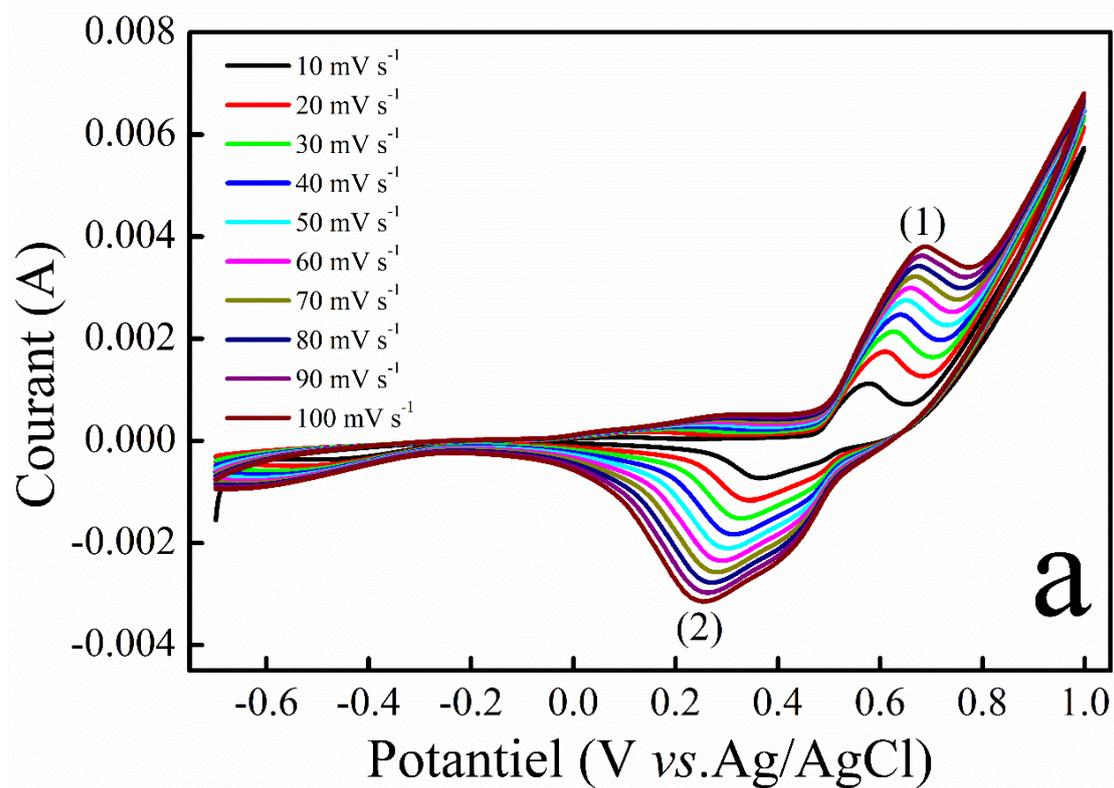


Figure IV.5 : (a) voltampérommes relatifs à l'électrooxydation du Ni/C dans 0.1 M NaOH, à différentes vitesses de balayage, (b) Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

IV.3. Étude de l'oxydation électrocatalytique du méthanol et de l'éthanol

IV.3.1. Étude de l'oxydation électrocatalytique du méthanol

Des essais ont été effectués pour évaluer l'activité catalytique de l'électrode modifiée Ni/C pendant l'électrooxydation du méthanol. La Figure IV.6, montre les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution alcaline de 0.1 M NaOH à 50 mV / s en absence et en présence de 1.0 M de méthanol.

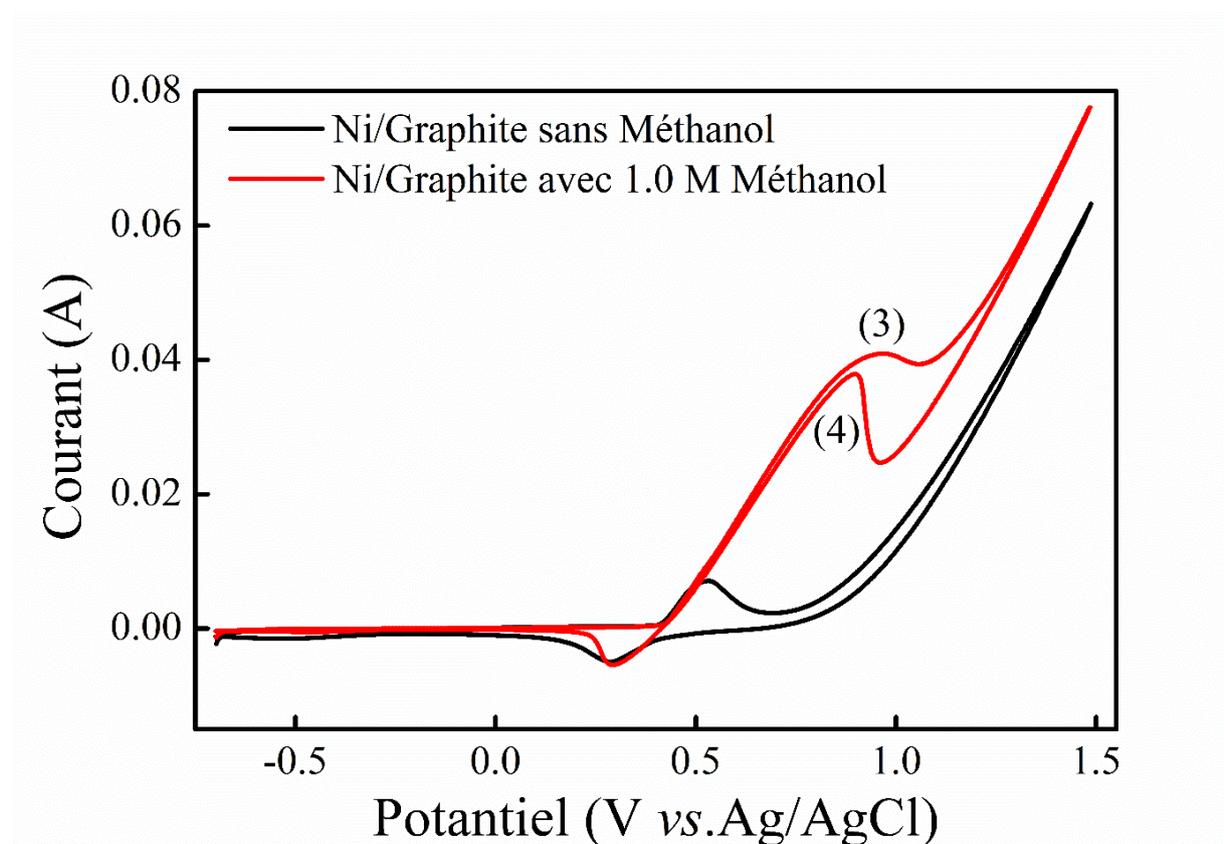


Figure IV.6 : Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M Méthanol (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s

L'allure du voltammogramme obtenu en présence de 1.0 M de méthanol est caractérisé par deux pics anodiques ; un premier pic (3) lors du balayage aller, et un deuxième pic dans la direction cathodique (4) lors du balayage retour.

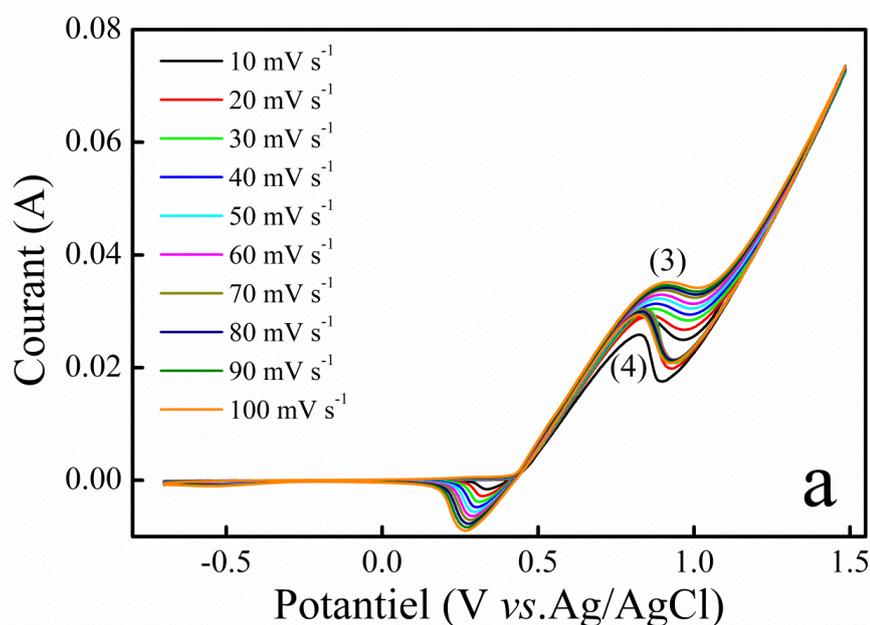
Nous constatons que le début de l'électrooxydation du méthanol coïncide avec le début de la formation du NiOOH à 0,42 V. Ceci montre le rôle que joue la couche du NiOOH pour catalyser l'oxydation des alcools [6-10] :



En conséquence, l'électrooxydation de l'alcool réduit la quantité du NiO(OH) sur la surface de l'électrode, ce qui explique la diminution de la densité de courant du pic cathodique relatif à la réduction du NiO(OH) en Ni(OH)₂ au environ de 0.35V (Figure IV.6).

IV.3.1.1. Effet de la vitesse de balayage

La cinétique des réactions électrochimiques mise en jeu lors de l'électrooxydation du méthanol sur l'électrode modifiée (Ni/C) a été étudiée en faisant varier la vitesse de balayage, entre 10 et 100 mV/s (Figures IV.7a) dans une solution alcaline contenant le méthanol à 1,0 mM.



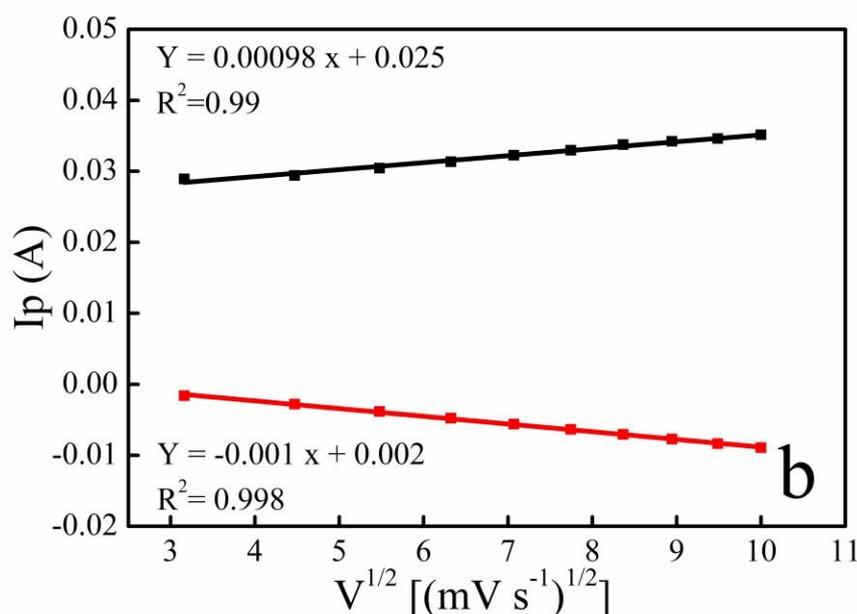


Figure IV.7 : (a) Voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol sur Ni/C en fonction de la vitesse de balayage, (b) Dépendance du pic anodique et cathodique de l'électrooxydation du méthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni/C

Nous pouvons remarquer sur la Figure IV.7a que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les intensités des courants anodiques (3) et (4), ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques des deux pics.

Ce comportement est caractéristique d'un échange électronique irréversible à la surface de l'électrode. Par ailleurs la variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire comme il est montré dans la Figure IV.7b avec un coefficient de corrélation linéaire (R^2 anodique = 0,99), ce qui confirme que le processus d'électrooxydation catalytique du méthanol sur le Ni/C est contrôlé par un processus de diffusion.

IV.3.1.2. Effet de la concentration du méthanol

L'électrooxydation de différentes concentrations du méthanol allant de 0 μ M jusqu'à 1.5 M sur l'électrode modifiée Ni/C a été explorée. Les voltamogrammes obtenus sont rassemblés dans la Figure IV.8.

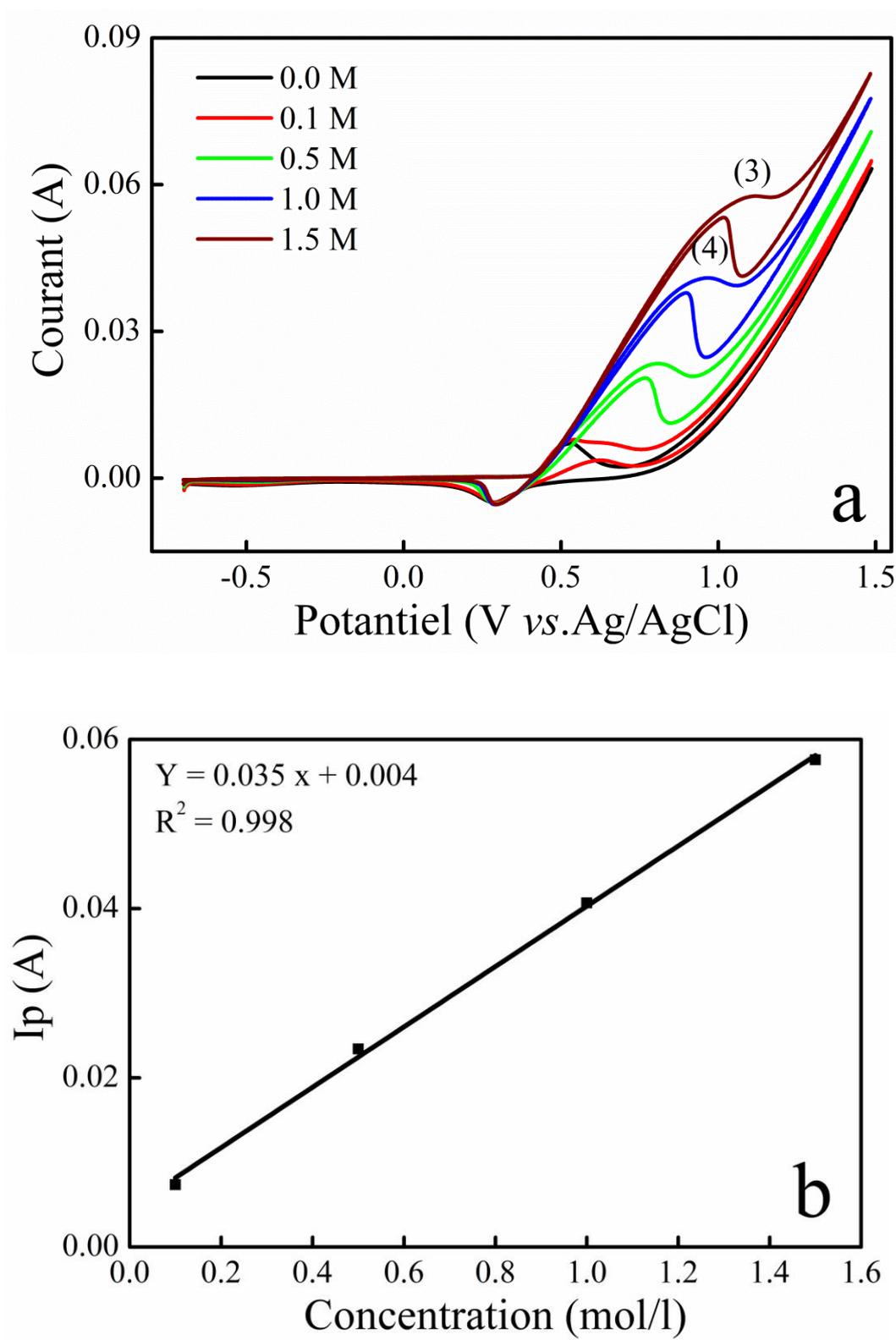


Figure IV.8 : (a) Voltampérométrie obtenue dans 0.1 M NaOH sur Ni/C à différentes concentrations du méthanol, vitesse de balayage 50 mV/s, (b) Voltampérométrie relative à l'électrooxydation du méthanol obtenue à différentes concentrations de l'alcool, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹.

Sur la Figure IV.8a, nous observons une augmentation de l'intensité de pic d'oxydation catalytique du méthanol (3) lorsque la concentration en méthanol augmente. Ceci montre que l'excès des espèces électroactives formées à la surface de l'électrode permet d'oxyder des quantités plus grandes du méthanol.

La variation de l'intensité de courant et du potentiel du pic anodique en fonction de la concentration du méthanol est représentée sur la Figure IV.8b. Nous observons également sur cette même figure une très bonne linéarité ($R^2 = 0.997$), ce qui indique que le transfert de matière lors de l'électrooxydation du méthanol par voltamétrie cyclique sur l'électrode modifiée Ni/C est un processus contrôlé par diffusion.

IV.3.2. Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol

Des expériences analogues sur l'activité catalytique de l'électrode modifiée Ni/C ont été menées avec une solution alcaline de 0.1 M NaOH à 50 mV / s en absence et en présence de 1.0 M d'éthanol.

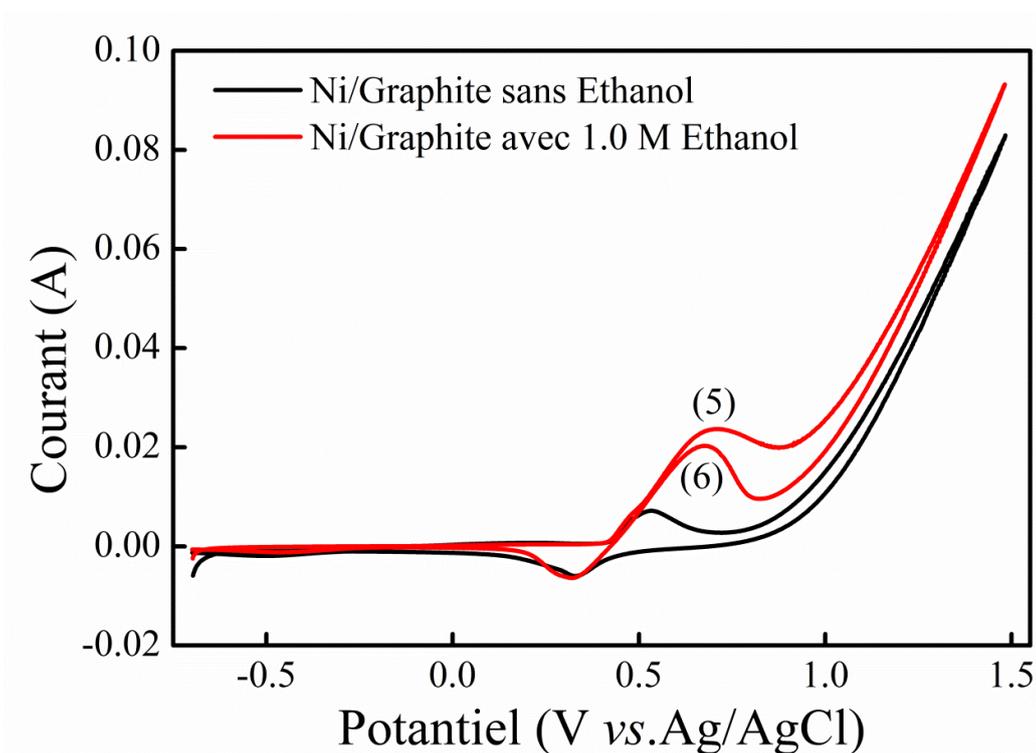


Figure IV.9 : Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de Ni/C dans 0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence de 1.0 M d'éthanol (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s.

Nous observons qu'en présence de 1.0 M d'éthanol, l'apparition de deux pics anodique, le premier pic (5), dans la direction anodique qui correspond à l'oxydation de l'éthanol à 0,70 V et le deuxième pic (6) lors du balayage retour, observé vers 0,66 V qui correspond à la réoxydation de l'éthanol et ses intermédiaires [11]. Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques [11-16]. L'intensité de courant limite mesurée au potentiel de 0,59 V est égale à 25 mA. Cette observation témoigne d'un processus d'oxydation catalytique de l'éthanol sur l'électrode modifiée (Ni/C).

IV.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage

Sur la Figure IV.10.a, sont représentés les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol sur l'électrocatalyseur Ni/C, pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 100 mV/s. Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la

vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques et cathodique des deux pics respectivement.

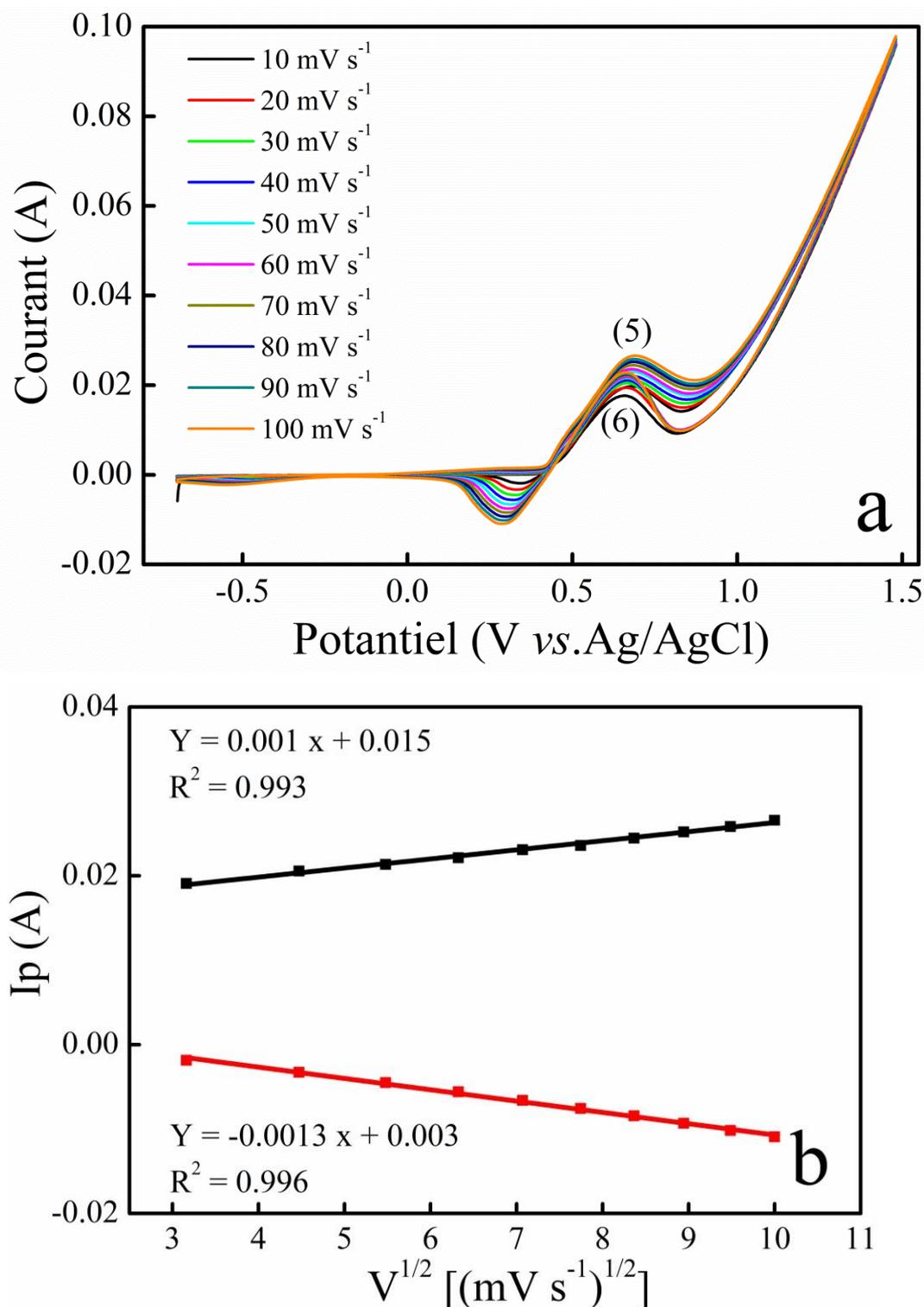
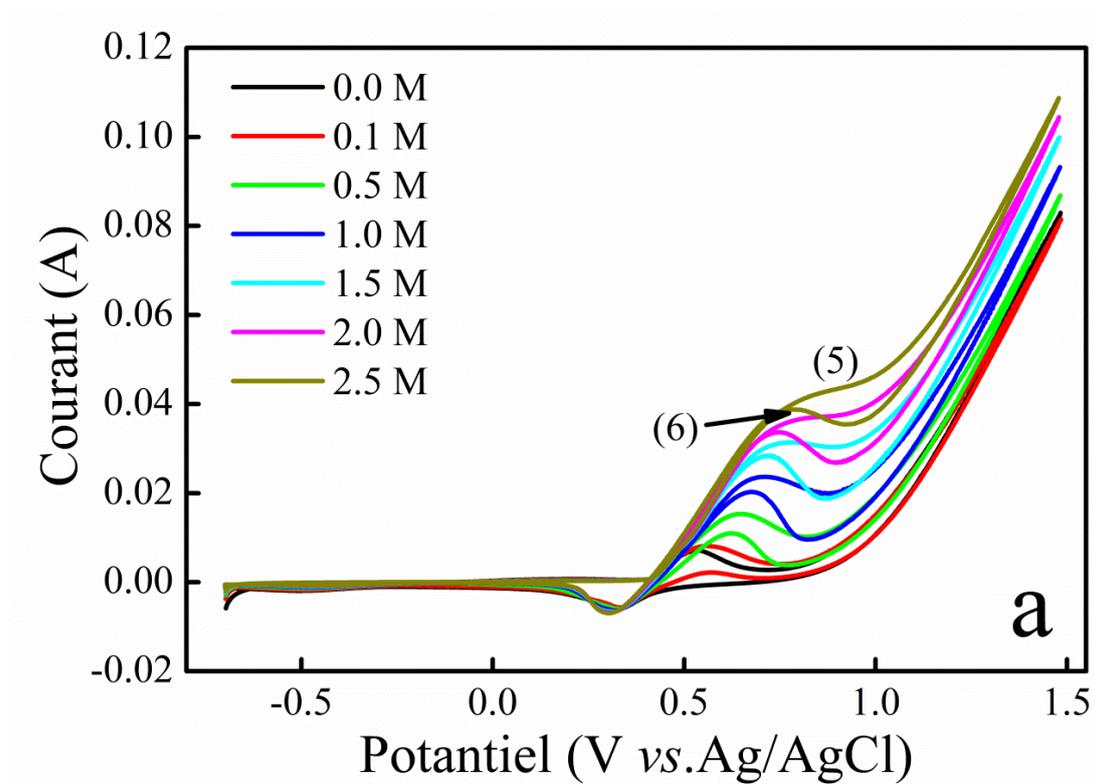


Figure IV.10 : (a) Voltampérogrammes de l'électrooxydation d'éthanol obtenus sur Ni/C en fonction de la vitesse de balayage, (b) Dépendance du pic anodique et cathodique de l'électrooxydation d'éthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni/C

Ce comportement est caractéristique d'un échange électronique irréversible à la surface de l'électrode. Par ailleurs la variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire (Figure IV.10b), ce qui confirme que le processus d'électrooxydation catalytique de l'éthanol sur le Ni/C est aussi contrôlé par un processus de diffusion.

IV.3.2.2. Effet de la concentration de l'éthanol

L'électrooxydation de différentes concentrations d'éthanol allant de 0.1 M jusqu'à 2.5 M sur l'électrode modifiée Ni/C a été explorée en utilisant la voltammétrie cyclique dans une solution alcaline de NaOH de 0.1 M et une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Les voltamogrammes obtenus sont rassemblés dans la Figure IV.11a.



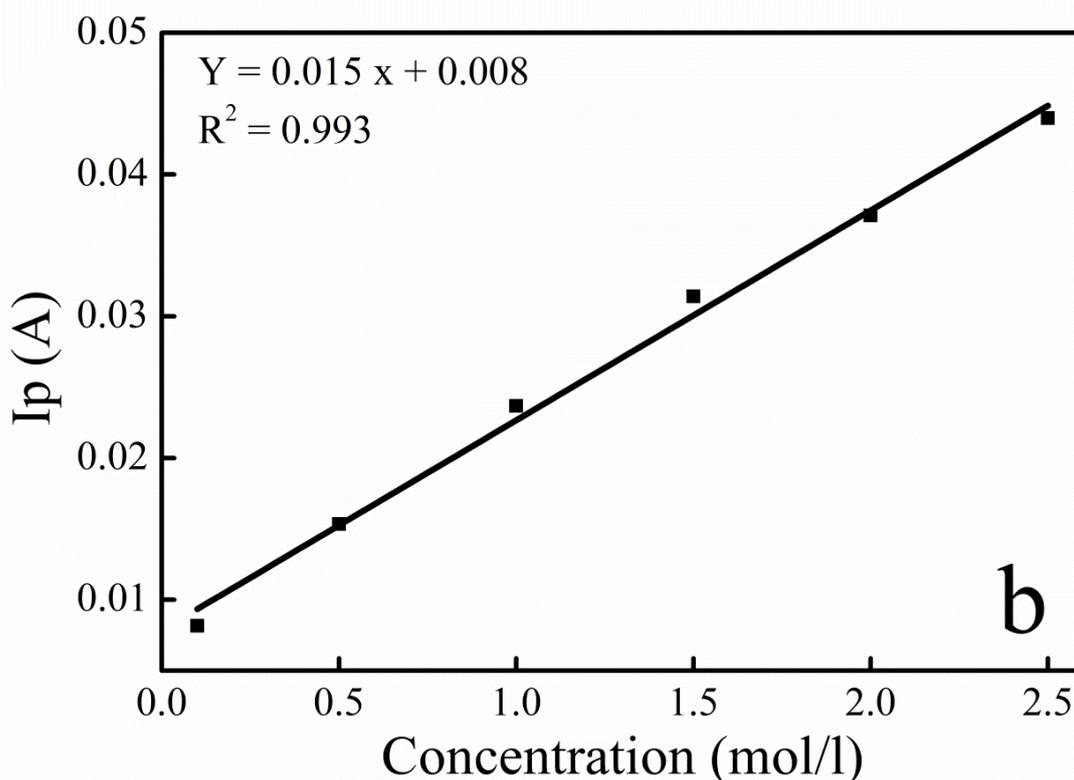


Figure IV.11 : (a) Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 M NaOH sur Ni/C à différentes concentrations d'éthanol, vitesse de balayage 50 mV/s; (b) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol obtenus à différentes concentrations de l'alcool, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Sur la Figure IV.11a, nous observons une augmentation de l'intensité de pic d'oxydation catalytique d'éthanol (5) à mesure que la concentration en de l'éthanol augmente. Ceci montre que l'excès des espèces électroactives formées à la surface d'électrode permet d'oxyder des quantités plus grandes d'éthanol.

La variation de l'intensité de courant et du potentiel du pic d'oxydation anodique en fonction de la concentration de l'éthanol est représentée sur la Figure IV 11b. Nous observons également que cette variation est linéaire avec un coefficient de régression linéaire égale à $R^2 = 0.997$ sur une zone de linéarité qui s'étale sur une plage de concentration allant de (0.1 M à 2.5 M).

VI.4. Conclusion

L'étude de l'électrooxydation du méthanol et de l'éthanol sur Ni/C a été conduite dans cette partie de mémoire de master. L'investigation a été suivie par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus sur l'électrocatalyseur Ni/C ont montré que la réaction d'oxydation des alcools se produit en même temps avec l'oxydation anodique de l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) en oxy-hydroxyde de nickel (NiOOH).

Toutefois, la caractérisation au MEB des catalyseurs élaboré a révélé l'obtention des particules de nickel de tailles moyennes comprises entre 150 nm et 800 nm de diamètre avec une structure tridimensionnelle.

Les performances obtenues de cet électrocatalyseur vis-à-vis l'électrooxydation du méthanol et de l'éthanol sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à celles présentées dans la littérature.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Chelaghmia, M, L. “Elaboration et caractérisation d’electrocatalyseurs pour l’oxydation anodique des alcools,” thèse de doctorat en chimie industrielle, UNIVERSITE DE 8 Mai 1945, GUELMA, 2013.
- [2] Kingsley, I. Agata, L. Ruy, S. Salvatore, S. Salvo, M. “Facile synthesis of Ni nanofoam for flexible and low-cost non-enzymatic glucose sensing,” *Sensors and Actuators*, vol.224, pp.764–771, 2016.
- [3] Zhonghua, X. Nan, H. Honghong, R. Chenxian, H. Xiaofen, W. Hui, W. “A green synthetic strategy of nickel hexacyanoferrate nanoparticles supported on the graphene substrate and its non-enzymatic amperometric sensing application,” *Applied Surface Science*, p.34279, 2016.
- [4] Thao, Q, T. Gautam, D. Hyon, H. “Nickel-metal organic framework/MWCNT composite electrode for non-enzymatic urea detection,” *Sensors and Actuators B*, vol.243, pp.78–83, 2017.
- [5] Daniel, R. Konstantinos, S. Alexandros, K. Jan, H. Mamas, P. “Glucose sensing on graphite screen-printed electrode modified by sparking of copper nickel alloys,” *Talanta*, vol.165, pp.466–473, 2017.
- [6] AlMalki, M. K h a n , Z, A. Waleed, A. “Synthesis and characterization of Nickel sulfide and Nickel sulfide/Molybdenum disulfide nanocomposite modified ITO electrode as efficient anode for methanol electrooxidation,” *Applied Surface Science Advances*, vol.6, p.100187, 2021.
- [7] Santos, M. Godoi, C. Kang, H. Souza, R. Ramos, A. Antolini, E. “Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.578, pp.390–401, 2020.
- [8] Sheikhi, S. Jalali, F. “Zr-MOF@Polyaniline as an efficient platform for nickel deposition: Application to methanol electro-oxidation,” *Fuel*, vol.296, p.120677, 2021.
- [9] Jing, Y. Xueying, S. Xiaoxi, Z. Yuke, W. Yongpeng, Y. “Nickel phosphate materials regulated by doping cobalt for urea and methanol electro-oxidation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.44, pp.16305–16314, 2019.
- [10] Chemchoub, S. Elbasri, M. Halim, E. El Rhazi, M. “The electrocatalytic oxidation of methanol on a carbon paste electrode modified by poly(para-phenylenediamine) and Nickel particles,” *Materials Today: Proceedings*, vol.13, pp.720–729, 2019.
- [11] Jiajia, Z. Prabhuraj, B. Zhixin, C. Peizhuo, S. Huaneng, S. Lei, X. Qian X. “Boosting the performance of alkaline direct ethanol fuel cell with low-Pd-loading nickel foam electrode via mixed acid-etching,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.47, pp.9672–9679, 2022.
- [12] Jiajia, Z. Puiki, L. Fen, Q. Lei, X. Chunzhen, Y. Huaneng, S. “Balancing the electron conduction and mass transfer: Effect of nickel foam thickness on the performance of an alkaline direct ethanol fuel cell (ADEFC) with 3D porous anode,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.45, pp.19801–19812, 2020.
- [13] Eisa, T. Mohamed, H. Choi, Y. Park, S. Ali, R. Abdelkareem, M. “Nickel nanorods over nickel foam as standalone anode for direct alkaline methanol and ethanol fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.45, pp.5948–5959, 2020.
- [14] Seyed, K. Mojtaba, G. “Electrocatalytic oxidation of ethanol using modified nickel phosphate nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes paste electrode in alkaline media for fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.41, pp.20085–20099, 2016.
- [15] Huining, W. Anxiang, G. Junbo, Z. Yuying, M. “Copper-doped nickel oxyhydroxide for efficient electrocatalytic ethanol oxidation,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol.43, pp.1478–1484, 2022.
- [16] Joshua, T. Arvee, J. Stephanie, C. Jakkid, S. Sangaraju, S. Bernard, T. Hasuck, K. “Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell,” *Applied Catalysis A: General*, vol.531, pp.29–35, 2017.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'utilisation directe du méthanol et de l'éthanol pour alimenter les piles à combustible est de plus en plus étudiée car ce combustible possède une forte densité énergétique, est disponible sous forme liquide facile à stocker, est non toxique et peut être produit en valorisant la biomasse. Cependant, l'intérêt commercial de ces piles est conditionné par le développement d'électrocatalyseurs efficaces tels que le platine.

L'un des problèmes rencontrés avec les catalyseurs d'anode en platine est le monoxyde de carbone produit de la réaction d'oxydation de l'alcool, en s'adsorbant fortement sur les sites catalytiques du platine, a pour effet d'inhiber la capacité du platine à "électro-oxyder" l'alcool.

Ce travail de master a été motivé par la nécessité d'élaborer un electrocatalyseur sans platine peu chers et facile à fabriquer.

A cet effet nous avons étudié l'électrochimie des dépôts de nickel supportés par du graphite activé, d'une part, et leurs effets électrocatalytiques sur l'oxydation anodique du méthanol, de l'éthanol en milieu alcalin, d'autre part.

L'électrocatalyseur obtenu ont été caractérisé physiquement par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, et électrochimiquement par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance. Les performances catalytiques de cet électrocatalyseur ont été testées dans un milieu alcalin. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé qu'une surface du graphite est parfaitement couverte par des particules de Ni. Ces particules sont plutôt de tailles moyennes allant de 150 nm à 800 nm de diamètre avec une structure tridimensionnelle.
- ✓ Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) réalisée pour Le plan C (002) de la structure cristalline du graphite a été observé à 26° et les spectres DRX Ni/C correspondent bien aux spectres standards du Ni (JCPDS No. 70-0989). Comme on peut le voir, trois pics caractéristiques ont été observés à $44,8^\circ$, $52,1^\circ$, et $76,6^\circ$, et indexés

aux plans cristallins (111), (200), et (220) du Ni pur cubique à face centrée, respectivement.

- ✓ La voltampérométrie cyclique (VC) permet d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des espèces Ni hydroxy et oxy-hydroxy en faisant varier la vitesse de balayage. Les pics de courant anodique et cathodique dépendent linéairement de la racine carrée de la vitesse de balayage dans toute la gamme de la vitesse de balayage étudiée, et que le transport de matière pendant la transformation $\text{Ni(OH)}_2\text{-NiOOH}$ est contrôlé par diffusion.
- ✓ L'étude de l'oxydation électro catalytique du méthanol a permis de constater que la variation du pic de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire avec un coefficient de corrélation linéaire (R^2 anodique =0,99), ce qui confirme que le processus d'électro oxydation catalytique du méthanol sur Ni/C est contrôlé par un processus de diffusion. La variation de l'intensité du courant et du potentiel du pic anodique en fonction de la concentration en méthanol. Nous observons également une très bonne linéarité ($R^2= 0.997$), ce qui indique que le transfert de matière pendant l'électro oxydation voltamétrique cyclique du méthanol sur l'électrode Ni/C modifiée est un processus contrôlé par diffusion.
- ✓ Etude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol a révélé que la variation du pic de courant en fonction de la racine carrée du taux de balayage est linéaire, confirmant que le processus d'électrooxydation catalytique de l'éthanol sur Ni/C est également contrôlé par un processus de diffusion. La variation de l'intensité du courant et du potentiel du pic d'oxydation anodique en fonction de la concentration en éthanol. Nous observons également que cette variation est linéaire avec un coefficient de régression linéaire égal à $R_2 = 0,997$ sur une zone de linéarité qui s'étend sur une gamme de concentration allant de (0,1 M à 2,5 M).

✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est démontrée que la résistance de transfert de charge obtenue sur Ni/C pendant l'électro-oxydation des deux alcools ($R_{ct} = 4677 \Omega$ pour le méthanol et $R_{ct} = 4677 \Omega$ pour l'éthanol) était plus élevée que celle en l'absence d'alcool ($R_{ct} = 10,715 \Omega$). Ces résultats suggèrent que le processus de transfert de charge est plus rapide lors de l'électrooxydation des alcools et confirment les résultats obtenus par voltamétrie cyclique.