

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'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master Académique

Domaine : **Sciences et Technologie**
Filière : **Génie des procédés**
Spécialité : **Génie des procédés des matériaux**

ETUDE DE LA DISSOCIATION CATALYTIQUE DE L'EAU
PAR UN NOUVEAU MATERIAU

Présenté par :

ZERDOUDI NOUHA
BELHASSEB SARRA

Sous la direction de : **Prof. NACEF MOUNA**

Juin 2024

REMERCIEMENT

Tous d'abord et avant tout, nous remercions Allah le tous puissant qui nous a accordé la force, la volonté et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre superviseure de ce mémoire, Madame Nacef Mouna, pour sa patience, son soutien, ses encouragements, ses efforts et l'aide qu'elle a apportée tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous souhaitons également remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, à travers leur approbation pour examiner notre travail et l'enrichir de leurs connaissances.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à tous nos proches et amis, ainsi qu'à toute personne qui nous a aidée directement ou indirectement à réaliser ce travail.

Merci beaucoup

Dédicace

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

Le voyage est terminé, il n'a pas été facile et il ne devait pas l'être. Peu importe sa longueur, il doit se poursuivre avec ses douceurs et ses amertumes, et me voici maintenant, avec l'aide de Dieu, en train de finaliser cette modeste œuvre.

Au moment le plus fier, je dédie ce travail à celui dont je porte le nom avec fierté. Celui qui m'a appris que le succès ne vient que par la patience et la détermination, celui qui m'a apporté aide et soutien.

(Mon cher Père)

À celle qui a fait le paradis sous ses pieds et qui m'a facilité l'adversité par ses prières, à la grande femme qui a toujours souhaité me voir un jour comme celui-ci.

(Ma mère bien-aimée)

À la prunelle de mes yeux, mes frères : Mohcen et Mohamed.

À ma famille élargie : (mes tantes, oncles et mon cher grand-père).

À mes amis : Sarra , Rawane , Chahines.

Je vous dédie cette réalisation et le fruit de ma réussite, Que j'ai toujours souhaité.

Aujourd'hui, j'en ai réalisé les premiers fruits, grâce à Dieu Tout-Puissant.

Zerdoudi Nouha.

Dédicace

Pour chaque début il y a une fin, et ce qui est beau dans toute fin c'est la réussite et l'atteinte des objectifs.

Je dédie ce mémoire a mon cher père et ma très chère mère pour tous leurs sacrifices et leur soutien moral durant mes études.

Que cette réussite soit pour eux le témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance éternelle

A tous mes adorables sœurs et mon frère :

Bouthaina, Aryame, Miline et Midou, a qui je-souhaite beaucoup de-bonheur.

A tous mes collègues surtout : Nouha, Meriem

Pour tous ceux qui ont contribué à mon encouragement de près ou de loin.

Belhasseb Sarra.



LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : HYDROGENE LE VECTEUR D'ENERDIE	
I.1. Introduction	3
I.2. Les propriétés d'hydrogène	3
I.3. L'hydrogène : vecteur d'énergie	3
I.4. Production de l'hydrogène	4
I.4.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossils	5
I.4.1.1. Hydrogène à partir du gaz naturel	5
I.4.1.2. Hydrogène à partir du charbon	6
I.4.2. Production d'hydrogène par dissociation de l'eau	6
I.4.2.1. Les cycles thermochimiques	6
I.4.2.2. Procédés photo électrochimique	7
I.4.2.3. Procédés électrolytiques	7
I.4.3. Production à partir de biomasse	8
I.4.4. Production avec l'énergie nucléaire	8
I.5. Transport de l'hydrogène	8
I.5.1. Pipeline	8
I.5.2. Transport par camion	8
I.5.3. Transport par Rail	9
I.5.4. Transport par Navire	9
I.6. Les applications d'hydrogène	9
I.7. Stockage de l'hydrogène	9

I.7.1. Stockage gazeux	9
I.7.2. Stockage liquide	10
I.7.3. Stockage solide	10
I.8. Conclusion	10

CHAPITRE II : MATERIAUX D'ELECTROLYSE DE L'EAU

II.1. Introduction	13
II.2. L'électrolyseur de l'eau	13
II.3. Principe général de l'électrolyse de l'eau	13
II.4. Matériaux catalytiques existants	14
II.4.1. Platine (Pt)	14
II.4.2. Nickel (Ni)	14
II.4.3. Graphite	14
II.5. Les limitations et problèmes des matériaux catalytiques	14
II.5.1. Caractéristiques des matériaux conventionnels	14
II.5.2. Limitations et problèmes associés avec les matériaux conventionnels	15
II.6. Les différentes technologies de l'électrolyseur	15
II.6.1. Electrolyseur alcaline	15
II.6.2. Electrolyseur PEM	16
II.6.3. Electrolyseur à haute température	17
II.7. Comparaison des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	18
II.8. Conclusion	19

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction	22
III.2. Montage électrochimique	22
III.2.1. Produits chimiques	22
III.2.2. Electrodes pour la dissociation électrolytique de l'eau	22
III.2.3. Bains électrolytiques	23

III.2.4. Cellule électrochimique	23
III.2.5. Les Electrodes	24
III.2.5.1. Electrode de référence	24
III.2.5.2. Electrode auxiliaire	24
III.2.5.3. Electrode de travail (ET)	25
III.2.6. Mesures électrochimiques	26
III.2.7. Électrodéposition du Nickel	26
III.2.8. Calculs	27
III.3. Principe de l'étude Voltampérométrie cyclique	27
III.4. Principe de l'étude Chronoampérométrie	28
III.5. Conclusion	29
CHAPITRE IV: Résultats et Discussion	
IV.1. Introduction	31
IV.2. Elaboration des dépôts de nickel	31
IV.3. Réaction d'évolution de l'hydrogène (REH)	35
IV.4. Réaction d'évolution de l'oxygène (REO)	39
IV.5. Cinétique des courbes de polarisation	43
IV.6. Etude de la stabilité de l'électrode par chronoampérométrie	45
IV.7. Conclusion	47
CONCLUSION GENERALE	
Résumé	50
Références	51



Liste des figures

Figure I.1 : Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie.	5
Figure I. 2 : Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau.	7
Figure II.1 : Cellule d'électrolyse de l'eau.	13
Figure II.2 : principe de l'électrolyse alcaline.	16
Figure II.3 : principe schématique de l'électrolyse PEM.	17
Figure II.4 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.	18
Figure III.1 : Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition du nickel sur graphite.	23
Figure III.2 : électrode de référence Ag/AgCl utilisée dans la partie expérimentale.	24
Figure III.3 : Electrode auxiliaire en platine.	24
Figure III.4 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.	26
Figure III.5 : Voltampérogramme cyclique d'un couple redox.	28
Figure III.6 : Principe de la chronoampérométrie.	29
Figure IV.1 : voltampérogramme de dépôt du nickel sur graphite (0,5 cycle). $v=10\text{mV/s}$.	32
Figure IV.2 : voltampérogramme de dépôt du nickel sur graphite (1cycle). $v=10\text{mV/s}$.	33
Figure IV.3 : voltampérogramme de dépôt du nickel sur graphite en utilisant plusieurs cycles successifs (13 cycle). $v =10\text{mV/s}$.	34
Figure IV.4 : Courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'hydrogène sur les différentes électrodes élaborées. L'encart représente le zoom dans la région de potentiel $[-0,8 ; -1,4]$ V. $v= 5 \text{ mV/s}$	35

Figure IV.5 : Potentiel d'évolution électrochimique de l'hydrogène à différentes valeurs de densités de courant.	37
Figure IV.6 : Comparaison de l'électrode Ni-13 avec les électrodes commerciales: Graphite, platine et nickel.	38
Figure IV.7 : Comparaison des potentiels de production de l'hydrogène sur plusieurs électrodes pour une densité courant de 10mA/cm ² .	39
Figure IV.8 : Courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'oxygène sur les différentes électrodes élaborées.	40
Figure IV.9 : Potentiels d'évolution électrochimique de l'oxygène mesurés à différentes densités de courant.	41
Figure IV.10 : Comparaison de l'électrode Ni-13 avec les électrodes commerciales de graphite, platine et nickel.	42
Figure IV.11 : Comparaison de différents potentiels de Pt avec les autres électrodes à 10mA/cm ² .	43
Figure IV.12.a : Tracé $E = f(\log I)$ à $V = 5\text{mV/s}$ sur différentes électrodes.	44
Figure IV.12.b : Tracé $E = f(\log I)$ à $V = 5\text{mV/s}$ pour les différentes électrodes.	45
Figure IV.13 : Performances de la REH à long terme sur l'électrocatalyseur Ni-13.	46
Figure IV.14 : Performances de la REO à long terme sur l'électrocatalyseur Ni-13.	47



Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.	4
Tableau II.1 : Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.	19
Tableau III.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.	22
Tableau III.2 : Les forme et les démentions des électrodes élaborés.	22
Tableau III.3 : Dénomination des électrodes élaborées.	27
Tableau IV.1 : Valeurs de potentiel correspondant aux densités de courant (10mA/cm ² , 30mA/cm ² , 50mA/cm ²) pour les différentes électrodes.	36
Tableau IV.2 : Comparaison des valeurs de potentiel correspondant à la densité de courant 10mA/cm ² pour les différentes électrodes élaborées et l'électrode de platine.	38
Tableau IV.3 : Valeurs de potentiel correspondant aux densités courant (10mA/cm ² , 30mA/cm ² , 50mA/cm ²).	40
Tableau IV.4 : Comparaison des valeurs de potentiel correspondant à la densité de courant 10mA/cm ² pour les différentes électrodes élaborées et l'électrode de platine.	42
Tableau IV.5 : Les valeurs de pente pour l'évolution d'hydrogène de chaque électrode.	44
Tableau IV.6 : Les valeurs de pente pour l'évolution d'oxygène de chaque électrode.	45

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les sérieuses préoccupations concernant le réchauffement climatique, la pollution de l'environnement et la crise énergétique ont conduit à une forte demande de sources et de processus d'énergie renouvelables et propres qui peuvent remplacer complètement les combustibles fossiles conventionnels, émetteurs de grandes quantités de dioxyde de carbone. Parmi les diverses sources d'énergie, l'hydrogène gazeux (H_2) produit à partir d'une réaction de séparation électrolytique de l'eau est considéré comme l'une des sources et des vecteurs d'énergie les plus prometteurs en raison de son respect de l'environnement et de sa densité énergétique élevée. Cependant, son efficacité de production est sévèrement limitée par la courte durée de vie et les faibles performances catalytiques des électrodes sur lesquelles a lieu la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) ainsi que de réaction d'évolution de l'oxygène (REO) utilisées dans les cellules commerciales d'électrolyse de l'eau. A ce jour, les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Platine (Pt), Ruthénium (Ru) et Ir présentent une efficacité élevée d'électrolyse de l'eau. Cependant, leur rareté et leur coût exorbitant constituent un obstacle important à l'amélioration des électrodes d'électrolyse de l'eau. De plus, malgré l'utilisation de ces catalyseurs à base de métaux nobles, les électrodes sont toujours soumises au problème de la stabilité de fonctionnement à court terme.

Pour palier à ces problèmes et afin de booster l'essor de la production de l'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau les chercheurs se sont attelés à investiguer de nouveaux matériaux peu chers et plus efficaces que les métaux nobles. Dans ce contexte, les métaux de transition sont apparus simplement comme candidats prometteurs pour les deux réactions REH et REO.

Dans ce projet de fin d'étude, nous avons tenté d'élaborer des électrocatalyseurs à base de nickel électrodéposés sur graphite pour étudier leur efficacité quant à l'électrolyse de l'eau. L'élaboration des électrodes a été réalisée par voltammétrie cyclique multiple et l'influence du nombre de cycle employé pour effectuer le dépôt sur l'efficacité du catalyseur obtenu a été investiguée.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons introduit l'hydrogène comme futur vecteur énergétique grâce à ses caractéristiques ;

Dans le deuxième chapitre, nous avons discuté les matériaux catalytiques existants et les problèmes qui leurs sont reliés. Nous avons également cité les différentes technologies de l'électrolyse de l'eau.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés pour la préparation des dépôts électrolytiques ainsi que les protocoles qui ont servi pour l'électrodéposition du nickel sur le graphite.

Dans le quatrième chapitre, nous nous focaliserons sur l'élaboration des différentes électrodes et leurs essais en tant que électrocatalyseurs pour la REH et la REO.

Finalement, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui permettra de résumer les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I
HYDROGENE LE VECTEUR
D'ENERGIE

I.1. Introduction

L'hydrogène, l'élément chimique le plus simple, est composé d'un proton unique et d'un électron. Le dihydrogène (H₂) est formé de deux atomes d'hydrogène. Bien qu'abondant à la surface de la Terre, il se trouve souvent est lié à l'eau et aux hydrocarbures. Les organismes vivants sont également riches en hydrogène. L'extraction d'hydrogène, vecteur énergétique à partir de sources primaires comme les hydrocarbures, la biomasse ou l'eau nécessite de l'énergie.

La technologie de l'hydrogène fait référence aux différentes technologies étudiées pour produire, stocker et convertir l'hydrogène en carburants économes en énergie[Bougada, 2023].

I.2. Les propriétés d'hydrogène

L'hydrogène atomique "H" est le premier élément du tableau périodique des éléments.

Découvert par le chimiste britannique Henry Cavendish. Après avoir confirmé l'expérience de Cavendish, le chimiste français Lavoisier propose en 1783 d'utiliser le mot « hydrogène » pour remplacer l'expression « air inflammable ». Il est dérivé du grec et le nom vient de deux mots : Hydro = eau, gène = générateur, qui signifie « générateur d'eau". En fait, l'Anglais Cavendish fut le premier chimiste à démontrer que l'hydrogène et l'oxygène forment de l'eau lorsqu'ils se combinent.

Le soleil est composé principalement d'hydrogène. On le trouve en abondance dans les étoiles et les planètes gazeuses de la Terre. La source d'hydrogène la plus courante est l'eau. On le trouve également dans la colonne des métaux alcalins du tableau périodique. Cependant, comme il s'agit d'un gaz à l'état naturel, il n'est pas considéré comme un métal en chimie [Stan, 2008].

Certaines des caractéristiques qui font de l'hydrogène une source d'énergie essentielle pour l'avenir sont :

- Un métal (i.e. cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température(< 14K) [Dewar, 1899].
- Le plus petit est le plus abondant de l'univers, (la 9ème place sur la Terre et le 2ème dans les océans) [Soria, 2006].
- Élément chimique simple, léger (plus léger que l'air), stable, peu réactif à température ambiante.
- Facile à transporter, il représente une faible densité écologique.

- Peut être produit en quantités presque illimitées. L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant. Du fait de sa légèreté et sa diffusivité élevée, il présentera moins de risques d'accumulation qu'un gaz « lourd » comme le gaz [Bain, 1999 ; 2004].

Tableau I.1 : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [Bain2004].

Propriété	Valeur numérique
Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3 K
Température critique	33,3 K
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 kg/Nm ³
Densité gazeuse à 273K	0,08988 kg/Nm ³
Densité liquide à 20,3K	70,79 kg/m ³
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
Chaleur spécifique Cp	14,3 kJ/kg K
Chaleur spécifique Cv	10,3 kJ/kg K

I.3. L'hydrogène : vecteur d'énergie

Hydrogène est un combustible à pouvoir énergétique élevé, non polluant, non toxique et sa combustion ne produit que de l'eau. Son énergie massique, délivrée lors de sa combustion avec le dioxygène, est élevée (120 MJ/kg), comparée à celle de l'essence (45 MJ/kg) ou du méthane (50 MJ/kg) comme indiqué sur la figure I.1 [Germain, 2008].

Deux secteurs sont envisagés pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : les transports et la production d'électricité qui, éventuellement, peut s'accompagner d'une production de chaleur [His, 2003].

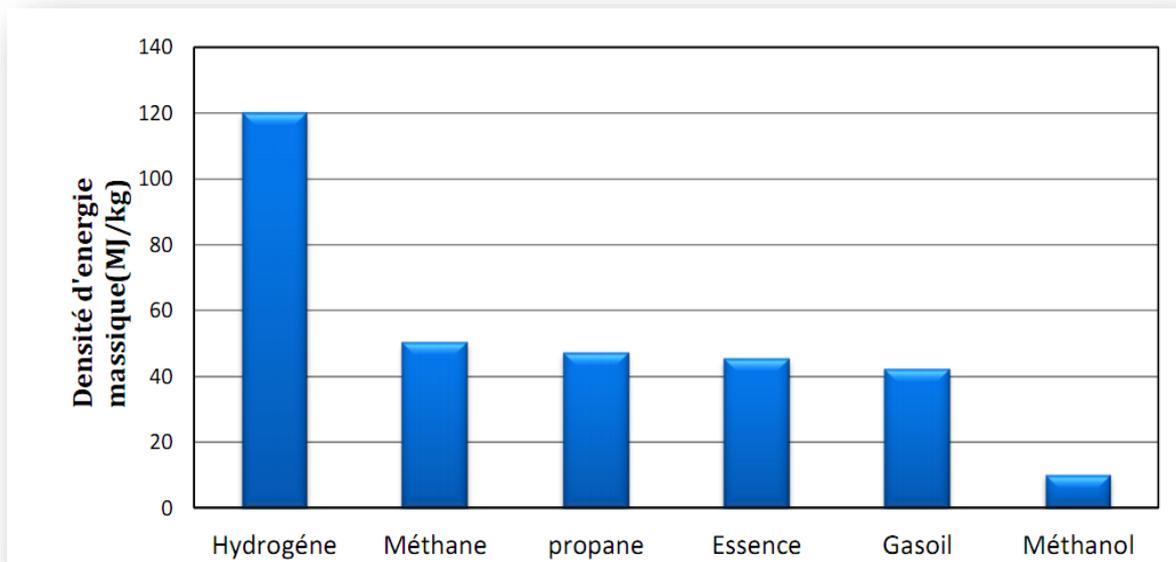


Figure I.1 : Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie [Germain, 2008].

I.4. Production de l'hydrogène

L'hydrogène, qui n'est pas présent dans la nature à l'état libre, est obtenu par dissociation des atomes avec lesquels il est associé. Dans le cas de l'eau, il s'agit d'atomes d'oxygène, ce qui nécessite une électrolyse. Environ, 60 millions de tonnes d'hydrogène sont générées chaque année à travers le globe 1. Une émission de gaz carbonique est associée à cette production [Debiais, 2020].

I.4.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles

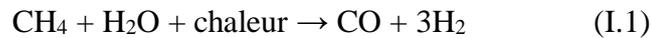
A l'heure actuelle, la fabrication de dihydrogène à grande échelle se fait majoritairement à partir des ressources fossiles. L'utilisation des hydrocarbures est intéressante en raison de leur disponibilité, de leur prix, de leur bonne réactivité chimique ainsi que de leur intégration dans les secteurs d'activité du raffinage et de la pétrochimie [Freund, 2012].

I.4.1.1. Hydrogène à partir du gaz naturel

Trois méthodes chimiques distinctes sont utilisées pour générer de l'hydrogène à partir de gaz naturel : le méthane de reformage à la vapeur, oxydation partielle et le reformage auto thermique.

La technologie de reformage à la vapeur est aujourd'hui une avancée technologique majeure (environ 95% de l'hydrogène produit actuellement aux États-Unis est produit à partir du méthane de reformage à la vapeur).

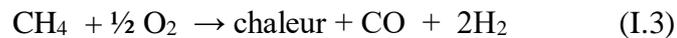
Dans une réaction endothermique, il transforme le méthane et la vapeur d'eau en hydrogène et en monoxyde de carbone.



En général, on obtient la chaleur requise en brûlant une partie du méthane du gaz d'alimentation. La réaction doit se produire à une température de 700 à 850 °C et à une pression de 3 à 25 bars. De plus, le CO généré peut être transformé en CO₂ et en hydrogène grâce à la réaction de conversion eau-gaz :



Lorsqu'un gaz naturel est oxydé partiellement, de l'hydrogène est généré par la combustion partielle du méthane (en variante, le propane et le méthanol peuvent être utilisés) avec de l'oxygène [Raimbault, 1997].



I.4.1.2. Hydrogène à partir du charbon

En raison des émissions à effet de serre élevées, le charbon est un combustible sale qui peut être utilisé pour générer de l'hydrogène propre. Le charbon pourrait ainsi devenir une importante source d'hydrogène propre. Bien que les ressources de charbon soient largement supérieures à celles du pétrole et du gaz naturel, l'avancement de technologies propres au charbon peut entraîner des rendements de conversion élevés et des émissions réduites par rapport aux centrales traditionnelles au charbon [Raimbault, 1997].

I.4.2. Production d'hydrogène par dissociation de l'eau

I.4.2.1. Les cycles thermochimiques

À haute température et sous pression, l'eau se décompose en hydrogène et oxygène. Cette approche est difficilement maîtrisable et les risques d'explosion sont importants. Ces problèmes peuvent être évités en utilisant des cycles thermochimiques. Le but de ces cycles est d'achever la décomposition de l'eau à une température plus basse que la décomposition directe. Les composés chimiques sont introduits par une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre eux, suivies de dissociations, pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène [M'Raoui, 2020].

I.4.2.2. Procédés photo électrochimique

Grâce aux panneaux photovoltaïques, le rayonnement solaire est converti en énergie électrique, qui est ensuite divisée en hydrogène et oxygène par électrolyse.

Des recherches récentes ont tenté de combiner ces techniques et d'utiliser l'énergie photonique du rayonnement solaire pour diviser directement l'eau sans apport d'énergie externe [Muradov, 1995].

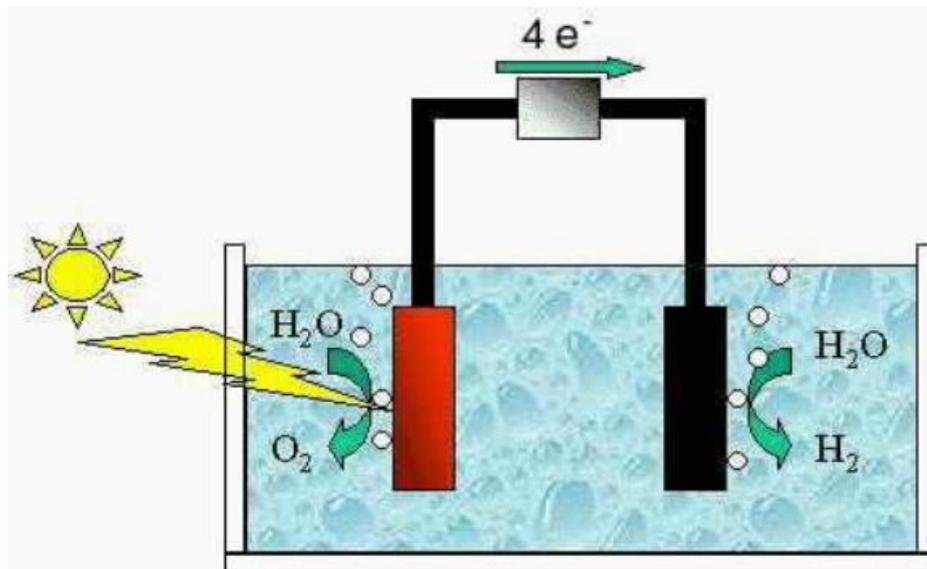


Figure I.2 : Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau [Bulletin, 2006].

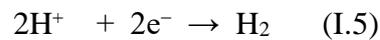
I.4.2.3. Procédés électrolytiques

L'électrolyse de l'eau est la méthode la plus avancée et la plus largement utilisée dans l'industrie de la production d'hydrogène, fournissant seulement un faible pourcentage de l'hydrogène mondial. C'est la méthode la plus respectueuse de l'environnement, réduisant les émissions de dioxyde de carbone. Cette réaction électrochimique consiste en la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène, d'une enthalpie de 285 kJ/mol, en faisant passer un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide.

A l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation) :



A la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction):



L'électrolyse est liée à l'utilisation future de sources d'énergie renouvelables, Le taux d'électrolyse est généralement d'environ 65%, bien qu'en théorie il puisse atteindre 80 ou 85% [Hajjaji, 2011].

I.4.3. Production à partir de biomasse

La biomasse peut également être utilisée pour produire de l'hydrogène, même si aucune méthode technique n'a encore été développée. Plusieurs méthodes sont désormais disponibles.

- Transformation en alcool (éthanol, méthanol) ou méthane, suivie d'un reformage.
- Thermolyse et gazéification de la biomasse suivie d'un reformage [Systemtechnik, 2003].

I.4.4. Production avec l'énergie nucléaire

Des chercheurs ont étudié des réacteurs qui produisent de l'électricité et de l'hydrogène avec une consommation moindre de combustible nucléaire, une production de déchets moindre et un rendement de production de 50% [Yamashita, 2003].

I.5. Transport de l'hydrogène

Le transport d'hydrogène entre un centre de production et un lieu d'utilisation ou de distribution s'opère de diverses manières selon la durée souhaitée de ce transfert, la masse d'hydrogène en jeu, la géographie des lieux considérés et les facteurs technico-économiques.

I.5.1. Pipeline

Les pipeline ne sont pas encore utilisables pour le transport de l'hydrogène mais la recherche dans cet axe travaille sur des gazoducs avec des innovations technologiques majeures tels que de nouveaux matériaux pour canalisations et canalisations ou des canalisations supportant différentes pressions et débits de fonctionnement pour surmonter le contenu énergétique réduit de l'hydrogène gazeux [Dagdoug, 2011].

Il est à noter que si l'investissement initial est non négligeable, l'exploitation de ces canalisations est abordable [Slifka, 2018].

I.5.2. Transport par camion

Cette option est intéressante du fait que les petits clients qui ne peuvent pas être raccordés simplement au réseau, seront alimentés par camion [Slifka, 2018].

I.5.3. Transport par Rail

La distribution de l'hydrogène peut également être effectuée par des voies ferrées. Les réservoirs cryogéniques cylindriques tels que ceux utilisés pour le transport routier sont adoptés pour le transport ferroviaire. Ils ont de plus grandes capacités et peuvent transporter jusqu'à 9100 kg d'hydrogène [tasaltin, 2008].

I.5.4. Transport par Navire

L'hydrogène est transporté à travers les continents dans des cuves sous forme liquides, à l'aide de navires spécialisés dotés de réservoirs et d'installations de stockage. Cependant, cette méthode n'est pas économiquement viable en raison des faibles volumes de transport [Bouziane, 2016].

I.6. Les applications d'hydrogène

L'hydrogène peut être converti en électricité, en chaleur ou en force moléculaire en fonction de son utilisation finale, car il peut être utilisé de deux manières différentes.

- En tant que produit chimique industriel, il réagit avec des processus chimiques comme le raffinage du pétrole ou la production d'ammoniac.
- L'hydrogène sert de carburant ou de source d'énergie et est actuellement presque entièrement utilisé à des fins industrielles.

L'hydrogène, bien que limité au secteur spatial, jouera un rôle central pour devenir une source d'énergie mondiale, avec des applications en expansion significative [Boudries, 2010].

Dans les piles à combustible, la combustion électrochimique de l'hydrogène et de l'oxygène, produit simultanément de l'eau et de la chaleur, équation I.6 :



La pile à combustible est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, donnant lieu à la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

I.7. Stockage de l'hydrogène :**I.7.1. Stockage gazeux :**

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est la méthode la plus commune. Pour augmenter sa densité d'énergie volumétrique, le gaz d'hydrogène est comprimé sous haute pression allant jusqu'à 700bar. Ceci impose d'une part, une perte d'énergie de 20% lors de la compression et de sévères exigences en terme de sécurité, et d'autre part, des pénalités en terme de coût liées à la quantité et le prix du matériau composite à utiliser pour le renforcement de la structure du réservoir de stockage. Par conséquent, les recherches se

concentrent sur le développement de matériaux composites moins chers sans compromettre les capacités volumétrique et gravimétrique du réservoir. Deux approches sont suivies pour améliorer les performances de cette technique: l'adaptation de la forme du réservoir généralement cylindrique afin d'exploiter au maximum l'espace restreint dans le véhicule, et la compression de l'hydrogène à 77 K, température de l'azote liquide, permettant ainsi de stocker plus de gaz dans le même volume [tasaltin, 2008].

I.7.2. Stockage liquide

La liquéfaction exploite le changement significatif de densité entre les états gazeux et liquide (à des températures appropriées où la pression du liquide s'approche de la pression atmosphérique).

La capacité volumétrique est certes importante, mais les températures extrêmement basses restent un enjeu majeur avec cette technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée. L'avantage principal de cette méthode de stockage est le fait que les réservoirs de stockage nécessitent moins d'espace que les réservoirs sous pression [Khadraoui, 2018]

I.7.3. Stockage solide

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide est plus sûr que les méthodes, car elle s'effectue habituellement à une pression de 5 bars, inférieure à la pression du gaz comprimé, et à température ambiante tout en conservant une densité comparable à celle de l'hydrogène liquide. Il existe deux méthodes pour incorporer l'hydrogène dans les solides: l'adsorption physique et l'absorption chimique. L'adsorption physique implique des liaisons de Van der Waals entre l'hydrogène et une substance, augmentant sa densité en raison des forces intermoléculaires.

Cette adsorption devient plus importante lorsque la pression et la température sont plus faibles.

L'adsorption d'hydrogène, qui se produit généralement sur des surfaces solides nanostructurées telles que les nanofibres de carbone et les nanotubes de carbone, est entièrement réversible et diminue à mesure que la pression diminue ou que la température augmente. La chimisorption, ou chimisorption, est la liaison chimique réversible de l'hydrogène à un solide, formant une liaison métallique entre l'hydrogène et le matériau [Khadraoui, 2018].

I.8. Conclusion

Ce chapitre a présenté les diverses technologies de production, d'utilisation, de distribution et de stockage de l'hydrogène, qui peuvent être exploitées dans le cadre de la construction d'une infrastructure à venir.

A travers ce chapitre, il ressort que, L'hydrogène semble être la solution miracle pour surmonter la crise énergétique et environnementale actuelle. Effectivement, l'hydrogène apparaît comme inépuisable et se trouve partout sous forme d'eau, ce qui permet de le produire dans tous les pays, résolvant ainsi les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. En outre, il ne génère apparemment aucune pollution.

CHAPITRE II
MATERIAUX
D'ELECTROLYSE DE
L'EAU

II.1. Introduction

Utilisant un courant électrique, l'électrolyse de l'eau est un processus électrochimique qui sépare le liquide en ses composants, l'hydrogène et l'oxygène. La durabilité économique et environnementale de cette technique dépend du développement de matériaux d'électrolyse robustes et efficaces. Ces matériaux doivent répondre à des exigences strictes en matière de stabilité chimique, de conductivité électrique, de résistance à la corrosion et de compatibilité électrolytique.

II.2. L'électrolyseur de l'eau

Le prix de production de l'hydrogène à l'aide de l'électrolyseur d'eau varie de 5 à 10 euros le kilogramme selon la taille de l'installation et l'électricité consommée. Depuis la fin du XVIIIe siècle, l'électrolyse de l'eau est utilisée pour dissocier chimiquement la molécule H_2O en oxygène et hydrogène sous un courant électrique continu. Trois technologies principales ont été développées : les électrolyseurs alcalins, les membranes échangeuses de protons et l'électrolyte céramique solide [Bruno, 2013].

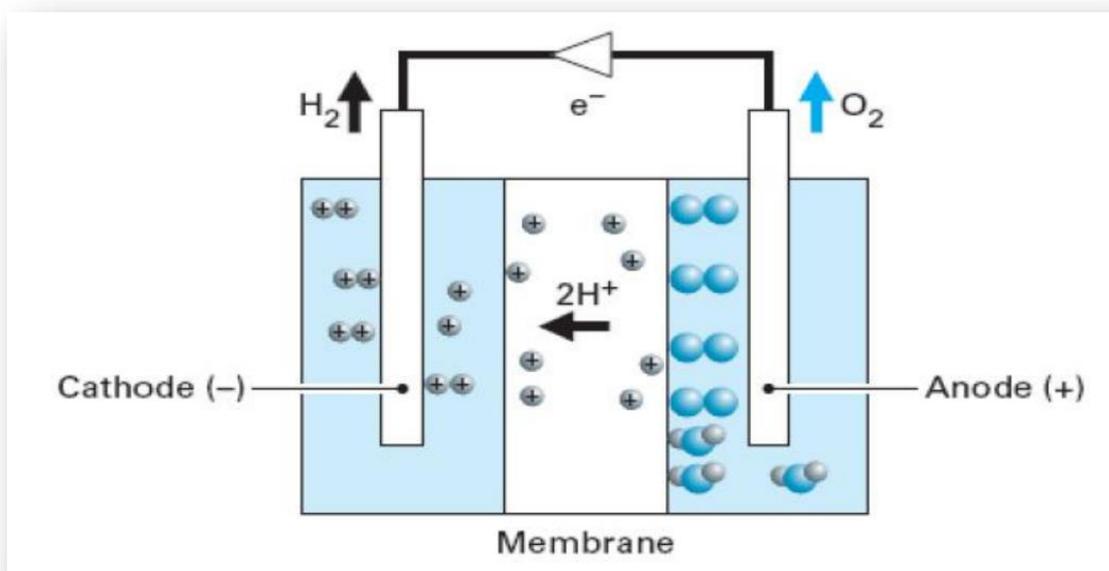


Figure II.1 : Cellule d'électrolyse de l'eau [Tayeh, 2014].

II.3. Principe général de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide [Bouziane, 2011].

II.4. Matériaux catalytiques existants

La dissociation catalytique de l'eau consiste en l'utilisation d'un catalyseur afin de favoriser la réaction de l'eau en ses composants, l'hydrogène et l'oxygène.

Différents matériaux catalytiques ont fait l'objet d'études pour ce processus, dont le platine, le nickel et le graphite :

II.4.1. Platine (Pt)

Le platine est un catalyseur couramment utilisé dans la dissociation catalytique de l'eau. Il a été démontré qu'il présente une activité élevée pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) nécessaires à la dissociation de l'eau [Velázquez-Palenzuela, 2010].

II.4.2. Nickel (Ni)

Le nickel est un matériau catalytique abondant et économique pour la dissociation catalytique de l'eau. Des études ont montré que les électrodes de nickel peuvent catalyser l'HER avec des performances prometteuses [Gong, 2013].

II.4.3. Graphite

Il s'agit d'un matériau composé de carbone. Les catalyseurs de dissociation de l'eau ont été développés en utilisant le graphite et d'autres matériaux à base de carbone tels que les nanotubes de carbone et le graphène. La conductivité électrique et la surface active peuvent être améliorées grâce à leur amélioration [Liang, 2011].

Des métaux tels que le nickel ou le platine ont montré des performances catalytiques améliorées pour la dissociation de l'eau en utilisant des composites de graphite ou de carbone [Tang, 2015].

II.5. Les limitations et problèmes des matériaux catalytiques

II.5.1. Caractéristiques des matériaux conventionnels

Les matériaux catalytiques conventionnels utilisés dans la dissociation catalytique de l'eau comprennent souvent des métaux et des oxydes métalliques. Les caractéristiques souhaitées pour ces matériaux sont les suivantes :

- **Activité catalytique élevée** : Les catalyseurs doivent être capables de favoriser la réaction de dissociation de l'eau avec une efficacité élevée [Mckone, 2014].
- **Stabilité chimique** : Les matériaux catalytiques doivent être suffisamment stables pour résister aux conditions réactionnelles sévères, telles que des températures élevées et des environnements corrosifs [Zhang, 2016].

- **Sélectivité** : Les catalyseurs doivent favoriser sélectivement la formation d'hydrogène et d'oxygène, sans favoriser des réactions secondaires indésirables [Zhang, 2016].

II.5.2. Limitations et problèmes associés avec les matériaux conventionnels

Bien que les matériaux catalytiques conventionnels présentent certaines caractéristiques souhaitables, ils sont souvent confrontés à des limitations et à des problèmes qui peuvent limiter leur efficacité ou leur durabilité. On peut citer parmi ces problèmes, les suivants :

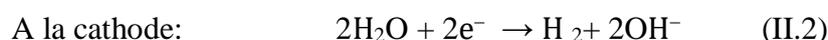
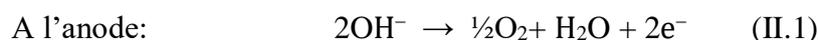
- **Coût élevé** : Certains matériaux catalytiques conventionnels, tels que les métaux nobles (comme le platine), peuvent être coûteux, ce qui peut rendre la dissociation catalytique de l'eau économiquement peu viable à grande échelle.
- **Perte d'activité catalytique** : Certains catalyseurs peuvent subir une perte d'activité au fil du temps en raison de phénomènes tels que la corrosion, la désactivation catalytique ou l'encrassement de la surface catalytique par des espèces réactives [Turner, 2004].
- **Cinétique de réaction lente** : Certains catalyseurs peuvent présenter une cinétique de réaction lente, ce qui signifie que la dissociation de l'eau peut prendre du temps pour atteindre un rendement élevé en hydrogène.
- **Sélectivité limitée** : Certains catalyseurs peuvent favoriser des réactions secondaires indésirables, telles que la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) plutôt que d'oxygène [Zelenay, 2012].

II.6. Les différentes technologies de l'électrolyseur

II.6.1. Electrolyseur alcalin

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore.

Elle jouit donc d'une grande expérience industrielle. Dans ce cas, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les ions hydroxyde (OH^-) et sodium (Na^+) sont responsables de la conduction ionique. Les réactions anodiques et cathodiques sont comme suit [Pierre, 2005] :



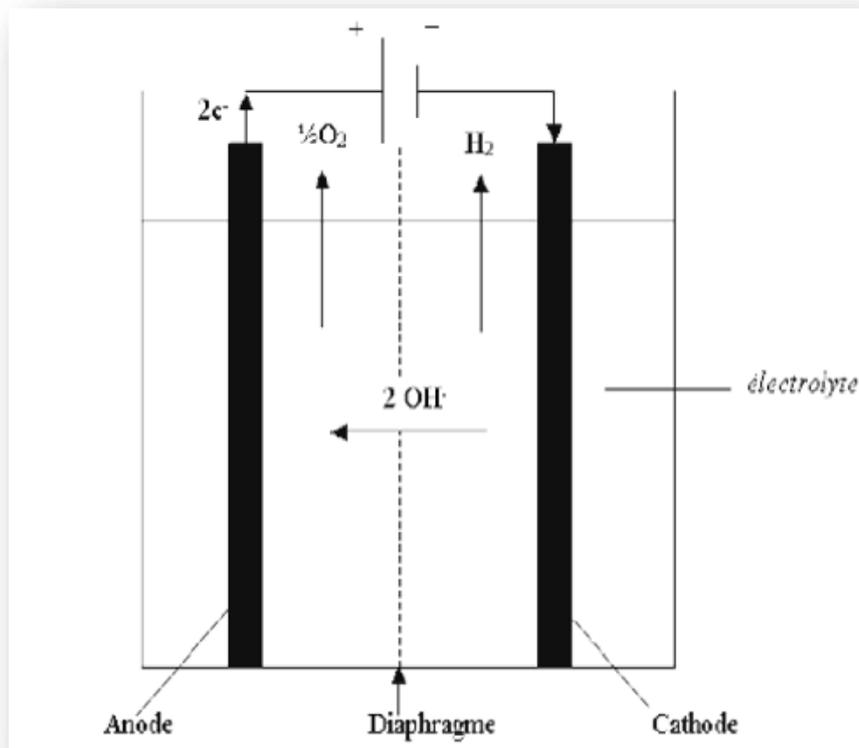
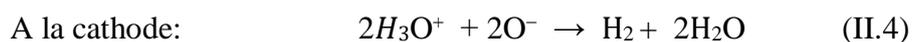


Figure II.2 : Principe de l'électrolyse alcaline [Pierre ,2005].

II.6.2. Electrolyseur PEM

Le fonctionnement d'un électrolyseur PEM (membrane échangeuse) repose sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. L'électrolyseur PEM se distingue principalement par son électrolyte solide, qui est composé d'une membrane polymère. Les ions hydroniums (H_3O) produits à l'anode sont ainsi conduits par lui, ce qui permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions suivantes : [Pierre ,2005].



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure suivante :

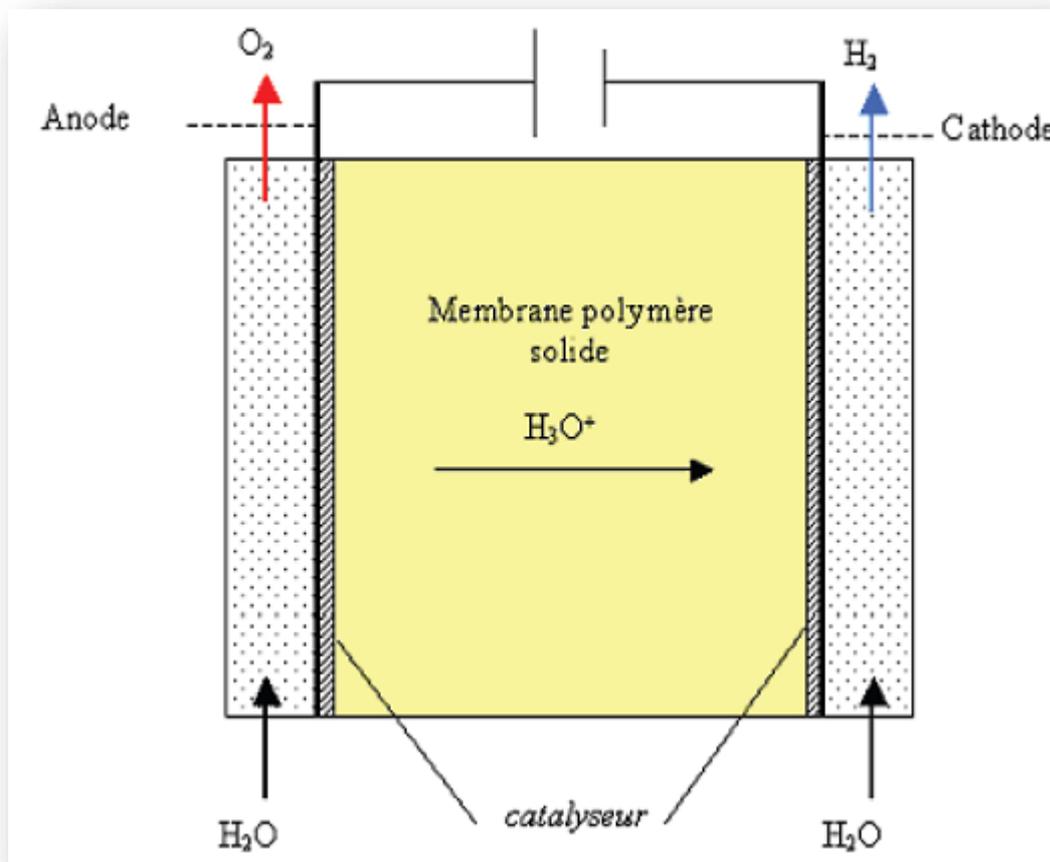


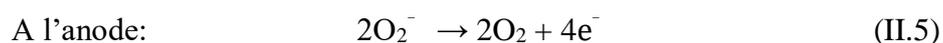
Figure II.3 : principe schématique de l'électrolyse PEM [Pierre ,2005].

II.6.3. Electrolyseur à haute température

L'électrolyse à haute température est basée sur la transformation des molécules d'eau en vapeur atteint la cathode. La décomposition est donc influencée par la nature de l'électrolyte. Il peut être utilisé pour garantir une conduction protonique ou une conduction d'ions superoxydes O_2^- .

Les réactions à l'électrode sont expliquées ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

-Electrolyte à conduction d'ions superoxydes : [Pierre, 2005].



-Electrolyte à conduction protonique :

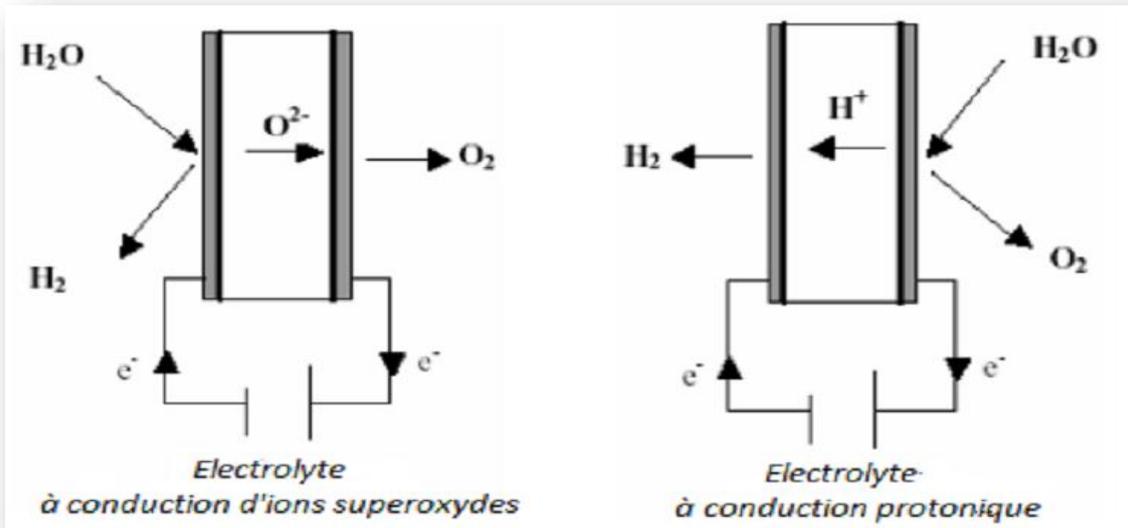
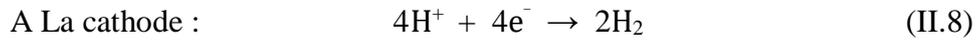
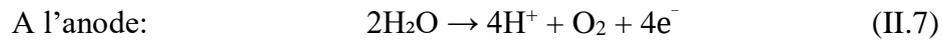


Figure II.4 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte
[Pierre, 2005].

II.7. Comparaison des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sont résumés dans le Tableau II.1

Tableau II.1: Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [ROZAIN, 2013].

	Electrolyse alcaline	Electrolyse PEM	Electrolyse à haute température
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie mature - Catalyseur nonnoble - Stack au niveau du MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Réponse rapide aux variations de charge - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant) - Haute pureté des gaz produits - Durabilité - Fonctionnement à haute pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement électrique élevé - Diminution des coûts d'électricité nécessaire - Fonctionnement à haute pression <ul style="list-style-type: none"> - Catalyseur non noble - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Faibles densités de courant - Faible pureté des gaz à cause de la perméation à travers le diaphragme <ul style="list-style-type: none"> - Systèmes non compacts à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide - Faibles pressions de fonctionnement - Délai de réponse lors de variations de régime 	<ul style="list-style-type: none"> - Environnement très oxydant (limitation de choix de matériaux) - Coût des catalyseurs (métaux nobles), de l'électrolyte solide, des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane - Stack inférieur au MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Développement à l'échelle du laboratoire - Durabilité

Suite à l'étude du Tableau 1, il est évident que chaque technologie, en raison de ses bénéfices et inconvénients, peut trouver son propre marché. En effet, l'électrolyse PEM vise les marchés de stockage des énergies renouvelables car elle est capable d'absorber facilement les fluctuations importantes de la production électrique solaire ou éolienne pour stocker l'électricité sous forme chimique, à savoir l'hydrogène [ROZAIN, 2013].

II.8. Conclusion

Nous avons examiné le sujet de l'électrolyse de l'eau dans ce chapitre. Son fonctionnement, les éléments qui impactent le rendement, les diverses technologies et une comparaison de ces

dernières ont été étudiés. Ainsi, nous avons pu identifier la technologie d'électrolyse la plus adaptée et l'électrode qui utilisé à notre projet. Après avoir pris cette décision, nous avons pu évaluer le modèle d'électrolyseur utilisé en utilisant des équations chimiques.

CHAPITRE III

MATERIELS ET

METHODES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les différents constituants du montage d'électrodéposition et d'étude de l'électrolyse de l'eau vont être décrits ainsi que les produits chimiques utilisés. Les protocoles qui ont servi pour l'électrodéposition des métaux seront détaillés ainsi que la caractérisation électrochimique des dépôts et les réactions électrochimiques qui ont eu lieu sur ces électrodes.

III.2. Montage électrochimique

III.2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques que nous avons utilisés sont listés dans le tableau III.1.

Tableau III.1:Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit chimie	Nom de produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Producteur
Electrolyte support	Hydroxyde de Potassium	KOH	56,11	Riedel-de-Haën
Précurseur	Chlorure de Nickel Hexa hydraté	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,69	Biochem
	Sulfate de sodium nanohydraté	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	306,1	Riedel-de-Haën

III.2.2. Electrodes pour la dissociation électrolytique de l'eau :

Les réactions de l'oxydation et de la réduction de l'eau ont été testées sur plusieurs électrodeselles sont listées sur le **tableau III.2** :

Tableau III.2 : Les formes et les démentions des électrodes élaborés.

Electrode	Forme	Dimension
Platine (Pt)		L= 10 mm ; D= 1 mm
Nickel (Ni)		L=5 mm ; D=8 mm
Graphite (Gr)		L=6 mm ; l=5 mm ; D=2 mm

III.2.3. Bains électrolytiques

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés souhaitées et les caractéristiques désirées [Harzalah, 2006].

Dans notre cas, nous avons utilisé un mélange $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,1M). L'électrodéposition du Nickel a été réalisée à une température de $45 \pm 1^\circ\text{C}$ en utilisant la voltamétrie cyclique.

III.2.4. Cellule électrochimique

Dans toutes les étapes de cette tâche, nous avons employé une cellule électrochimique d'une capacité de 150 ml. La cellule est fabriquée en verre PYREX. Elle est recouverte d'un couvercle à cinq ouvertures. Les trois électrodes nécessaires peuvent être passées par trois d'entre elles, comme illustré dans la figure ci-dessous. Un volume de 40 ml de la solution de Nickel a été utilisé pour l'électrodéposition. Dans la solution sont plongées trois électrodes : l'électrode de référence, l'électrode axillaire et l'électrode de travail (figure III.1). Un thermomètre a été plongé dans la solution électrolytique afin de mesurer la température pour pouvoir la contrôler.



Figure III.1: Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition du nickel sur graphite.

III.2.5. Les Electrodes

III.2.5.1. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisées dans ce travail est une l'électrode d'argent chlorure d'argent Ag/AgCl saturée de KCl. Elle présente un potentiel de 0,22 V/ENH par rapport à l'électrode normale à hydrogène. L'électrode de référence n'a pas été plongée directement dans la solution, une allonge remplie de KCl a été utilisée afin de préserver l'électrode d'une éventuelle souillure.



Figure III.2: électrode de référence Ag/AgCl utilisée dans la partie expérimentale.

III.2.5.2. Electrode auxiliaire

Un fil de platine de 1 cm de long et de 1 mm de diamètre a été utilisé comme contre électrode tout au long de notre travail. Nous avons installé une électrode inerte à l'anode de notre cellule d'électrolyse. Leur fonction consiste à préserver l'électrode de référence d'un courant qui la traverserait en l'absence de celle-ci, et ensuite à garantir la liaison électrique avec l'électrode de travail.



Figure III.3: Electrode auxiliaire en platine.

III.2.5.3. Electrode de travail (ET)

Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés dans cette étude

- Les électrodes commerciales : Afin de comparer les performances des électrodes élaborées, nous les avons comparées aux électrodes commerciales suivantes :

- ✓ Electrode de Pt
- ✓ Electrode de Ni
- ✓ Electrode de Gr

- les électrodes élaborées: Toutes les électrodes élaborées ont été fabriquées par électrodeposition sur le même type de support, à savoir le graphite ; ayant pour dimensions.

(5 mm×6cm× 2mm).Un ruban de téflon a été la roulé sur le graphite afin de délimiter la partie sur laquelle sera de posé le Nickel.

Au final, la surface totale de l'électrode est comme suit :

Nous avons utilisé le graphite d'une longueur de 6 mm, d'une largeur de 5 mm et d'une épaisseur de 2 mm, une barre de nickel diamètre 8 mm et d'une hauteur de 5 mm et un fil de platine 1 mm de diamètre et 1 cm d'hauteur. Afin de s'assurer de l'uniformité des mesures, la partie de le graphite immergée dans la solution a été limitée à 0,5 cm à l'aide d'un ruban de Teflon.

La surface totale immergée et sur laquelle l'électrodéposition de nickel a été réalisée est calculée comme suit:

La surface de graphite

$$S = (0,6cm \times 0,5cm) \times 2 + (0,2cm \times 0,5cm) \times 2 + 0,2 \times 0,6$$

$$S = 0,92 \text{ cm}^2$$

La surface de la barre de nickel

$$S = \pi r^2 + 2 \pi r l$$

$$S = \pi (0,4)^2 + 2 \pi (0,4) \times (0,5) = 1,759 \text{ cm}^2$$

La surface de platine

$$S = \pi r^2 + 2 \pi r l$$

$$S = \pi (0,05)^2 + 2 \pi (0,05) \times (1) = 0,322 \text{ cm}^2$$

III.2.6. Mesures électrochimiques

L'électrodéposition du nickel ainsi que les tests d'oxydation et de réduction de l'eau et les expériences d'étude de la stabilité des électrodes élaborées ont été effectués à l'aide d'un VoltaLab Model PGP201 piloté par un microordinateur à l'aide du logiciel Voltmaster 4 qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie, figure (III.5).

La voltampérométrie cyclique et la voltamétrie linéaire sont les méthodes utilisées dans notre travail.

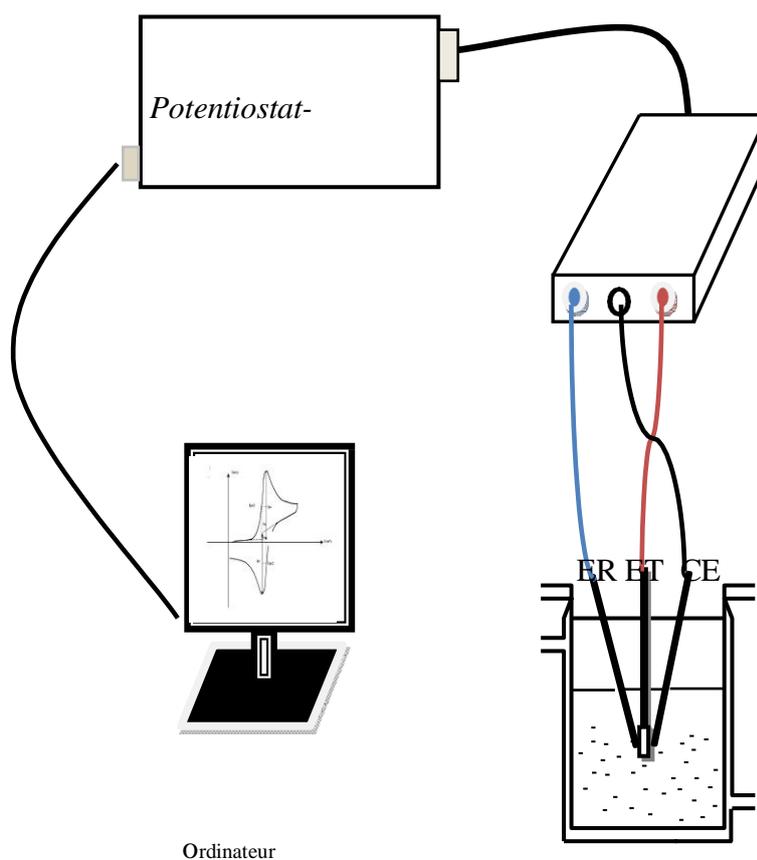


Figure III.4: Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

III.2.7. Électrodéposition du nickel :

La solution électrolytique pour le nickelage est constituée des sels $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$; 0,1M et $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 0,1M a été utilisée dans les conditions suivantes :

- Température de $45 \pm 1^\circ\text{C}$;
- Vitesse de balayage $V=10 \text{ mV/s}$

Le but de notre travail est l'électrodéposition du nickel sur le graphite. Le but étant d'examiner la capacité des électrodes élaborées pour la production d'hydrogène et de l'oxydation de l'eau.

La solution électrolytique pour le dépôt des métaux de transition est constituée de sel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 0,1 M, de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 0,1 M. L'électrodéposition du nickel sur le graphite a été réalisée en effectuant un balayage cyclique de -0,3 à -1,3 V pendant différents cycles.

Le but ultime du travail est d'étudier l'influence du nombre de cycles déposés sur les deux réactions relatives à l'électrolyse de l'eau. Pour cela, le nickel a été électrodéposé en faisant des balayages de 0,5 cycle ; 1 cycle ; 3 cycle ; 5 cycle ; 10 cycle ; 13 cycle ; 15 cycle ; 17 cycle. Au final, nous avons obtenu huit (8) électrodes que nous avons notées comme indiqué par le tableau III.3. Dans tout ce qui suit, nous suivrons cette notation pour se référer à ces électrodes.

Tableau III. 3 : Dénomination des électrodes élaborées.

Code d'électrodes	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
Nombre de cycle	0,5	1	3	5	10	13	15	17

III.2.8. Calculs

Les différents calculs ont été effectués en utilisant l'Excel. Les figures ont été tracées à l'aide du logiciel Microcal Origin 6.0 et l'ajustement des droites par la méthode des moindres carrées a été réalisé par le même logiciel.

III.3. Principe de la voltampérométrie cyclique

Cette approche implique un balayage en potentiel d'un domaine spécifique à une vitesse maximale. Le courant qui circule dans le système est alors mesuré en fonction du potentiel, ce qui permet de repérer les réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface entre les électrodes dans l'électrolyte. Par convention, on appelle courant cathodique lorsque le courant négatif traverse la solution, tandis que courant anodique est utilisé lorsque celui-ci est positif. Le potentiel d'électrode est cyclique, ce qui signifie qu'il est linéairement modifié avec le temps.

Dans le domaine de la voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode est linéairement modifié avec le temps. La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, tandis que la mesure du courant se fait entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans tout le chapitre 4, ces informations sont représentées par l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Les analystes peuvent observer un pic de courant lors du balayage, ce qui peut entraîner une réduction de l'intervalle de potentiel du

balayage. Lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, le courant augmente, puis diminue lorsque la concentration de l'électrolyte diminue autour de la surface de l'électrode. La forme du pic d'oxydation sera généralement similaire à celle du pic de réduction. Leur apparence générale est influencée par de nombreux paramètres tels que la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques qui suivent et précèdent les réactions électrochimiques, ainsi que la nature du substrat [Harzalah, 2006]

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogrammes sont données sur la figure III.5.

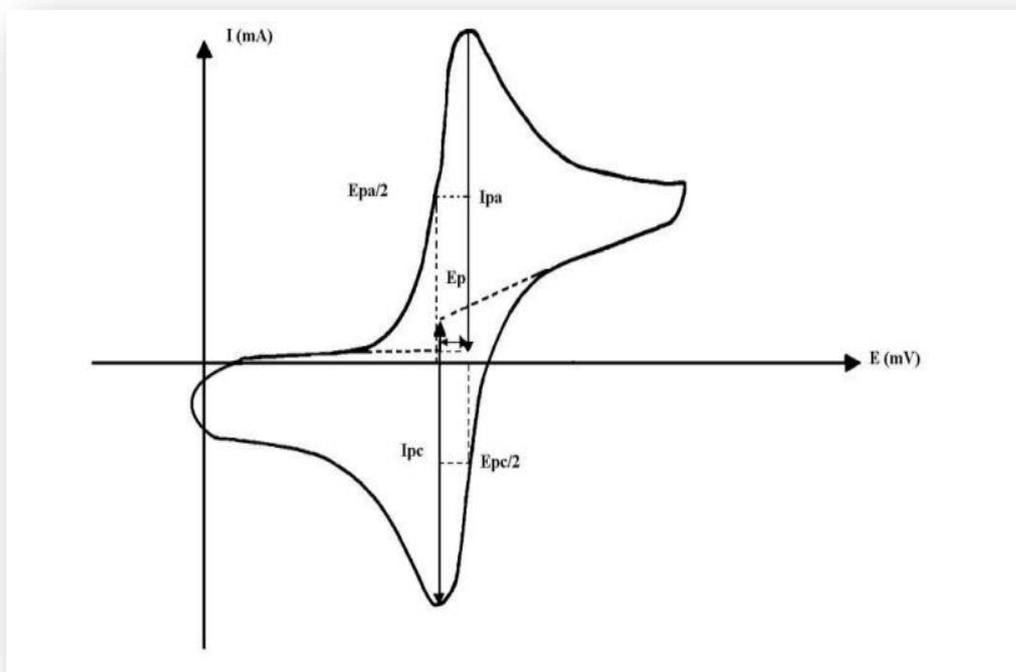


Figure III.5: Voltampérogramme cyclique d'un couple redox.

Avec :

- i_{pa} , i_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

III.4. Principe de la Chronoampérométrie

La technique de chronoampérométrie implique l'application d'un saut de potentiel entre deux valeurs E_1 et E_2 , afin de surveiller l'évolution du courant au fil du temps. On sélectionne le

potentiel E_1 de manière à ce que le courant faradique à ce point soit nul. Après une période t_1 , le potentiel est porté à une valeur E_2 , ce qui provoque la réaction électrochimique.

Le courant (i) qui se produit lors de la réaction électrochimique en fonction du temps est observé, avec une courbe générale présentée sur la figure III.6. Dans la région I, la courbe débute avec une augmentation du courant, qui correspond à la charge de la double couche électrique.

Ensuite, le courant augmente, ce qui signifie que la barrière de la nucléation est attaquée et que les nucléus cherchent progressivement davantage de surface pour entraîner une réduction accrue. Dans cette situation, le courant atteint son maximum (i_{\max}) pendant une durée égale à (t_{\max}) et la réaction est maîtrisée par la cinétique. Dans la deuxième région, on observe une diminution du courant, qui est le résultat d'une augmentation des premiers germes de dépôt. Dans la région III, les germes se développent donc sur les premiers germes déjà présents, ce qui entraîne une diminution de la densité de courant [Harzalah, 2006]

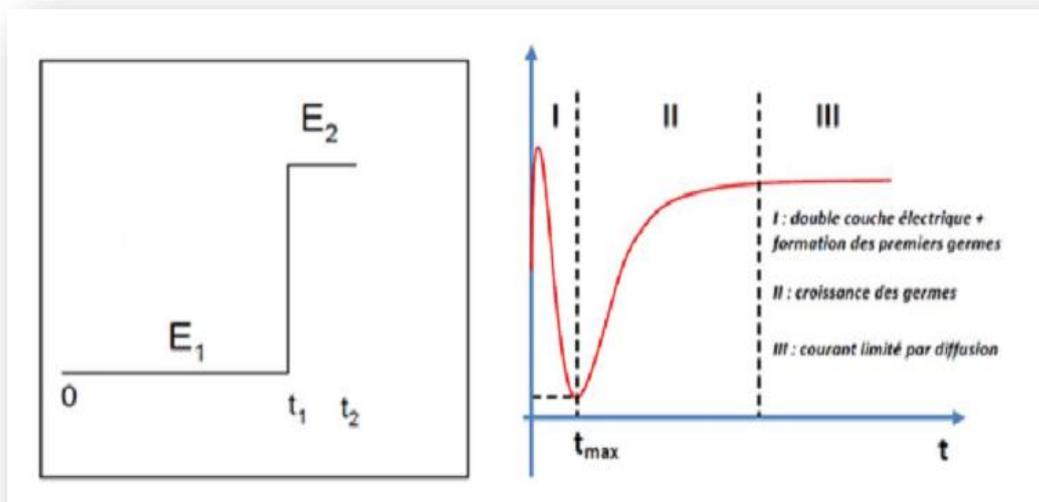


Figure III.6: Principe de la chronoampérométrie.

III.5. Conclusion

Les méthodes utilisées dans la partie expérimentale de ce mémoire ont été suivies minutieusement et les protocoles d'électrodéposition et d'étude des dépôts ont été détaillés dans le chapitre 4.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET
DISCUSSION

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, une étude électrochimique a été conduite pour l'investigation de l'efficacité de plusieurs électrodes vis-à-vis des réactions impliquées dans l'électrolyse de l'eau. L'étude de l'influence du nombre de cycles utilisés lors de l'opération d'électrodéposition du nickel sur les performances de l'électrode obtenue sera traitée en détails dans ce chapitre, en utilisant les méthodes électrochimiques telles que la voltamétrie linéaire et les droites de Tafel.

IV.2. Elaboration des dépôts de nickel

Une solution contenant deux sels hydratés ; chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,1896g dans 100mL, 0,1M) et sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1,610g dans 100mL, 0,1M) ont été mélangées pour donner une solution de couleur verte. Cette dernière a été chauffée à une température égale à 45°C , à l'aide d'un bain marie. La température a été maintenue à $45 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant tout le processus de déposition. Les électrodes introduites dans le bain d'électrodéposition ont été reliées au Voltalab. A la fin de chaque dépôt, on a remplacé l'électrode de travail par une nouvelle électrode de graphite non modifiée, pour obtenir différents dépôts de nickel (Ni-0,5, Ni-1, Ni-3, Ni-5, Ni-10, Ni-13, Ni-15, Ni-17).

La surface du support en graphite exposé au dépôt du nickel a été calculée comme suit:

$S = 2 [0,6 \times 0,5] + 2 [0,2 \times 5] + 0,2 \times 0,6 = \mathbf{0,92 \text{ cm}^2}$. Pour chacune des courbes obtenues, intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre -300 mV et -1300 mV avec une vitesse de 10 mV/s. Les courbes intensité-potentiel obtenus lors des dépôts de nickel sur graphite ont été réalisés en employant la voltamétrie cyclique comme expliqué en détail au chapitre précédent.

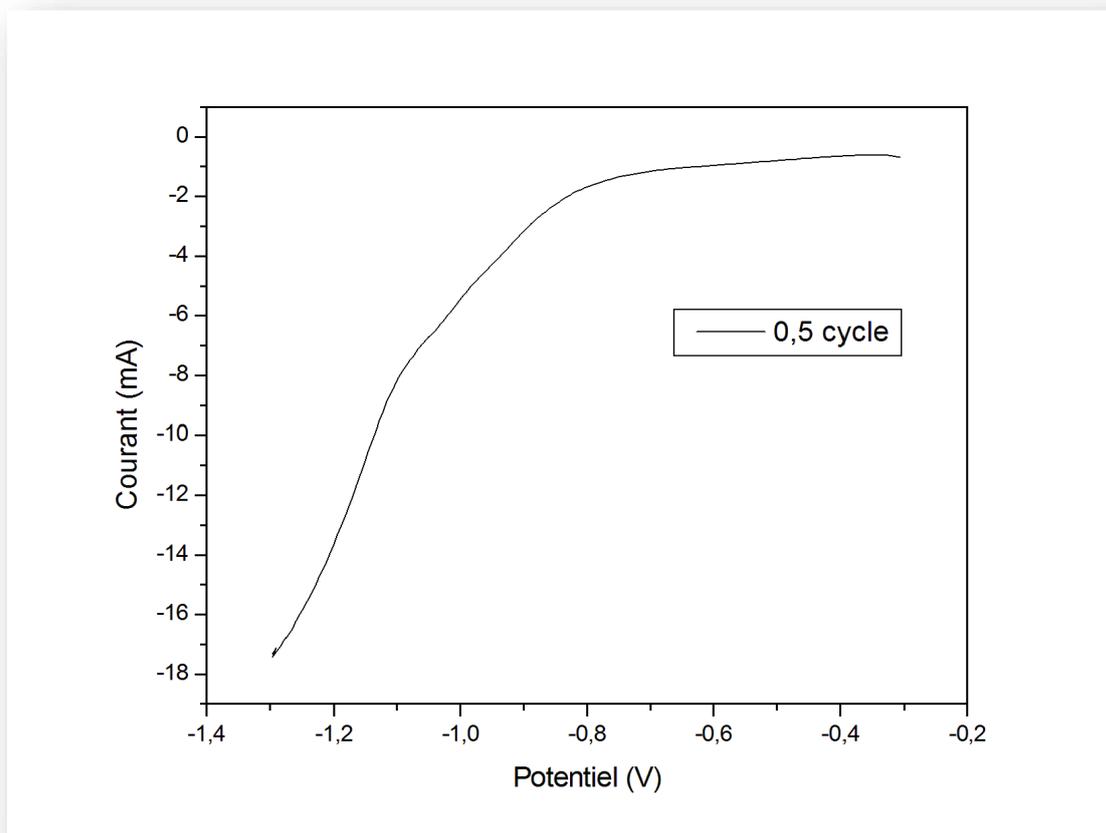


Figure IV.1: voltampérogramme de dépôt du nickel sur graphite (0,5 cycle). $v=10\text{mV/s}$.

La figure IV.1 présente l'allure de la courbe d'électrodéposition du nickel sur le support de graphite (Ni/Gr) selon un seul balayage aller de -0,3V à -1,3V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Le choix de la vitesse de balayage se justifie comme suit: une vitesse de balayage plus élevée peut entraîner des réactions plus rapides et une augmentation de la résistance chimique, tandis qu'une vitesse de balayage plus faible permet une meilleure diffusion des espèces réactives.

La figure IV.1 montre une allure générale descendante avec un courant nul de -300 mV à -400 mV. Puis, le courant augmente en valeur absolue à mesure que le potentiel est balayé vers les valeurs négatives de potentiel. Lors de l'augmentation du potentiel, la réduction des ions de nickel (Ni^{2+}) présents dans la solution se produit sur la surface du graphite, ce qui entraîne la formation du dépôt de nickel. Cette réaction de réduction est généralement accompagnée d'une diminution de la concentration de Ni^{2+} dans la solution. Lorsque le potentiel atteint une valeur spécifique, appelée potentiel de dépôt, le dépôt de nickel commence à se former de manière significative sur la surface du graphite.

Pour l'élaboration de la deuxième électrode où le dépôt de nickel a été réalisé sur un cycle, le potentiel a été varié de -300 à -1300 mV puis dans le sens inverse vers -300 mV. Ceci représente un cycle complet, figure IV.2.

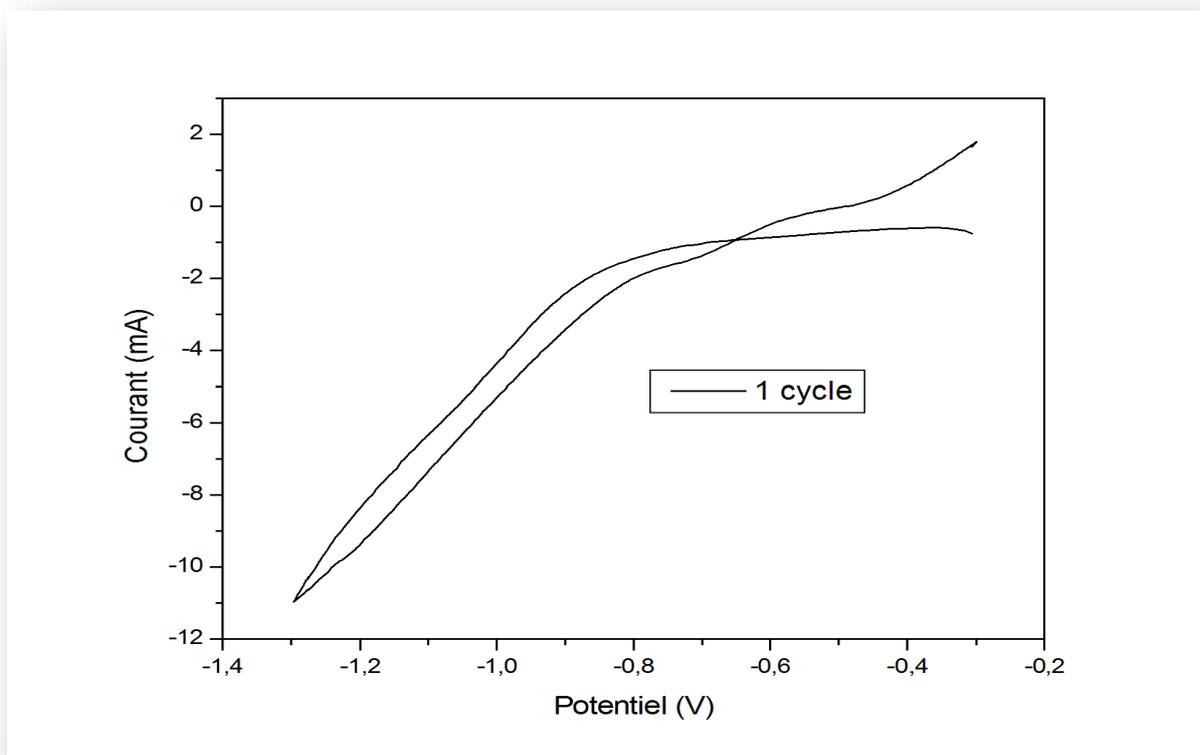


Figure IV.2: voltampérogramme de dépôt du nickel sur graphite (1cycle). $v=10\text{mV/s}$.

La figure IV.2 représente le voltampérogramme de l'électrodéposition du nickel en utilisant un seul cycle. Le balayage aller est identique au balayage effectué pour l'élaboration de l'électrode Ni-0,5. Lors du balayage retour (-1,3V à -0,3V), l'oxydation du nickel déposé se produit, entraînant une diminution de la quantité de nickel sur la surface du graphite. Lorsque le potentiel atteint à nouveau -300 mV, le cycle est complété. À ce stade, la concentration de Ni^{2+} dans la solution est à nouveau élevée, prête pour un nouveau cycle de dépôt.

La figure IV.3 montre la succession des cycles pour l'électrodéposition du nickel sur le graphite selon 13 cycles.

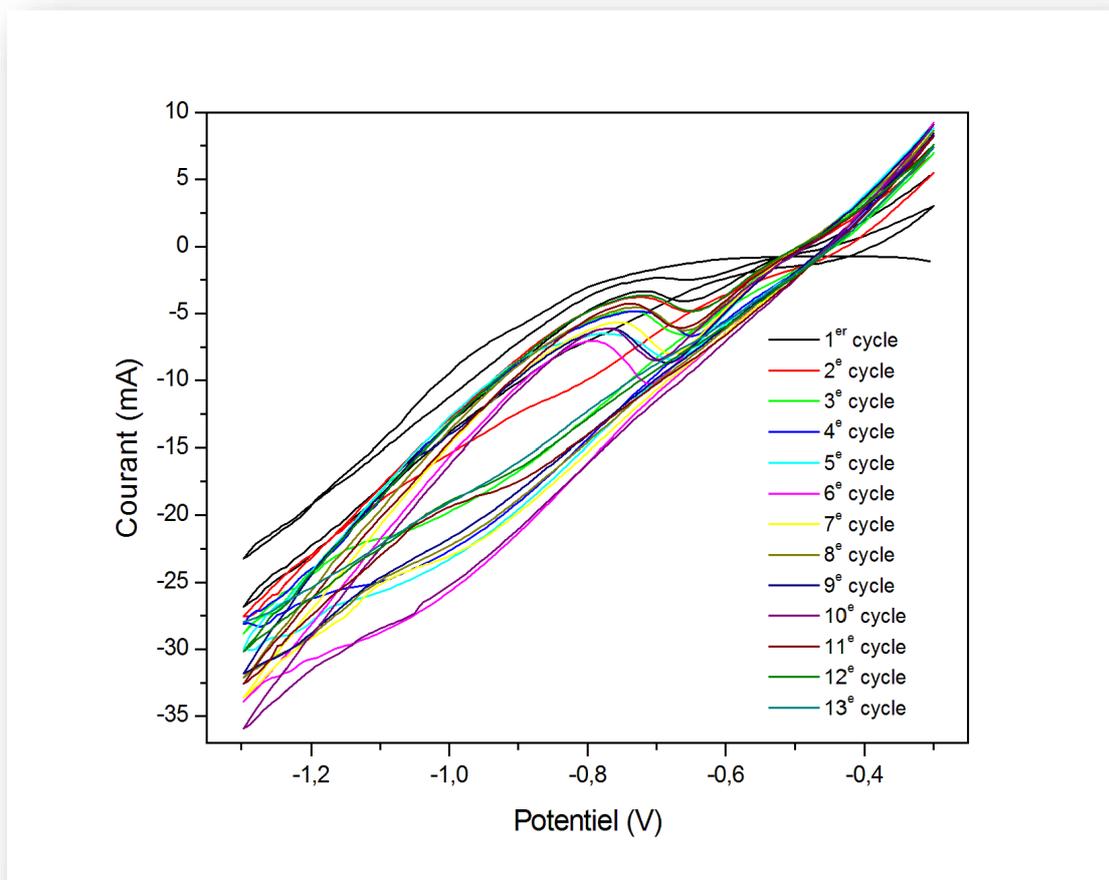


Figure IV.3: voltampérométrie de dépôt du nickel sur graphite en utilisant plusieurs cycles successifs (13 cycle). $\nu = 10\text{mV/s}$.

Il ressort de cette figure que les cycles de dépôt de nickel sur le graphite sont quasiment similaires. Au début du cycle, lorsque le potentiel est balayé de -300 mV à une valeur plus négative (-1300 mV), on peut observer une augmentation progressive du courant en valeur absolue, cela correspond à réduction des ions Ni^{2+} selon la réaction :



Lorsque le potentiel est inversé et balayé vers des valeurs moins négatives, la densité de courant diminue progressivement. Cela est dû à la réduction des ions Ni^{2+} sur l'électrode présente dans la solution, formant à nouveau du nickel métallique.

Le cycle se répète alors que le potentiel est balayé entre les valeurs de -300 mV et -1300 mV .

Chaque cycle montre des variations dans les densités de courant en raison de l'adsorption et de la désorption des espèces réactives sur l'électrode, ainsi que des réactions secondaires [Kreps, 2020].

IV.3. Réaction d'évolution de l'hydrogène (REH)

La réaction d'évolution de l'hydrogène a été conduite dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium KOH (66,011g/L, 0,1M).

La REH a été investiguée en faisant un balayage cathodique de potentiel (du potentiel en circuit ouvert (open circuit voltage OCP) à -2000 mV).

Les électrodes utilisées sont : l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire, pour l'électrode de travail nous avons utilisé les électrodes commerciales et les électrodes élaborées Ni/Gr. Afin de faire une comparaison adéquate entre les différentes électrodes, le courant obtenu a été divisé par la surface géométrique de chaque électrode, figure IV.4.

Pour déterminer des valeurs de potentiel précises pour un courant de 10 mA, nous avons amplifié la zone de potentiel [-0,8 ; -1,4] V.

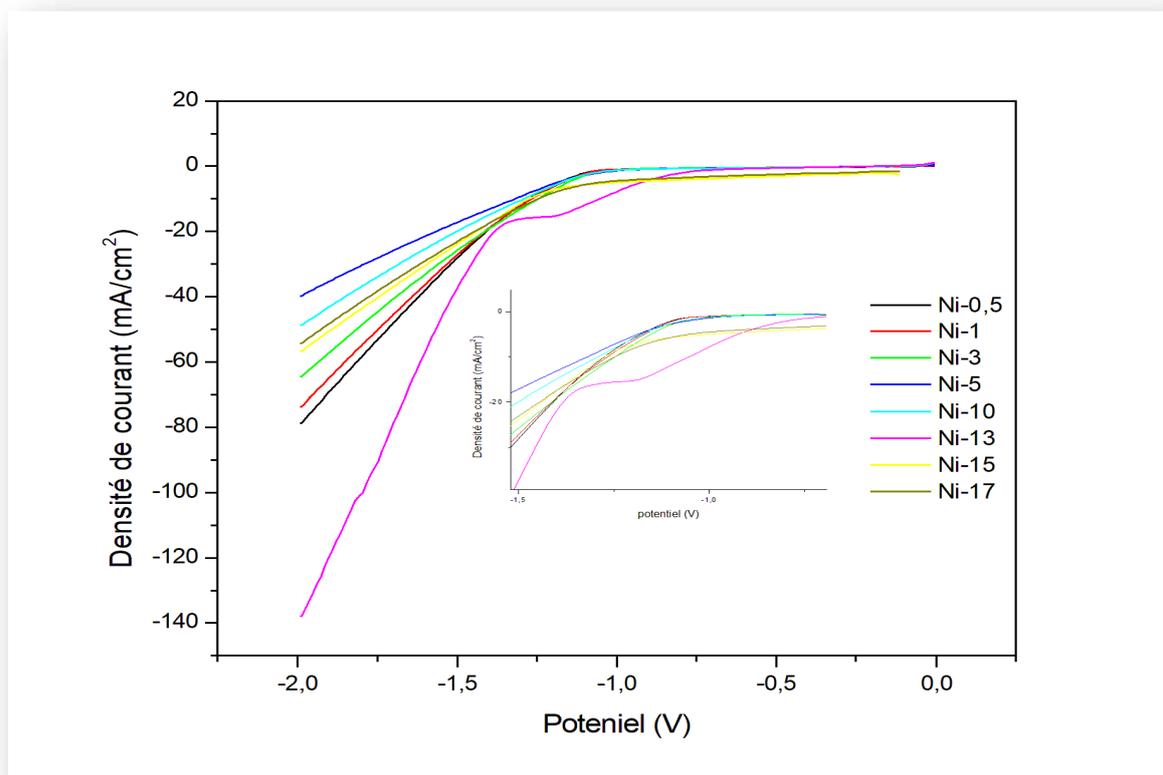


Figure IV.4 : Courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'hydrogène sur les différentes électrodes élaborées. L'encart représente le zoom dans la région de potentiel

[-0,8 ; -1,4] V. $v = 5$ mV/s

Les différentes courbes ont une allure similaire; au début du balayage, le courant est nul puis commence à augmenter (en valeur absolue). Il est à noter que ce début d'augmentation a lieu à des potentiels différents pour chaque électrode.

Ensuite, le courant continue son évolution donnant à la courbe une allure quasi linéaire. Les courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'hydrogène (HER) indiquent un potentiel réduit pour Ni-13, d'environ -1,05 V, pour atteindre une densité de courant de 10 mA, comparativement à Ni-0,5(-1,27V), Ni-1 (-1,26V), Ni-3 (-1,24V), Ni-5 (-1,31V), Ni-10 (-1,29V), Ni-15 (-1,27V), Ni-17 (-1,24V).

La production d'hydrogène peut être réalisée sur l'électrode Ni-13 à un potentiel plus bas que pour les autres électrodes, où la surtension des électrodes montre l'effet catalytique de l'électrode sur l'électrolyse de l'eau. Il est clair que l'électrode Ni-13 présente un potentiel de début de réduction de l'eau inférieur à celui des autres électrodes.

Afin d'avoir une vision plus claire sur la réaction de réduction de l'hydrogène sur les différentes électrodes élaborées, le potentiel à différentes valeurs de densité de courant ont été relevés (tableau IV.1). Ces valeurs sont rassemblées dans l'histogramme de la figure IV.5.

Tableau IV.1: Valeurs de potentiel correspondant aux densités de courant (10mA/cm², 30mA/cm², 50mA/cm²) pour les différentes électrodes.

Densité de courant (mA/cm ²)	Les électrodes							
	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
-10	-1,274	-1,266	-1,246	-1,318	-1,291	-1,053	-1,274	-1,246
-30	-1,520	-1,532	-1,557	-1,789	-1,682	-1,454	-1,592	-1,615
-50	-1,719	-1,747	-1,815	–	–	-1,568	-1,890	-1,925

La figure ci-dessous donne une projection en trois dimensions de 3 points sélectionnés sur l'ensemble des courbes obtenues dans la figure IV.4. Elle est utilisée pour déterminer le potentiel à ces points. En d'autres termes, le potentiel où a lieu la réaction de réduction de l'eau a été mesurée à différentes densités de courants. Il est évident à partir des différents histogrammes que l'électrode Ni-13 fournit le potentiel le moins négatif pour la réaction de réduction de l'eau pour les densités de courants choisis 10, mA/cm², 30 mA/cm², et 50 mA/cm².

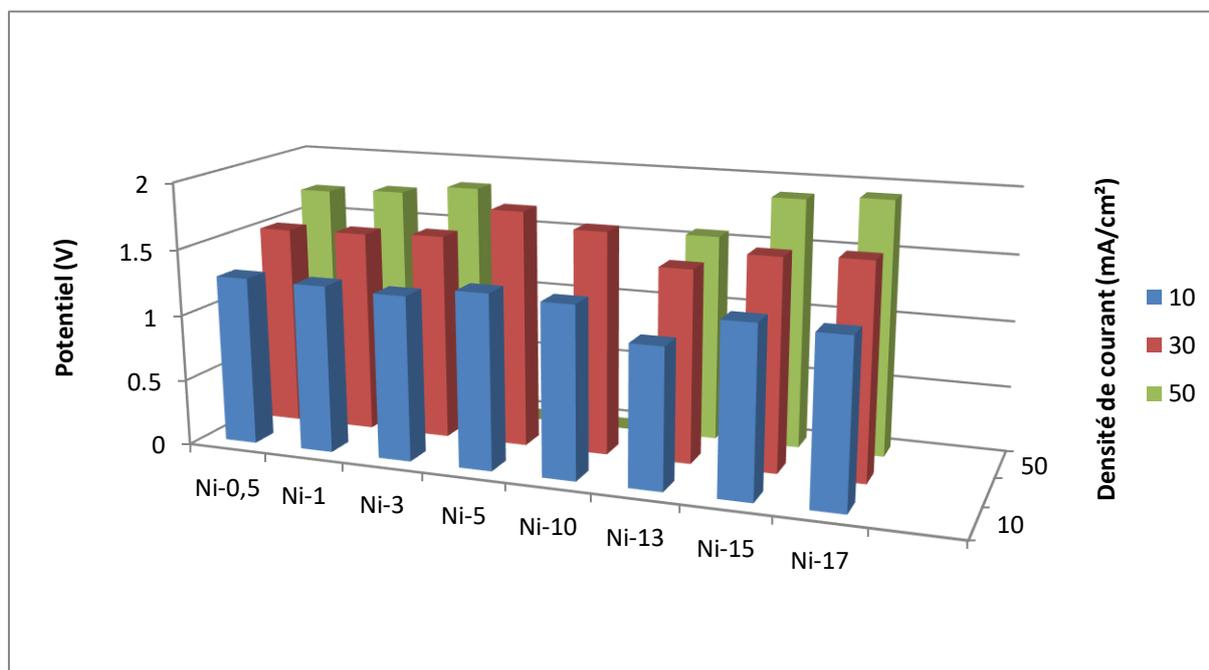


Figure IV.5: Potentiel d'évolution électrochimique de l'hydrogène à différentes valeurs de densités de courant.

* Les valeurs de densités de courants sont tracées en valeurs absolues pour plus de clarté.

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tenté de comparer les performances de l'électrode Ni-13 à différentes électrode commerciales. Etant donné que les différentes électrodes ont des dimensions différentes, les densités de courant rapportées sur la figure suivante sont rapportées à la surface géométrique.

La figure IV.6 présente un ensemble de courbes obtenues à partir d'une expérience d'immersion de différentes électrodes dans une solution de potasse KOH. On remarque que la REH sur Ni-13 a lieu à un potentiel moins négatif que pour les électrodes de Pt, Gr, et Ni. En effet, le début de REH a lieu à (-1,05V) sur Ni-13, (-1,15V) sur pt, (-1,29V) sur Gr, (-1,83V) sur Ni. Ce résultat est très encourageant car il ouvre des perspectives intéressantes quant à la conception de nouveaux matériaux d'électrodes plus économique pour la production de l'hydrogène.

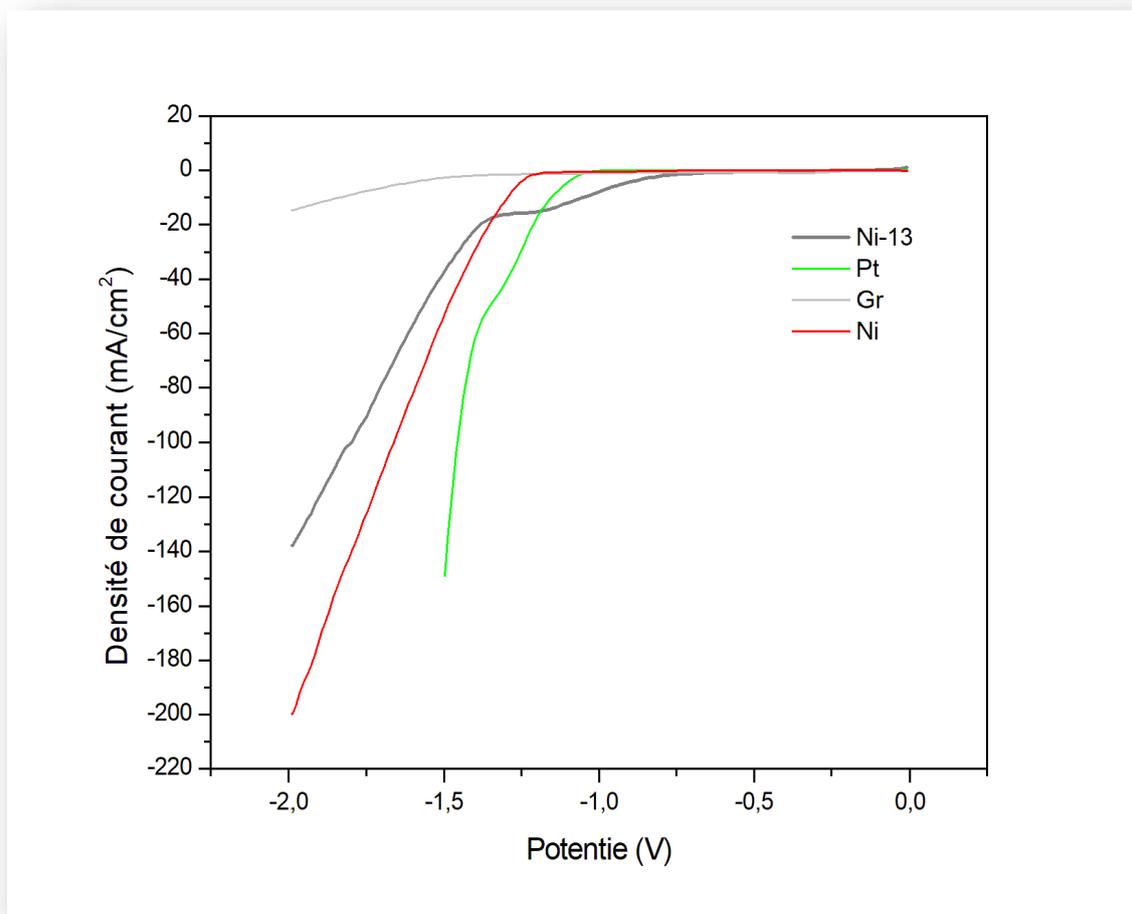


Figure IV.6: Comparaison de l'électrode Ni-13 avec les électrodes commerciales: Graphite, platine et nickel.

Le tableau IV.2 et la figure IV.7 montre que l'électrode élaborée Ni-13 est non seulement plus efficace que les autres électrodes élaborées pour la réaction de production d'hydrogène mais est également plus efficace que la platine qui est connu pour être un catalyseur de choix, notamment à l'échelle industrielle.

Tableau IV.2: Comparaison des valeurs de potentiel correspondant à la densité de courant 10mA/cm² pour les différentes électrodes élaborées et l'électrode de platine.

Densité de courant (mA/cm ²)	Les électrodes								
	Pt	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
-10	-1,152	-1,274	-1,266	-1,246	-1,318	-1,291	-1,052	-1,274	-1,246

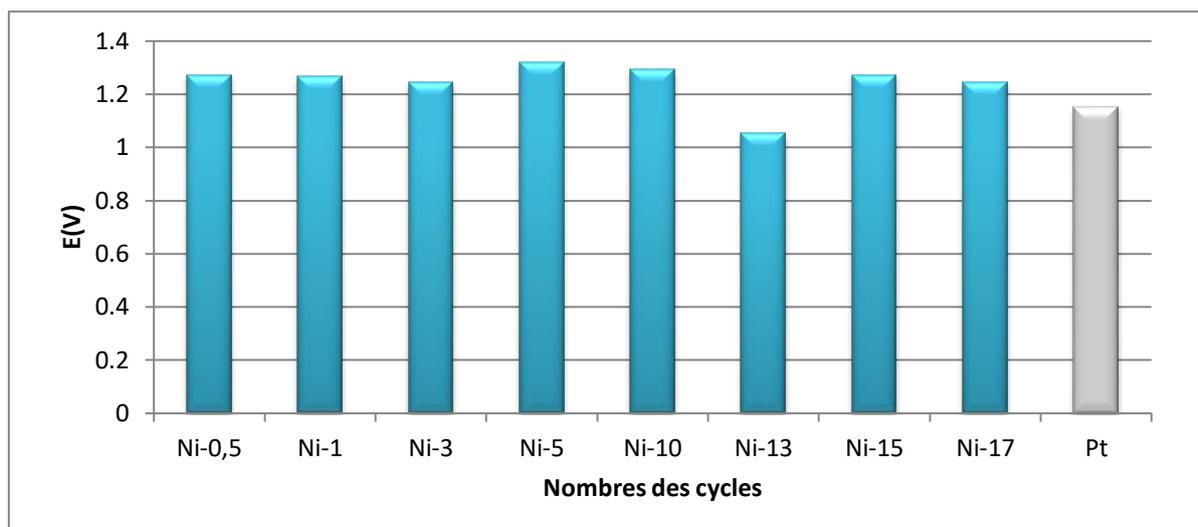


Figure IV.7: Comparaison des potentiels de production de l'hydrogène sur plusieurs électrodes pour une densité courant de 10mA/cm².

IV.4. Réaction d'évolution de l'oxygène (REO)

De la même façon que pour la réaction de réduction de l'eau, la réaction d'oxydation de l'eau a été conduite sur les électrodes élaborées, les tests ont été effectués en utilisant la solution de KOH (0,1M) et les mêmes électrodes que dans l'expérience précédente (graphite) sur lequel a été déposé des couches de nickel comme électrodes de travail et l'Ag/AgCl et le fil de platine comme électrodes de référence et auxiliaire, respectivement. Les voltampérogrammes linéaires de l'oxydation de l'eau les électrodes élaborées sont présentés dans la figure qui suit: Les courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'oxygène (OER) sur les électrocatalyseurs de nickel sur le graphite montrent un faible potentiel de début de production de l'oxygène à 0,5325 V, pour l'électrode Ni-13 à une densité de courant de 10 mA/cm². Ce résultat est meilleur comparativement à celui atteint par les autres dépôts (Ni-0,5(0,8608V), Ni1 (0,8399V), Ni3 (0,7574V), Ni5 (0,6424V), Ni10 (0,6345V), Ni15 (0,7705V), Ni17 (0,7444V)).

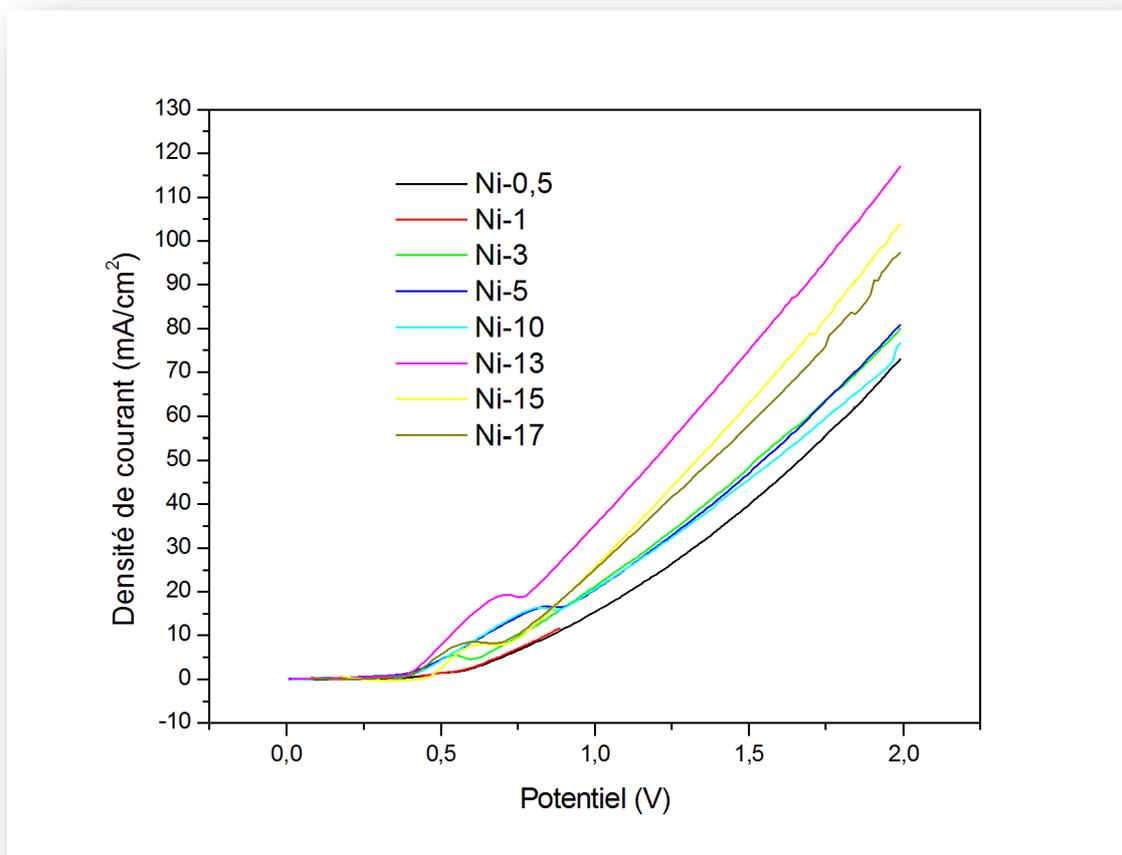


Figure IV.8 : Courbes de polarisation de l'évolution électrochimique de l'oxygène sur les différentes électrodes élaborées.

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs de potentiels mesurées à partir des voltampérogrammes de la figure IV.8 pour différentes valeurs de densité de courant.

Tableau IV.3: Valeurs de potentiel correspondant aux densités courant (10mA/cm², 30mA/cm², 50mA/cm²).

Densité de courant (mA/cm ²)	Les électrodes							
	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
10	0,860	0,839	0,757	0,642	0,6345	0,532	0,770	0,744
30	1,323	–	1,179	1,200	1,203	0,934	1,063	1,074
50	1,670	–	1,179	1,547	1,584	1,192	1,335	1,380

Les histogrammes de la figure IV.9 montrent clairement que l'électrode Ni-13 affiche un potentiel d'oxydation de l'eau inférieur à celui des autres électrodes.

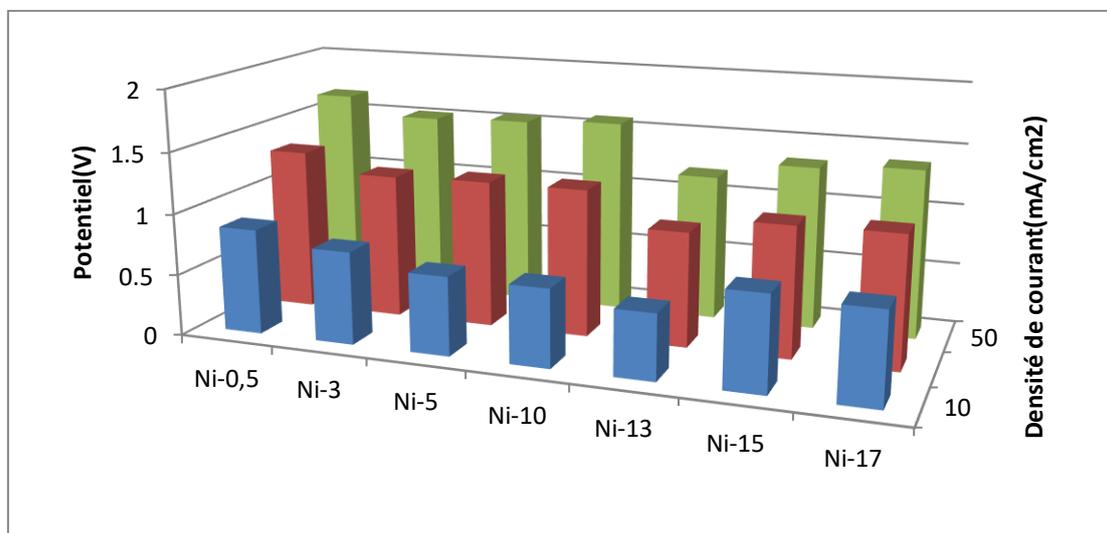


Figure IV.9: Potentiels d'évolution électrochimique de l'oxygène mesurés à différentes densités de courant.

L'électrode Ni-13 a été comparée aux autres électrodes commerciales à savoir, Ni, Pt et graphite. Comme dans le cas de la réaction d'évolution de l'hydrogène, le courant obtenu sur les voltampérogrammes a été divisé par la surface géométrique.

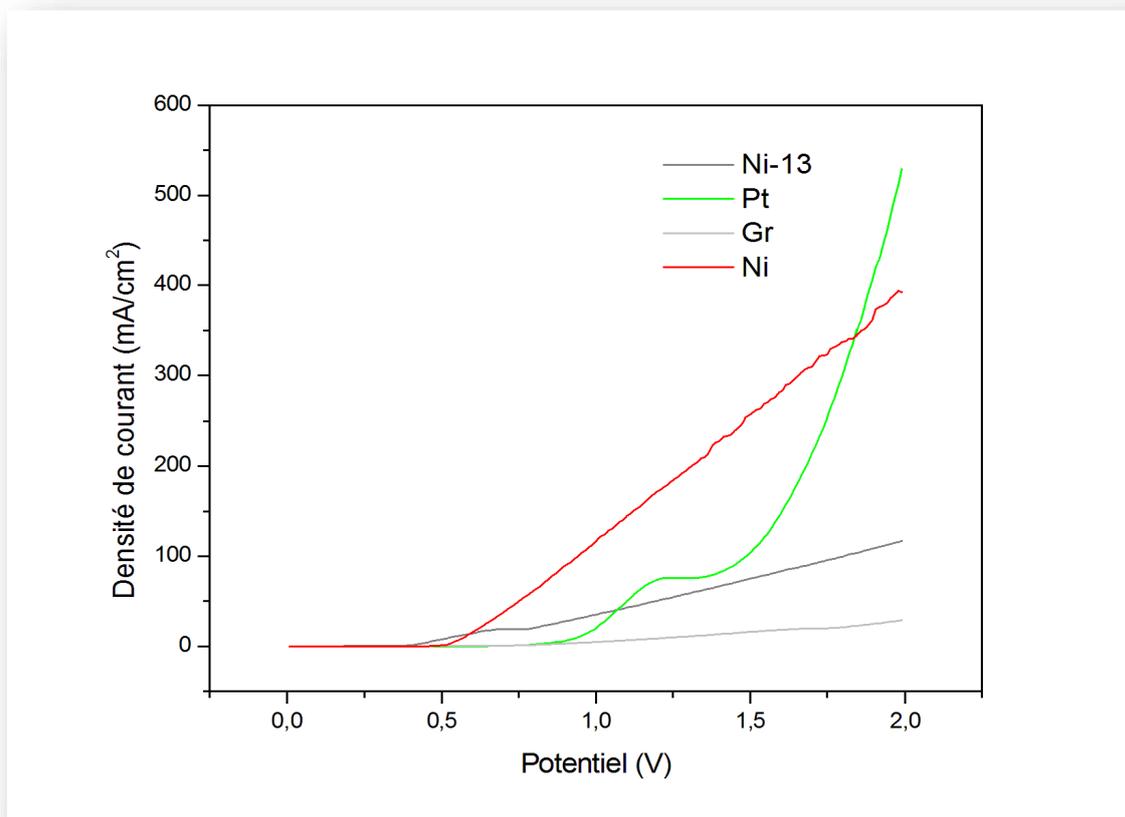
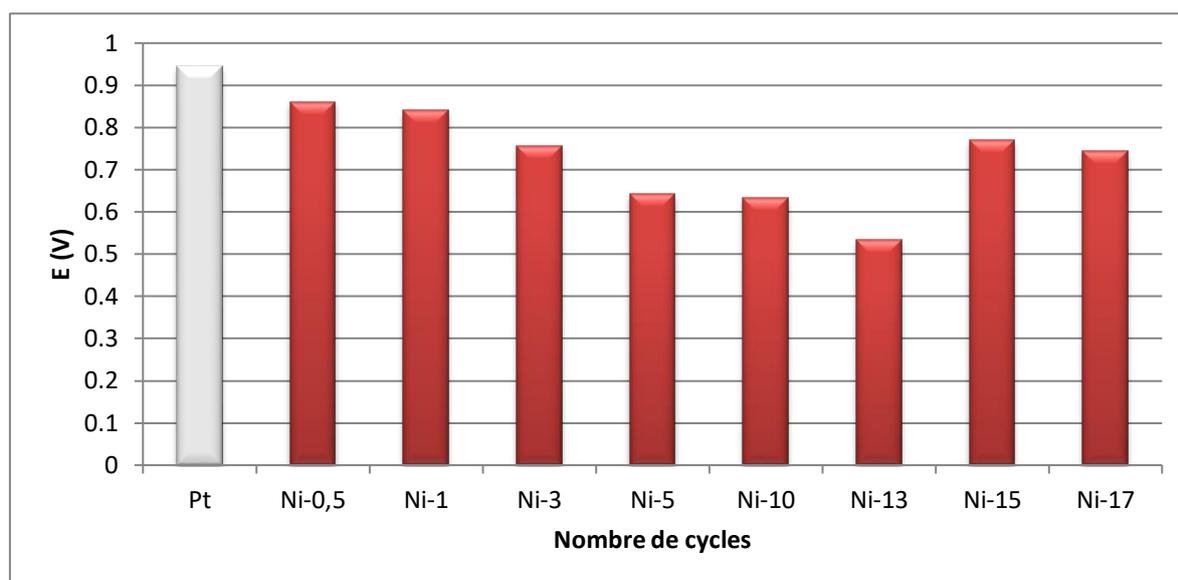


Figure IV.10: Comparaison de l'électrode Ni-13 avec les électrodes commerciales de graphite, platine et nickel.

D'après les volampérogrammes, il est évident que l'électrode élaborée Ni-13 est plus performante car l'oxydation catalytique de l'eau en oxygène a lieu à un potentiel plus bas que pour les autres électrodes. En effet, le début de ROE a lieu à (0,422V) sur Ni-13, (0,998V) sur Pt, (0,950V) sur Gr, (0,522V) sur Ni.

Tableau IV.4: Comparaison des valeurs de potentiel correspondant à la densité de courant 10mA/cm² pour les différentes électrodes élaborées et l'électrode de platine.

Densité de courant (mA/cm ²)	Les électrodes								
	Pt	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
10	0,944	0,860	0,839	0,757	0,642	0,634	0,532	0,770	0,744



Figures IV.11: Comparaison de différents potentiels de Pt avec les autres électrodes à $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

IV.5. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électro catalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction à savoir la pente de Tafel. Ces droites sont tracées en portant le potentiel en fonction du logarithme décimal du courant.

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler-Vollmer. Cela permet d'obtenir une compréhension plus approfondie des propriétés électro-catalytiques des matériaux étudiés. Une telle droite de Tafel associée des réactions d'oxydoréduction est représentée dans Les figures **IV.12.a** et **IV.12.b** :

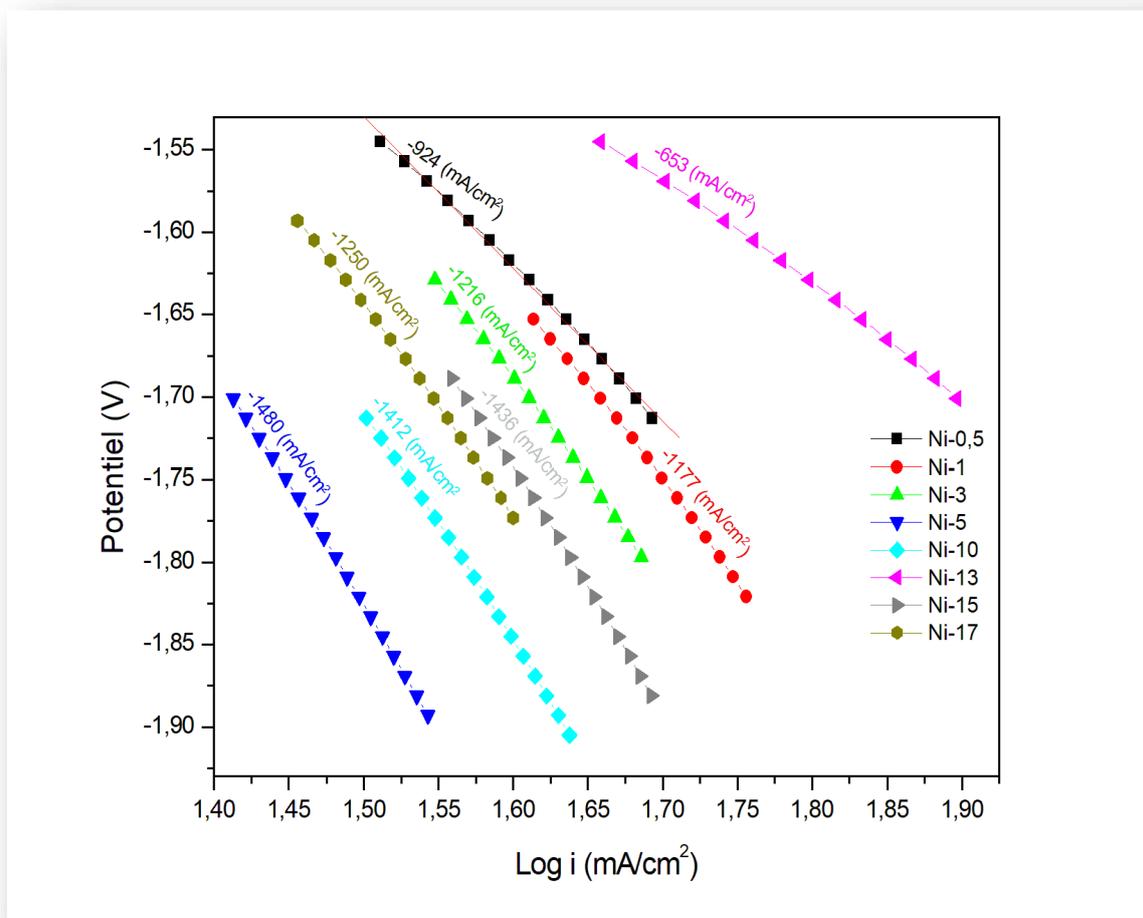


Figure IV.12.a: Tracé $E = f(\log I)$ à $V = 5\text{mV/s}$ sur différentes électrodes.

Dans le cas de l'évolution de l'oxygène représenté par la figure IV.12.a, on voit que :

Tableau IV.5 : Les valeurs de pente pour l'évolution d'hydrogène de chaque électrode.

Les électrodes	Ni-0,5	Ni-1	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
La valeur de pente	-924	-1177	-1216	-1480	-1412	-653	-1436	-1250

Les courbes de la figure IV.12.a représentent les droites de Tafel associées aux deux réactions étudiées. Il paraît que pour la réaction de réduction de l'eau, l'électrode Ni-13 affiche une pente plus petite que celles calculées pour la plus part des autres électrodes. Une pente plus petite indique une cinétique de réaction plus rapide.

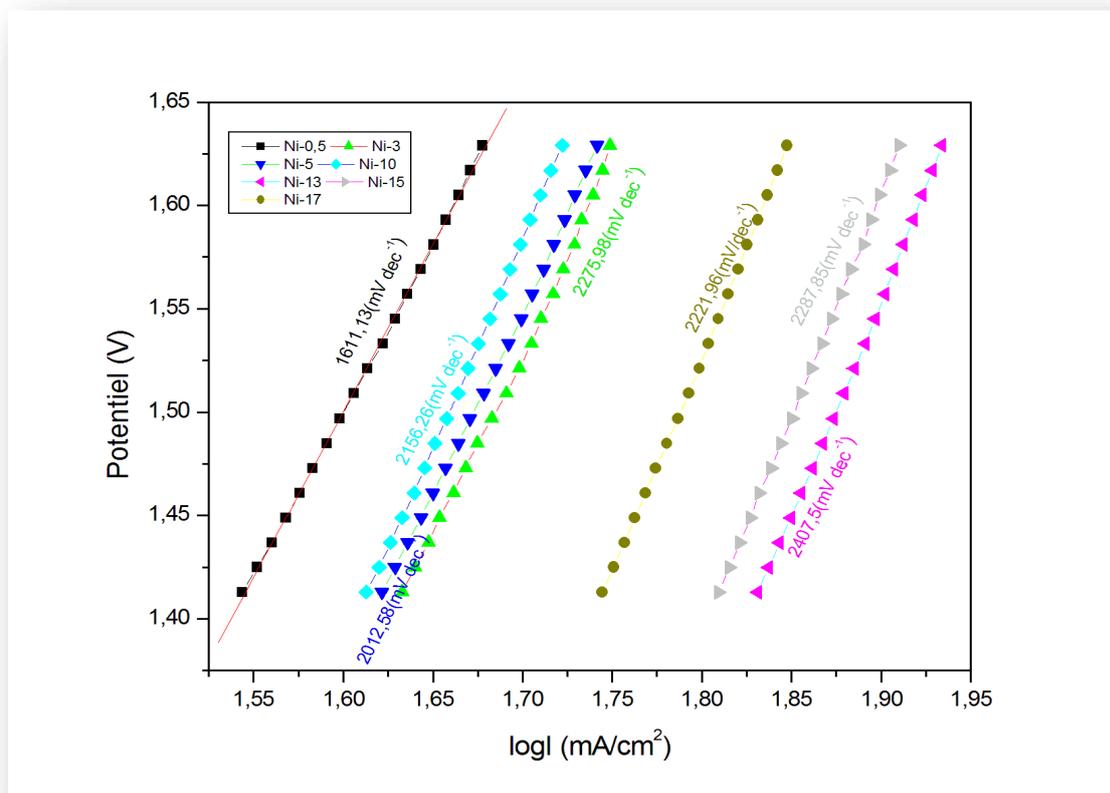


Figure IV.12.b: Tracé E = f (log I) à V= 5mV/s pour les différentes électrodes.

Dans le cas de l'évolution de l'oxygène représenté par la figure IV.12.b, on voit que :

Tableau IV.6 : Les valeurs de pente pour l'évolution d'oxygène de chaque électrode.

Les électrodes	Ni-0,5	Ni-3	Ni-5	Ni-10	Ni-13	Ni-15	Ni-17
La valeur de pente	1611,13	2275,98	2012,58	2156,26	2407,5	2287,85	2221,96

Cette figure IV.12.b représente les droites de Tafel associées aux deux réactions étudiées. Il paraît que pour la réaction d'oxydation, l'électrode Ni-13 affiche une pente plus grande que celles calculées pour la plus part des autres électrodes. Une pente plus grande indique une cinétique de réaction plus rapide.

IV.6. Etude de la stabilité de l'électrode par chronoampérométrie

La chronoampérométrie à potentiel constant a été utilisée afin de vérifier la stabilité de l'électrode qui a montré les meilleurs performances pour les deux réactions REH et REO, à

savoir la Ni-13. Cette technique offre une fenêtre de temps de manipulation beaucoup plus grande que la voltammétrie cyclique, et permettrait d'observer l'oxydation et la réduction de molécules diffusant très lentement.

Le test a été conduit durant 270 minutes au même potentiel +800 mV pour l'évolution de l'oxygène et -1300 mV pour l'évolution de l'hydrogène, pour l'électrode Ni-13.

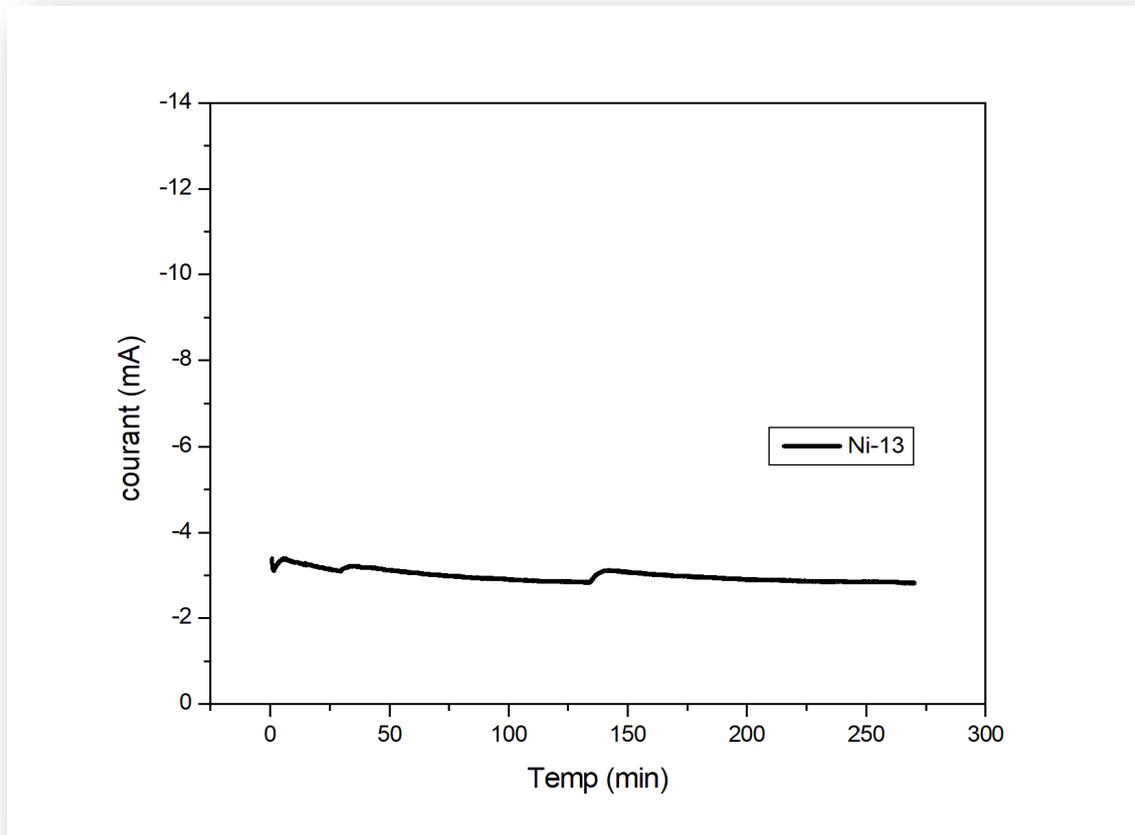


Figure IV.13: Performances de la REH à long terme sur l'électrocatalyseur Ni-13.

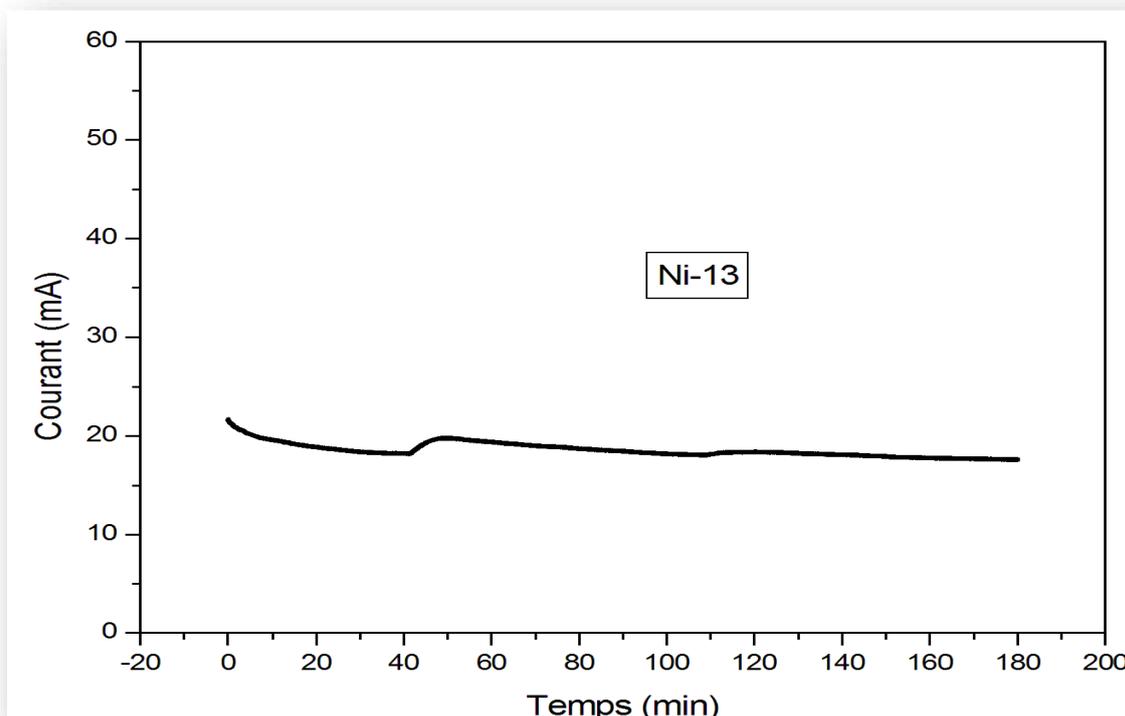


Figure IV.14: Performances de la REO à long terme sur l'électrocatalyseur Ni-13.

On remarque que dans les deux cas, la stabilité de l'électrode est confirmée par une faible variation du courant sur la durée recherchée.

IV.7. Conclusion

Les catalyseurs électrochimiques Ni/Gr ont été préparés par une méthode d'électrodéposition à partir d'un sel précurseur de nickel. La performance générale pour l'électrolyse de l'eau a été testée sur différentes électrodes élaborées et comparée aux électrodes commerciales. Les résultats montrent que l'électrode la bellée Ni-13 nécessite un potentiel inférieur aux autres électrodes pour la REH et la REO 10 mA/cm^2 . De plus, cette électrode a montré une stabilité acceptable pendant plusieurs heures. Des investigations supplémentaires devront être conduites pour éclaircir le mécanisme des deux réactions impliquées dans l'électrolyse de l'eau.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, des électrodes élaborées par électrodéposition de nickel à partir du chlorure de nickel sur du graphite ont été testées pour la réaction d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

Les électrodes ont été préparées en utilisant une méthode assez simple et qui ne nécessite pas de matériaux onéreux. Parmi les différentes électrodes, l'électrode Ni-13 qui correspond au dépôt de nickel au cours de 13 cycles de balayage de potentiel par voltampérométrie cyclique, a montré la meilleure performance. Effectivement, la réaction d'évolution de l'hydrogène a été observée à une surtension très basse équivalent à -1300 mV, ce qui correspond à la pente de Tafel la plus petite -650 mV dec^{-1} . De même que pour la réaction d'évolution de l'oxygène, la même électrode a donné une surtension de 800 mV correspondant à la plus petite valeur de Tafel $2407,5 \text{ mV dec}^{-1}$.

La comparaison de l'électrode élaborée avec les électrodes commerciales a révélé une très bonne performance de cette dernière. En effet, les surtensions enregistrées révèlent que l'électrode Ni-13 est la plus efficace pour la production d'hydrogène et pour la production de l'oxygène. De plus, l'électrode Ni-13 a montré une très bonne stabilité au cours du temps.

Les résultats obtenus sont très encourageants et font la promotion de cette électrode pour une application industrielle.

Résumé

Le développement d'électrodes efficaces pour l'électrolyse de l'eau à base d'électrocatalyseurs non nobles, présentant une stabilité opérationnelle élevée et de faibles surtensions, constitue l'un des défis les plus critiques dans les réactions de l'électrolyse de l'eau disponibles dans le commerce. Dans cette étude, nous rapportons la simple préparation d'électrocatalyseurs à double fonction pour l'électrolyse de l'eau. L'étude s'est focalisée sur l'investigation de l'influence du nombre de cycles appliqué pour l'électrodéposition du nickel sur du graphite commercial et de coût très bas. Il s'est avéré que la réaction d'évolution de l'hydrogène ainsi que la réaction d'évolution de l'oxygène en milieu alcalin sont plus efficaces sur l'électrode obtenue via l'utilisation de 13 cycles de dépôt pour une densité de courant de -10 mA cm^2 . En effet, pour la réaction de réduction de l'eau, une surtension égale à -1300 mV a été enregistrée sur cette dernière électrode ce qui a été inférieur en valeur absolue à celle des autres électrodes élaborées. Pour la réaction d'oxydation de l'eau, la surtension est de 800 mV également inférieure à celles obtenue sur les autres électrodes. De plus, l'électrode élaborée a montré une efficacité nettement supérieure à celle des électrodes commerciales de platine, nickel et graphite. Il paraît que la structure du dépôt obtenue a amélioré de manière significative l'effet catalytique du nickel métal. De plus, le test de chronopotentiométrie a montré que l'électrode affiche une stabilité acceptable sur 180 min. Le présent travail souligne l'importance de la méthode de préparation d'un électrocatalyseur à base de métaux de transition pour améliorer l'électrolyse de l'eau.

Abstract

The development of efficient electrodes for water electrolysis based on non-noble electrocatalysts with high operational stability and low overpotentials is one of the most critical challenges in commercially available water electrolysis reactions. In this study, we report the simple preparation of dual-function electrocatalysts for water electrolysis. The study focused on investigating the influence of the number of cycles applied for nickel electrodeposition on low-cost commercial graphite. It was found that the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution reaction in alkaline medium are more efficient on the electrode obtained using 13 deposition cycles for a current density of -10 mA cm^2 . Indeed, for the water reduction reaction, an overpotential equal to -1300 mV was recorded on this last electrode, which was lower in absolute value than that of the other electrodes prepared.

For the water oxidation reaction, the overpotential is 800 mV , also lower than that obtained on the other electrodes. In addition, the prepared electrode showed significantly higher efficiency than commercial platinum, nickel and graphite electrodes.

It appears that the structure of the obtained deposit has significantly improved the catalytic effect of metallic nickel. In addition, the chronopotentiometry test showed that the electrode exhibits acceptable stability over 180 min . This work highlights the importance of the preparation method of a transition metal-based electrocatalyst for improving water electrolysis.

ملخص

إن تطوير الأقطاب الكهروكيميائية الفعالة لتحليل الكهربي للمياه باستخدام المحفزات الكهروكيميائية غير النبيلة، والتي توفر استقرارًا تشغيليًا مرتفعًا وضعفًا في الارتفاع، يشكل تحديًا للانتقادات الإضافية في تفاعلات التحليل الكهربي للمياه المتوفرة في التجارة. في هذه الدراسة، نتناول الإعداد البسيط للمحفزات الكهروكيميائية ذات الوظيفة المزدوجة لتحليل المياه ككهربائيًا. تركز الدراسة على دراسة تأثير عدد من الدورات المطبقة على كهربية النيكل على الجرافيت التجاري والتكلفة العالية. يُعتقد أن تفاعل تطور الهيدروجين بالإضافة إلى أن تفاعل تطور الأكسجين في وسط قلوي له فعالية أكبر على القطب الذي يتم الحصول عليه من خلال استخدام 13 دورة إيداع لكثافة الماء كورانت دي -10 مللي أمبير سم². في الواقع، من أجل رد فعل تقليل المياه، تم تسجيل قوة إمداد تصل إلى -1300 مللي فولت على هذا القطب الكهربي الأخير الذي كانت أقل قيمة تمامًا من الأقطاب الكهروكيميائية الأخرى المجهدة. بالنسبة لتفاعل أكسدة الماء، يكون الضغط بمقدار 800 مللي فولت أقل أيضًا من الخلايا التي يتم الحصول عليها على الأقطاب الكهروكيميائية الأخرى. بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير القطب الكهربي بكفاءة أعلى من أقطاب البلاتين والنيكل والجرافيت التجارية. من أجل أن يحصل هيكل المستودع على تحسين كبير في التأثير التحفيزي لمعدن النيكل. علاوة على ذلك، فإن اختبار قياس الجهد الزمني يظهر أن القطب يظهر استقرارًا مقبولًا لمدة 180 دقيقة. يسلط العمل الحالي الضوء على أهمية طريقة تحضير محفز كهربي يعتمد على معادن انتقالية لتحسين التحليل الكهربي للمياه.

Références bibliographiques

- [Bain, 1999;2004]** A. Colorless, nonradiant, blameless: A Hindenburg disaster study. Gasbag Journal, Aerostation, 39, (1999) 9-15. The Freedom Element: Living with Hydrogen. Blue Note Publications (2004).
- [Bard, 2001]** A.J. Bard, L.R. Faulkner, «Electrochemical methods: Fundamentals and Applications», 2nd Ed, Ed. John Wiley & Sons, (2001).
- [Boudries, 2010]** R.Boudries, R.dizène, A. Khellaf and M. Belhamel, «HYDROGEN AS AN ENERGY CARRIER », Editor: Aiden M.Harris, © 2010 Nova Science Publishers, Inc.
- [Bouziane, 2011]** Kh .Bouziane, «étude d'une installation photovoltaïque production d'hydrogène par électrolyse de l'eau» Thèse de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, mai 2011.
- [Bougada , 2023]** Bougada Islam ;S.Letrache ;Y.Dib ,A.Derradji ;Y.Bouffelgha ;B.Bakiri ,Mémoire de MASTER Etude de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline , Universitaire Abdelhafid Boussouf – Mila ;2023.
- [Bruno, 2013]** Bruno, S. Jean, Y. (2013). L'HYDROGÈNE : VECTEUR DE LA TRANSITION ÉNERGETIQUE ?, Rapport de recherche.
- [Bulletin, 2006]** ALPHEA HYDROGÈNE – Veille thématique n°2 – Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications : Production d'hydrogène – avril 2006 - Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.) : www.alphea.com
- [Dagdougi, 2011]** H.Dagdougi, thèse de Doctorat : Decision support systems for sustainable renewable energy systems and hydrogen logistics: modelling, control and risk analysis, MINES ParisTech-France, 15 Décembre 2011.
- [Debiais, 2020]** L. Debiais, P. Malbrunot « memento de l'hydrogène fiche 1 », 2020.
- [Dewar, 1899]** Dewar, J. Sur la solidification de l'hydrogène. Ann. Chim. Phys, 18(7), (1899)145-149.
- [Freund, 2012]** E. Freund et P. Lucchese, L'hydrogène, carburant de l'après pétrole?, 2012.
- [Gong, 2013]** M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, T. Liang, J. Xu, J. Yang, J. Am. Chem. Soc., 135(23), 2013, 8452-8455.

- [**Germain, 2008**] Germain gondor . Thèse ;Pour le stockage de l'hydrogène: analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métallique set optimisation durement plissage d'un réservoir ; 2008.
- [**Hajjaji, 2011**] Noureddine Hajjaji. Thèse, Analyse de cycle de vie exégétique de systèmes de production d'hydrogène; 2011.
- [**Harzalah, 2006**] Harzalah W, Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques, thèse deMagister en physique appliquée, université de Mohamed KHIDER de Biskra (2006).
- [**His, 2003**] S. His. IFP, L'Hydrogène vecteur énergétique du futur ? Décembre 2003.
- [**Khadraoui, 2018**] A. Khadraoui, Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique TiFe, 6/2018.
- [**Kreps, 2020**] B.H. Kreps, Am. J. Econ. Sociol. 79 (2020) 695–717.
- [**Liang, 2011**] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Nat. Mater., 10, 2011, 780-786.
- [**McKone, 2014**] McKone, J. R., Lewis, N.S., Gray, H. B., & Crabtree, R. H. (2014). Hydrogen generation from water splitting : electrochemical energy conversion with photocatalysis or photoelectrochemistry. Inorganic chemistry, 53(20), 9509-9520.
- [**M'Raoui, 2020**] S. M'Raoui, 'Méthodes de Production d'Hydrogène', C.D.E.R, Bouzaréh, Alger, 2020.
- [**Muradov, 1995**] N. Muradov, 'Thermocatalitic CO2 Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels', Final Cooperative Agreement Report N°DE-FC39-99GO10456, 1995.
- [**Pierre ,2005**] Pierre, H. Bernard, B. Franco, R. Willi, W. Jean-Marc, Z. (2005). L'HYDROGÈNE, FUTUR VECTEUR ÉNERGÉTIQUE ?.Rapport de recherche. Université, Genève.
- [**Raimbault, 1997**] Raimbault C., L'hydrogène industriel : synthèse, purification, L'Act. Chim., mai 1997.
- [**ROZAIN, 2013**] C. ROZAIN, THÈSE DE DOCTORAT,UNIVERSITE PARIS-SUD XI École Doctorale Chimie de Paris Sud, 27/09/2013.
- [**Slifka, 2018**] Slifka, A. J., Drexler, E. S., Amaro, R. L., Hayden, L. E., Stalheim, D. G., Lauria, D. S.,and Hrabe, N. W. (2018). Fatigue measurement of pipeline steels for the application of transporting gaseous hydrogen1. Journal of Pressure Vessel Technology, 140(1) : 011407.

- [**Soria, 2006**] Soria A. Szabo L. Russ P. Suwala W. Hidalgo I. World energy technology outlook2050. European Commission, Joint Research Centre, (2006) 21.
- [**Stan, 2008**] Stan,C.I.P phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène Doctorat dissertation ,université Sciences et Technologie-Bordeaux 2008.
- [**Systemtechnik, 2003**] L.B.Systemtechnik. Well-to-Wheel Analysis of Energy Use and Greenhouse Gas Emissions of Advanced Fuel/Vehicle Systems - A European Study. Juillet 2003.
- [**tasaltin , 2008**] Mustafa tasaltin . Economic and Environmental Supply of Hydrogen Fuels in Comparison with Conventional Fuels ; march2008.
- [**Tang , 2015**] C. Tang, N. Cheng, Z. Pu, W. Xing, X. Sun, Angew. Chem. Int. Ed., 54, 2015, 9351-9355.
- [**Tayeh, 2014**] Tayeh, T. (2014). Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène. Thèse de Doctorat physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux, Français.
- [**Turner, 2004**] Turner, J. A. (2004). Sustainable hydrogen production. Science, 305(5686), 972-974.
- [**Velázquez-Palenzuela, 2010**] A. Velázquez-Palenzuela, J.A. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, Electrochimica Acta, 55(15), 2010, 4805- 4813.
- [**Yamashita, 2003**] K. Yamashita, L.Barreto. IIASA, Integrated Energy Systems for the 21th Century : Coal Gasification for Co-producing Hydrogen. Electricity and Liquid Fuels. Septembre 2003.
- [**Zelenay, 2012**] P. Zelenay, T. Iwasita. « Electrocatalysis of the Oxygen Evolution Reaction and its Role in Electrochemical Energy Storage and Conversion. » In Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5, pp. 247-276. Elsevier, 2019.
- [**Zhang, 2016**] Zhang, J., Zhao, Z., Xia, Z., Dai, L., (2016). A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. Nature Nanotechnology, 10(5), 444-452.