

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

2^{ème} Année Master

ELECTRODEPOSITION DU NICKEL SUR GRAPHITE :
ETUDE DES DEPÔTS ET APPLICATION

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des Matériaux

Présenté par :

GUERFA Randa

DJELAIBIA Meriem

Sous la direction de :

Dr. NACEF Mouna

Juillet 2019

Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu tout Puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail. Egalement nous remercions infiniment nos parents, qui nous ont encouragés et aidés à arriver à ce stade avancé de notre formation.

Ce travail a été réalisé, essentiellement, au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université 8 Mai 1945 Guelma.

*Tout d'abord, ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr Mouna NACEF**, Docteur à l'université de Guelma, aussi nous aimerions bien la remercier pour toutes ses remarques et ses encouragements.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à **Monsieur (madame) le président(e)** du jury ainsi que tous les membres qui prendront le temps et le soin de l'évaluation de ce travail.*

*Un grand merci au professeur **Maxime PONTIÉ** et **Mr Romain Mallet** de l'université d'Angers, France pour la caractérisation **MEB** et **EDX** des échantillons élaborés.*

*Nous tenons à remercier les membres du laboratoire **L.A.I.G.M.** et surtout l'équipe d'électrochimie et corrosion pour les moyens mis à notre disposition pendant la période de notre stage.*

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

*A l'aide d'Allah, le tout puissant, j'ai pu
réaliser ce travail que je dédie :*

A mes chers parents

GUERFA.M et REHAHLIA. M

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements tout au long de ma vie.*

A Mes frères : Waheb, Cherif et Khalil

A mes sœurs : Warda, Sameh, Karima et Nadia

A toutes la famille

A mon binôme dans ce travail Meriem

et tous les amies du département des Sciences de la Matière :

Roqiya et Bochra

*A toute la promotion de Master 2 de Génie des Procédés
des matériaux*

A tous ceux qui aiment la chimie.

GUERFA. R

Dédicace

*A l'aide d'Allah, le tout puissant, j'ai pu
réaliser ce travail que je dédie :*

A mes chers parents

TLIDJEN et DJELAIBIA FELLA

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements tout au long de ma vie.*

A Mon mari Ramzi

A Mon frère : Abd elbasset

A mes sœurs : Yosra, Hawa et Kawther

A mon neveu : Abdannour

A toute la famille

A mon binôme dans ce travail Randa

A mes amies Khadidja, Kalthoum, Hassiba et Assia

*A toute la promotion de Master 2 de Génies des Procédés
des matériaux*

A tous ceux qui aiment la chimie.

DJELAIBIA .M

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	III
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	4
LE NICKEL, GENERALITES ET TECHNIQUES D'ELECTRODEPOSITION	4
I.1. Généralités sur le nickel	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Bref historique sur le nickel	5
I.1.3. Propriétés chimiques, électrochimiques et physiques du nickel	5
I.1.4. Le nickel dans la croûte terrestre.....	6
I.1.5. Domaines d'application du nickel.....	6
I.1.6. Alliages à base de nickel.....	8
I.1.7. Toxicité du nickel.....	8
I.1.8. Diagramme de potentiel-pH ou (diagramme de Pourbaix) de nickel.....	8
I.1.9. Bains électrolytique du nickel.....	9
I.2. Technique d'électrodéposition.....	12
I.2.1. Principe d'électrolyse	12
I.3. CONCLUSION	13
CHAPITRE II.....	14
LES PILES A COMBUSTIBLE A ALCOOL DIRECT.....	14
II.1. Piles à combustibles	15
II.1.1. Introduction.....	15
II.1.2. Description de la pile à combustible	15
II.1.3. Historique.....	15
II.1.4. Différents types de piles à combustible.....	16
II.1.5. Principe de la pile à hydrogène.....	17
II.1.6. Piles à combustible à alcool direct (DAFC)	18
II.1.7. Les principaux alcools utilisés dans les DAFCs	18
II.1.8. Comparaison entre les quatre combustibles.....	19
II.1.9. Conclusion	21
CHAPITRE III	22
MATERIELS ET METHODES.....	22
III.1. Montage expérimental.....	23
III.1.1. Produits chimiques.....	23
III.1.2. Bains électrolytiques	23
III.1.3. Cellule électrochimique.....	24
III.2. Mesure électrochimique	26
III.3. Electrodéposition du nickel.....	26
III.4. Caractérisation des électrodes par MEB et EDX.....	28
III.4.1. Principe de fonctionnement du MEB.....	28
III.4.2. Principe de fonctionnement de l'EDX	28
III.5. Activation des électrodes élaborées.....	28
III.6. Etude de l'électrolyte support.....	29
III.6.1. Etude de la concentration	29
III.6.2. Etude de l'effet de la vitesse de balayage.....	29
III.7. Electroxydation des alcools.....	30

III.7.1. Effet du type de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol.....	30
III.7.2. Effet de la concentration de l'électrolyte	30
III.7.3. Effet de la concentration de l'alcool	30
III.7.4. Effet de la température	30
III.8. Conclusion.....	31
CHAPITRE IV.....	32
CARACTERISATION DES DEPÔTS ELABORES	32
IV.1. Introduction.....	33
IV.2. Elaboration des dépôts.....	33
IV.2. 1. Description des dépôts élaborés	33
IV.2. 2. Influence de la vitesse de balayage sur le dépôt.....	34
IV.2. 3. Caractérisation des dépôts réalisés par MEB et EDX.....	35
IV.3. Activation.....	37
IV.4. Calcul de K_s , αn , E^0 et Γ	38
IV.4.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard E^0	39
IV.4.2. Calcul de K_s et αn	41
IV.4.3. Calcul du taux de couverture en fonction des conditions de dépôt	44
IV.5. Discussion	47
IV.6. Conclusion	47
CHAPITRE V.....	49
APPLICATION DES ELECTRODES ELABOREES.....	49
V.1. Introduction	49
V.2. Etude de l'électrooxydation de plusieurs alcools sur les différents dépôts.....	49
V.2.1. Choix de la concentration de l'électrolyte support	49
V.2.2. Etude de l'électrooxydation du glycérol sur les différents dépôts.....	51
V.3. Etude comparative de l'électrooxydation des alcools sur Ni/EG.....	54
V.3.1. Influence de la concentration de NaOH sur l'électrooxydation des alcools	54
V.3.2. Influence de la concentration de l'alcool	55
V.4. L'électrooxydation des alcools.....	56
V.4.1. Influence de la température sur l'électrooxydation des alcools.....	58
V.5. Discussion des résultats.....	59
V.6. Conclusion.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	61
Références.....	65

Liste des figures

Figure I.1 :Diagramme potentiel-pH du nickel.	9
Figure I. 2 : Schéma de montage d'électrodéposition.	12
Figure II.1 :Schéma de principe d'une pile à électrolyte polymère solide (type PEMFC)	18
Figure III.1 : L'électrode de reference Ag/AgCl utilisé pour la partie expérimentale.	24
Figure III.2 : Schéma de l'électrode auxiliaire élaborée au laboratoire.	25
Figure III.3 :Schéma du dispositif expérimental.	25
Figure III.4 :Photo du potentiostat utilisé dans les manipulations expérimentales.	26
Figure III.5 :Montage expérimentale utilisé pour l'électrodéposition de nickel.	27
Figure III.6 :Montage expérimentale utilisé pour l'activation des dépôts	29
Figure IV.1 :Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite.	33
Figure IV.2 :Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite.avec différentes bornes de dépôt.	34
Figure IV.3 :Voltampérogramme cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite à différentes vitesses de balayage (10, 100 mVs ⁻¹). Encart : Voltamogramme cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite à une vitesse de balayage 5 mVs ⁻¹ .	35
Figure IV.4 :Images MEB des électrodes élaborées à différents pH.	36
Figure IV.5 :Analyse dispersive en énergie à rayons X.	36
Figure IV.6 :Voltamogrammes cycliques des dépôts élaborés sur des mines de crayons dans 0,1 M NaOH. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹ , température 25 °C. Encart : Zoom dans la région de potentiel de 0,47 à 0,54 V.	38
Figure IV.7 :Variation de la vitesse de balayage de l'électrode E (50 ; 2 ; 4,5) dans la solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.	39
Figure IV.8 :Variation du potentiel du pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.	40
Figure IV.9 :Potentiel de pic anodique et cathodique en fonction de log(v) de vitesse de balayage (5-200 ms ⁻¹).	42
Figure IV.10 :Potentiel de pic anodique et cathodique en fonction de log(v) de vitesse de balayage (40-100 mVs ⁻¹).	43
Figure IV.11 :Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage v .	45
Figure IV.12 :Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage v .	46
Figure V.1 :Voltamogrammes cycliques Ni/EG dans NaOH à différents concentrations.	49
Figure V.2 :Le potentiel de pic et le courant de pic anodique en fonction de la concentration de NaOH.	50
Figure V.3 :Voltamogrammes cycliques de mine de crayon en graphite non modifiée (noir) dans NaOH 1 M, Ni/EG (rouge) dans NaOH 1 M et Ni/EG dans NaOH 1 M + Glycérol 0.1 M (bleu).	51

Figure V.4 : Voltamogrammes cycliques des électrodes Ni/EG élaborées avec différentes vitesses de dépôt dans NaOH (1M) + Glycérol (0,1M).	52
Figure V.5 : Voltamogrammes cycliques des électrodes Ni/EG élaborées avec différents nombre de cycles de dépôt dans NaOH (1 M) + Glycérol (0,1 M).	53
Figure V.6 : Voltamogrammes cycliques de Ni/EG dans NaOH 1 M (pH= 6,92)+ Glycérol 0,1M (noir) ;Ni/EG dans NaOH 1 M (pH=4,5) + Glycérol 0,1 M (rouge) et Ni/EG dans NaOH 1M (pH=3,8)+ Glycérol 0,1 M (vert).	54
Figure V.7 : Voltamogrammes cycliques de l'effet de la variation de la concentration des alcools sur l'électrooxydation de: glycérol, méthanol et éthanol.	55
Figure V.8 : Voltamogrammes cycliques de l'effet de la variation de la concentration des alcools : méthanol : A), éthanol : B) et glycérol : C) sur leur électrooxydation.	56
Figure V.9 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés dans une solution de NaOH 1 M.	57
Figure V.10 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés, à la température de 25 °C.	58
Figure V.11 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés à la température de 35 °C.	58
Figure V.12 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisées à la température de 45°C.	59

Liste des tableaux

Tableau I.1 :Propriétés physiques de nickel [Djaghout, 2016].	06
Tableau I.2 : Composition du bain de watts.	10
Tableau I.3 :Différents bains de nickelage électrolytique.	10
Tableau I.4 :Composition et paramètres opératoires des principaux bains de nickelage[Djaghout, 2016].	11
Tableau II.1 :Comparaison des différents types de piles à combustible[Chelaghmia, 2013].	16
Tableau II.2 : Valeurs limites d'exposition des différents alcools.	21
Tableau III.1 :Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.	23
Tableau III.2 :Compositions des bains d'électrodéposition.	24
Tableau III.3 :Légende des électrodes élaborées en fonction des conditions de dépôt de nickel.	27
Tableau IV.1 :Pourcentage massique et atomique en Ni pour les électrodes élaborées à différents pH.	37
Tableau IV.2 :Potentiels thermodynamiques standard des électrodes élaborées.	41
Tableau IV.3 :Valeurs des variables $E^{\theta}an$, et $K_s(1-\alpha)n$ des électrodes élaborées.	44
Tableau IV.4 :Calcul de taux de couvrage des différentes électrodes élaborées.	47

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

Le nickel est connu de l'Homme depuis des millénaires. Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaies au début de notre ère.

Le nickel peut s'allier en principe avec tous les métaux, sauf avec le plomb, l'argent, le thorium et les métaux alcalins

En dehors de son rôle d'élément d'alliage et de partie d'accumulateurs, le nickel est également utilisé comme catalyseur d'hydrogénation mais également dans plusieurs réactions chimiques et électrochimiques.

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc.

L'électrodéposition consiste à déposer une couche métallique sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les ions de métal à déposer.

L'électrodéposition a plusieurs avantages ; simplicité de mise en œuvre, peu coûteuse, gamme de températures étendue et possibilité de géométries complexes. Les revêtements issus de l'électrodéposition sont destinés souvent à conférer des nouvelles propriétés au substrat.

L'électrodéposition permet d'élaborer des catalyseurs pour l'électrooxydation des combustibles pour application pile à combustible.

Afin de préparer le catalyseur le plus adéquat, il est nécessaire d'optimiser les conditions de dépôt et les caractériser par différentes méthodes, en l'occurrence, par microscopie électronique ou par les méthodes électrochimiques.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre abordera des généralités sur le nickel et les techniques d'électrodéposition.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différents types de piles à combustible. Nous détaillerons les piles à combustible à alcools direct qui représente l'application essentielle de notre travail

Dans le troisième chapitre nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés pour la préparation des dépôts électrolytiques ainsi que les principes de fonctionnement du MEB et EDX.

Introduction générale

Dans le quatrième chapitre, nous nous focaliserons sur la caractérisation électrochimique et l'interprétation par MEB et EDX des électrodes élaborées.

Dans le cinquième chapitre, nous étudierons l'électrooxydation des alcools sur les dépôts élaborés. L'influence de la vitesse de balayage au cours de préparation du dépôt, le nombre de cycles et le pH de la solution de dépôt sera étudiée en détails.

Finalement, une conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

LE NICKEL, GENERALITES ET TECHNIQUES D'ELECTRODEPOSITION

I.1. Généralités sur le nickel

I.1.1. Définition

Le nickel est un métal très ancien puisque l'homme l'a utilisé, pour fabriquer des armes du fer météorique contenant de 3 à 25 % de nickel depuis longtemps, Le nickel est également très jeune puisqu'il n'est entré dans l'industrie qu'au XIX^e siècle, bien après sa découverte par le chimiste Axel Cronstedt dans des minerais complexes de Suède vers 1750 [Eramet, 1996].

I.1.2. Bref historique sur le nickel

Le nickel a longtemps été confondu avec l'oxyde de cuivre. Ce n'est qu'au XIX^e siècle qu'il a été extrait industriellement, d'abord en Norvège, puis en Nouvelle-Calédonie à la suite de la découverte par le français Jules Garnier d'importants gisements de garniérite). (La garniérite est un minerai de nickel composé de différents silicates hydratés de Ni) [Zpag].

À la fin de XIX^e siècle, la découverte des gisements de la région de Sudbury au Canada a permis à ce pays de devenir le premier producteur occidental de nickel.

Au début du XX^e siècle, les chercheurs de plusieurs pays ont découvert les aciers inoxydables et les aciers réfractaires, leur production a pris depuis lors une extension considérable. L'acier inoxydable connu sous le nom austénitique (contient 8 à 10% de nickel), grâce à sa teneur en nickel, cet acier est le seul qui puisse donner toute garantie de résistance à la corrosion [Djaghout, 2016].

I.1.3. Propriétés chimiques, électrochimiques et physiques du nickel

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+2). Il peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2), le nickel donne de manière générale des composés verts de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le nickel, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer, cependant on peut constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ est égal à -0,25 V/ENH. Mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction, et de la forte surtension de dégagement d'hydrogène, il ne se corrode pratiquement pas dans une très large gamme de pH (milieu alcalins, neutre ou même légèrement acide). Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont en l'absence d'oxydant une action très limitée sur le nickel.

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C et à l'ammoniaque jusqu'à 400 °C. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant. L'hydroxyde nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présente un produit de solubilité à 20 °C d'environ 10^{-16} , il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$. Les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau I.1 [Djaghout, 2016].

Tableau I.1: Propriétés physiques de nickel [Djaghout, 2016].

Symbole	Ni
Isotope stable	^{58}Ni :68,3 %, ^{60}Ni :26,1 %, ^{62}Ni : 3,6 %, ^{64}Ni :0,9 %
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôt électrolytique variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1455 °C
Coefficient de dilatation	$23,6 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ à 20°C
Conductivité thermique	74 à 95 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ cm (dépôt électrolytique variant de 6,8 à 11,5)
Cristallisation	Cubique à faces centrées (a = 0,3524 nm)

I.1.4. Le nickel dans la croûte terrestre

Le nickel, n'est pas très présent dans la croûte terrestre. Il occupe le 24^e rang par ordre décroissant d'importance avec une teneur massique moyenne qui se situe entre 0,008 et 0,02 %. Ceci étant, la teneur en nickel est au moins dix fois plus élevée dans les roches ultrabasiques avec un niveau relativement constant de 0,15 à 0,2 %.

I.1.5. Domaines d'application du nickel

Le nickel est l'un des principaux métaux de base de notre époque. C'est, en particulier, un métal d'addition utilisé dans de très nombreux alliages, les aciers inoxydables étant les plus connus. Ses usages sont très variés, ils sont cités dans ce qui suit :

I.1.5.1. Élément d'addition dans les alliages

Le nickel améliore les propriétés de nombreux alliages ferreux ou non ferreux, telle que la tenue à la corrosion, et les caractéristiques mécaniques. Le Ni permet d'élaborer certains alliages

particuliers, tels que : les alliages magnétiques, les alliages à très faible dilatation et alliages à mémoire de forme.

I.1.5.2. Fabrication des pièces de monnaie

Le nickel est souvent utilisé pour les pièces de monnaie et les médailles, sous forme de nickel pur ou d'alliages nickel-cuivre.

I.1.5.3. Traitements de surface

I.1.5.3.1 Nickelage par galvanoplastie

Le nickel déposé par électrolyse sur un métal plus altérable contribue à le protéger contre la corrosion. Il peut également être utilisé pour conférer aux pièces nickelées un aspect décoratif ou une conductivité électrique.

I.1.5.3.2. Nickelage chimique

Le procédé de nickelage chimique sans électrolyse (en bain d'hypophosphite de sodium par exemple) permet d'obtenir des revêtements de nickel uniformes, d'épaisseur importante et de grande dureté, pour la protection contre la corrosion des cavités. Le dépôt électrolytique ne convient pas toujours dans ce cas.

I.1.5.4. Utilisation en métallurgie des poudres

Les poudres de nickel, seules ou en mélange avec d'autres poudres métalliques, permettent d'obtenir par frittage à chaud ou par laminage à froid, des pièces mécaniques frittées et des produits laminés (électrodes poreuses pour piles à combustibles, filtres à grosseur de pores calibrée).

I.1.5.5. Catalyseurs

Le nickel, obtenu à l'état divisé après réduction à basse température de son oxyde NiO, est doté de propriétés catalytiques. Il permet notamment de catalyser les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration des produits pétroliers.

I.1.5.6. Autres applications

Le nickel peut être utilisé dans les batteries rechargeables nickel-cadmium mais aussi dans les opérations de coloration du verre et d'émaillage, par utilisation d'oxydes chimiques [Eramet, 1996].

I.1.6. Alliages à base de nickel

Le nickel peut s'allier en principe avec tous les métaux, sauf avec le plomb, l'argent, le thorium et les métaux alcalins. Les alliages de Ni les plus courants sont avec les métaux suivants : Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Al, etc. et les non-métaux comme le Si [Wikipedia 4].

En bijouterie, on associe le nickel à l'or afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique ainsi que des couleurs originales. L'or et le nickel donnent de l'or blanc. Les "bronzes au nickel" se retrouvent dans les profilés pour architecture ou élément de décoration et dans les couverts des services de table, en petite bijouterie avec les alliages alpaca, mais aussi dans les instruments de dessin industriels comme les compas et les mécanismes d'horlogerie [Eramet, 1996].

I.1.7. Toxicité du nickel

En très faible quantité et sous des formes assimilables par l'organisme, le nickel est considéré comme un oligo-élément pour l'homme et pour les animaux. Il est également indispensable à la croissance des plantes. Le nickel métal n'est pas toxique mais un contact prolongé avec la peau et les muqueuses peut provoquer des démangeaisons, des prurits et parfois des allergies. L'ingestion de sels solubles dilués dans l'eau provoque des nausées, vomissements, et diarrhées.

Certains composés de nickel sont des corps dangereux ou très toxiques, par exemple le nickel tétra-carbonyle est un cancérigène reconnu, présent dans les vapeurs ou fumées. Même la poussière de nickel ou les diverses poudres de nickel finement divisés, utilisés en catalyse, sont également reconnus cancérigènes. Le centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon.

Les sols contaminés massivement par le nickel deviennent stériles et la végétation rare, mises à part quelques rares espèces végétales à grande résistance (l'Alyssum murale).

Le corps humain contiendrait moins de 500 microgrammes de nickel. Cet oligo-élément semble très sélectif, il joue un rôle au niveau pulmonaire mais sa présence excessive est nocive.

I.1.8. Diagramme de potentiel-pH ou (diagramme de Pourbaix) de nickel**I.1.8.1. Principe d'un diagramme potentiel-pH**

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments

permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents produits [Pourbaix].

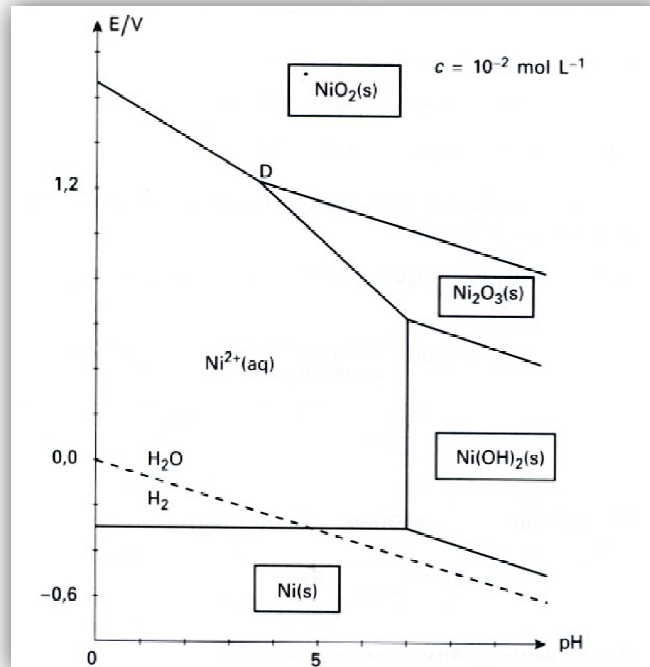


Figure I.1 :Diagramme potentiel-pH du nickel[Pourbaix].

I.1.9. Bains électrolytique du nickel

I.1.9.1.Définition

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 et les caractéristiques désirées [Harzalah, 2006].

Les procédés électrolytiques modernes utilisent, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Cette spécificité est fonction des métaux à électrodéposer et des caractéristiques que l'on veut conférer au dépôt. La formulation de ces bains constitue un intérêt constant tant de la part des industriels et des chercheurs. La relation entre la nature du dépôt et la composition du bain est très difficile à établir, ce domaine constitue ainsi un champ d'étude important [Djaghout, 2016].

I.1.9.2. Bains de Watts

La plupart des solutions électrolytiques commerciales utilisées pour le nickelage sont basées sur le bain de Watts (nom de celui qui la découvre en 1916). Son invention a permis d'augmenter la densité du courant admissible à 5 A/dm^2 , de plus il représente de nombreux avantages : (il est moins agressif, facilement disponible, moins coûteux et les dépôts de ce bain présente une tension interne minimale) [Djaghout, 2010].

Tableau I.2 : Composition du bain de watts.

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g.mol^{-1})
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$M= 262,85 \text{ g.mol}^{-1}$
Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$M= 237,69 \text{ g.mol}^{-1}$
Acide borique	H_3BO_3	$M= 61,83 \text{ g.mol}^{-1}$

I.1.9.3. Les autres bains de nickelage électrolytique

D'autres bains sont utilisés pour l'électrodéposition du nickel, leurs compositions sont récapitulées dans le tableau I.3.

Les bains d'électrodéposition du nickel présentent des différences non seulement dans la composition chimique de ces bains mais également dans les propriétés qu'elles confèrent aux dépôts réalisés.

Dans le tableau I.4, sont regroupés les composition et les paramètres opératoires des principaux bains de nickelage.

Tableau I.3: Différents bains de nickelage électrolytique.

Bain	Constituants principaux
Bain de Watts	Sulfate de nickel-Chlorure de nickel-Acide borique
Bain tout sulfate	Sulfate de nickel-Acide borique-Sulfate de sodium
Bain au sulfamate de nickel	Chlorure de nickel- Sulfamate de nickel-Acide borique-
Bain à fortes teneurs en chlorure	Chlorure de nickel-Acide borique-Acide chlorhydrique
Bain au fluoborate de nickel	Fluoborate de nickel-Acide borique-

Tableau I.4: Composition et paramètres opératoires des principaux bains de nickelage [Djaghout, 2016].

Bain	Constituants				Conditions opératoires	
	Précurseurs de Nickel (g L ⁻¹)	Tampon (g L ⁻¹)	Electrolyte support (g L ⁻¹)	Température (°C)	pH	Densité de courant (A dm ⁻²)
Watts	Sulfate de nickel NiSO ₄ ·6H ₂ O (220 à 350) Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O (35 à 65)	Acide borique H ₃ BO ₃ (35 à 45)	Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 à 65	2 à 5	2 à 10
Sulfamate	Sulfamate de nickel Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O (250 à 450) Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O (5 à 30)	Acide borique H ₃ BO ₃ (30 à 40)	Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O	40 à 60	3,5 à 4,5	5 à 20
Chlorure	Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O (280 à 300)	Acide borique H ₃ BO ₃ (28 à 30)	Chlorure de nickel NiCl ₂ ·6H ₂ O	60 à 65	2 à 2,3	3 à 8
Fluoborate	Fluoborate de nickel Ni(BF ₄) ₂ (200 à 480)	Acide fluoborique HBF ₄ (5 à 40), Acide borique H ₃ BO ₃ (30 à 40)		40 à 80	2 à 3,5	Jusqu'à 30

I.2. Technique d'électrodéposition

L'électrodéposition a été étudiée et employée pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour former des couches décoratives et protectrices [Djaghout, 2016].

I.2.1. Principe d'électrolyse

Dans l'industrie chimique, l'électrolyse est une méthode de séparation d'éléments ou de composés chimique liés utilisant l'électricité.

- ✓ La matière a déposé ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles dans la solution.
- ✓ Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes immergées dans cette solution.
- ✓ La cathode est le siège d'une réduction et l'anode le siège d'une oxydation. On peut dire que l'anode est la borne positive et la cathode la borne négative.
- ✓ Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions de charge opposés [Djaghout, 2010].

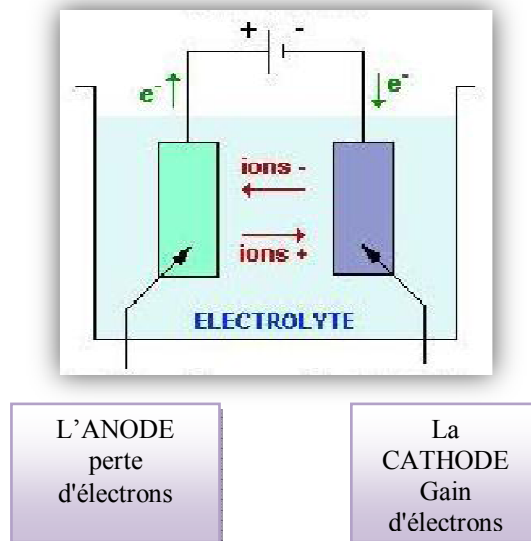


Figure I.2: Schéma de montage d'électrodéposition.

I.3. Conclusion

Le nickel est élément qui a pris une importance de plus en plus grandissante dans la vie. Il est présent dans tout ce qui nous entoure allant de la monnaie aux procédés industriels les plus complexes. Son utilisation dans les dépôts électrolytiques permet de conférer aux pièces recouverte par ce métal des propriétés innombrables. La catalyse chimique et électrochimique représente un volet important de ce domaine

CHAPITRE II

LES PILES A COMBUSTIBLE A ALCOOL DIRECT

II.1. Piles à combustibles

II.1.1. Introduction

Une pile à combustible est un système électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique contenue dans un composé (par réaction d'oxydo-réduction); le combustible en électricité de manière continue. La chaleur et l'eau sont les deux autres produits de la réaction chimique [Chelaghmia, 2013].

Dans la perspective d'utiliser les électrodes élaborées au cours de ce travail dans l'application piles à combustible, ce chapitre présente de manière succincte ce dispositif électrochimique.

II.1.2. Description de la pile à combustible

Le cœur d'une pile à combustible (PAC) est constitué de trois éléments, dont deux électrodes : une anode oxydante (émettrice d'électrons); une cathode réductrice (collectrice d'électrons) séparées par un électrolyte.

L'électrolyte a la propriété de conduire directement d'une électrode à l'autre des molécules ionisées et de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile où leur énergie électromotrice peut être exploitée.

L'alimentation d'une PAC se fait par injection continue de combustible à l'anode, généralement de l'hydrogène et plus récemment un alcool, et à la cathode, généralement le dioxygène contenu dans l'air, par exemple. Une énergie électrique continue est alors disponible aux bornes de la pile [Lamy, 1994].

II.1.3. Historique

La première pile à combustible fut découverte vers le milieu du siècle dernier par Sir William Grove. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine platiné.

Parallèlement, Justi et Winsel, en Allemagne, développèrent des piles alcalines (AFC) de quelques kW, avec des électrodes de nickel de Raney de grandes surfaces actives. Il faut noter cependant que, dès le début des programmes spatiaux, notamment les missions GEMINI, les piles à électrolytes polymères solides avaient été sélectionnées par suite de leur simplicité de construction (assemblage tout solide) et de la fiabilité de leur fonctionnement.

II.1.4. Différents types de piles à combustible

Les piles à combustible se différencient par la nature de leur électrolyte.

- ❖ Pile à combustible à acide phosphorique ("Phosphoric Acid Fuel Cell" ou PAFC) ;
- ❖ Pile à combustible à électrolyte alcalin ("Alkaline Fuel Cell" ou AFC) ;
- ❖ Pile à combustible à carbonate fondu ("Molten Carbonate Fuel Cell" ou MCFC) ;
- ❖ Pile à combustible à oxyde solide ("Solid Oxide Fuel Cell" ou SOFC) ;
- ❖ Pile à combustible à membrane échangeuse de protons ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell" ou PEMFC) [Lamy, 1994].

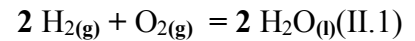
Le tableau ci-dessous rassemble les principales propriétés des piles à combustible

Tableau II.1 : Comparaison des différents types de piles à combustible [Chelaghmia, 2013].

	Electrolyte	Type de charge transférée	Température de fonctionnement en (°C)	Combustible	Oxydant
AFC	Solution KOH	OH^-	<100	H_2	O_2
PEMFC	Membrane à échange de protons	H^+	50-120	H_2	Air
DAFC	Membrane à échange de protons	H^+	50-120	Alcools	Air
PAFC	Acide Phosphorique	H^+	160-220	H_2	Air
MCFC	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	CO_3^{-2}	600-800	H_2	Air
SOFC	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3	O^{2-}	600-1000	H_2 et CO	Air

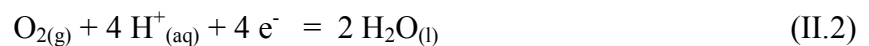
II.1.5. Principe de la pile à hydrogène

La pile à hydrogène est une pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène. Il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée de dihydrogène et de dioxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique suivante :



Pour mettre en œuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes l'anode et la cathode séparées par un électrolyte. Cette réaction est déclenchée en utilisant un catalyseur, en général du platine.

A la cathode, pôle positif de la pile, le comburant mis en jeu est toujours le dioxygène du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, selon la demi-équation électronique :



A l'anode, pôle négatif de la pile, le combustible utilisé est le dihydrogène H_2 du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$, selon la demi-équation électronique :



Le dihydrogène et le dioxygène utilisés peuvent être fabriqués par électrolyse de l'eau. On peut aussi utiliser le dioxygène de l'air.

Lors de l'électrolyse de l'eau, les réactions qui se produisent aux électrodes sont l'inverse de celles de la pile [Eduscol].

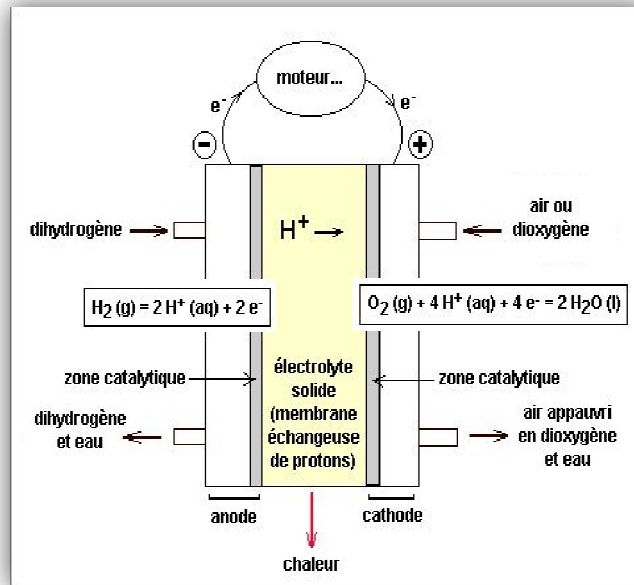


Figure II.1 : Schéma de principe d'une pile à électrolyte polymère solide (type PEMFC) [Eduscol].

II.1.6. Piles à combustible à alcool direct (DAFC)

Dans les piles à combustible à alcool direct, les alcools entrent en contact avec l'anode et y sont oxydés. Les piles à alcools direct ont soulevé beaucoup d'intérêt puisque le stockage de ces combustibles est plus simple que celui de l'hydrogène dû à leur nature liquide et au fait que les infrastructures, déjà présentes, nécessiteraient peu de transformations. Les alcools offrent des propriétés qui les placent de manière compétitive face à l'hydrogène [Chelaghmia, 2013].

II.1.7. Les principaux alcools utilisés dans les DAFCs

II.1.7.1. Méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique) est un composé chimique de formule CH_3OH . C'est le plus simple des alcools. C'est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique. À température ambiante, ce liquide polaire sert d'antigel comme dénaturant de l'alcool éthylique. La température d'ébullition de l'alcool méthylique n'est que de $65\text{ }^\circ\text{C}$. Le méthanol sert aussi à produire le biodiesel par réaction de trans-estérification [Wikipedia 3].

II.1.7.2. Ethanol

L'éthanol est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée. L'éthanol est utilisé par l'industrie agroalimentaire, la parfumerie et la pharmacie galénique (comme solvant) ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol). Il est en outre utilisé dans les thermomètres à alcool [Wikipedia 1].

II.1.7.3. 2-propanol

C'est le nom commun pour le propan-2-ol, composé chimique sans couleur et inflammable dont la formule chimique est $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH}_3$. C'est l'un des deux isomères du propanol (l'autre étant le propan-1-ol). Les garnitures de stérilisation contiennent typiquement une solution de 72% d'isopropanol dilué dans l'eau. L'alcool isopropylique est également utilisé comme décapant et dissolvant dans l'industrie. C'est un bon dégraissant. Il est également employé comme additif de l'essence. Il est employé comme désinfectant (surface inerte) et antiseptique (tissu vivant), et est un dissolvant commun [Wikipedia 2].

II.1.7.4. Glycérol

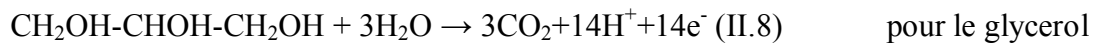
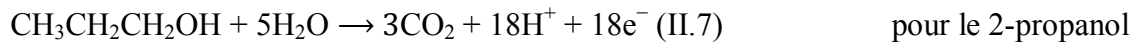
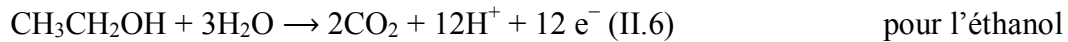
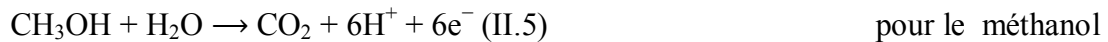
Le glycérol désigne un tri-alcool de consistance sirupeuse et de saveur sucrée, longtemps appelé la glycérine, entrant dans la composition de certains lipides, des glycérides. De formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, le glycérol est un composé organique dont la structure comporte trois groupes -OH , également appelé le propane 1, 2,3-triol.

Le glycérol joue un rôle important dans de nombreuses industries. Il est extrêmement utilisé pour ces propriétés émoullientes dans de nombreuses préparations pharmaceutiques et cosmétiques. C'est aussi un solvant de préparation des teintures et encres. On l'utilise également dans la préparation de sirops médicamenteux [Aqua portail].

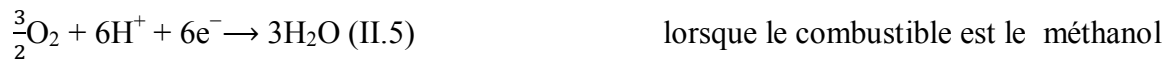
II.1.8. Comparaison entre les quatre combustibles

Les alcools que nous avons revus dans cette partie présentent des caractéristiques différentes. Les réactions anodiques et cathodiques des DAFCs utilisant les trois premiers alcools sont les suivantes :

- Réactions à l'anode d'une DAFC



- Réactions à la cathode d'une DAFC



[Chelaghmia, 2013].

Les alcools fournissent des nombres différents d'électrons lors de leur électrooxydation ; équation 6-8. La réaction d'oxydation du méthanol implique la production de six (6) électrons alors que celles de l'éthanol et du 2-propanol implique 12 et 18 électrons, respectivement. Le glycérol, quant à lui produit 14 électrons mais fournit également plus d'atomes d'oxygènes.

Cependant, ces alcools ont des toxicités disparates; tableau II.2. L'éthanol est le moins toxique, suivi par le 2-propanol et le méthanol, d'après la valeur limite à court terme. Nous n'avons pas trouvé la valeur limite à court terme du glycérol mais il paraît être faiblement toxique car il est très utilisé dans les préparations pharmaceutiques.

Tableau II.2 : Valeurs limites à court terme des différents alcools.

Alcool	Valeur limite à court terme VLCT (ppm)
Méthanol	250
Ethanol	5000
2-propanol	400
Glycérol	/

II.1.9. Conclusion

Les piles à combustible sont un dispositif de conversion de l'énergie chimique d'un composé prometteur pour l'avenir. La recherche dans ce domaine est toujours d'actualité, qu'il s'agisse du choix du meilleur combustible que pour l'élaboration du catalyseur le plus performant.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1. Montage expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire la préparation des bains de travail, ainsi que la méthodologie utilisée pour l'élaboration des dépôts du nickel et leur caractérisation.

III.1.1. Produits chimiques

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

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

Produit chimique	Nom du produit	Formule brute	Masse molaire g/mole	Producteur
Electrolyte support	Hydroxyde de Sodium	NaOH	40	Fluka
Sel précurseurs	Sulfate de nickel hexahydraté	NiSO ₄ ·6H ₂ O	262,8477	Sigma Aldrich
	Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	142	Sigma Aldrich
Combustible	Méthanol	CH ₃ OH	32	Fluka
	Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46	Sigma Aldrich
	2-propanol	CH ₃ CH(OH)-CH ₃	52	Cheminova
	Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92	Sigma Aldrich

III.1.2. 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 et les caractéristiques désirées [Harzalah, 2006].

La composition du bain d'électrodéposition que nous avons utilisé est représentée dans le tableau III.2. Il est à noter que pour l'étude de l'effet du pH sur l'électrodéposition du nickel, le pH du bain électrolytique a été diminué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 1 M.

Tableau III.2 :Composition du principal bain d'électrodéposition.

Bain	Composition	Concentration(mol L ⁻¹)
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,1
	Na ₂ SO ₄	0,1

III.1.3. Cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans toutes les manipulations de ce travail une cellule électrochimique d'une capacité de 150 ml. Cette cellule est en verre PYREX. Elle est munie d'un couvercle qui contient cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent le passage des trois électrodes nécessaires, le montage est présenté dans la figure III.1

Trois électrodes sont immergées dans la solution contenue dans la cellule électrochimique. Elles sont comme suit :

III.1.3.1. Une électrode de référence(E_R)

Toutes les mesures de potentiel sont prises par rapport à l'électrode d'argent chlorure d'argent Ag/AgCl. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,22 V/ENH.



Figure III.1: L'électrode de référence Ag/AgCl utilisée pour la partie expérimentale.

III.1.3.2. Une électrode auxiliaire (ou contre électrode) (E_A)

Nous avons utilisé un fil de platine comme contre électrode de 0,34 mm de diamètre et de 10 mm de longueur cette électrode a été constituée d'un fil de platine qui a été soudé à un tube en

verre dans lequel un fil de cuivre sert de conducteur électronique. La liaison entre le platine et le cuivre s'est faite grâce à quelques gouttes de mercure [Nacef, 2012].

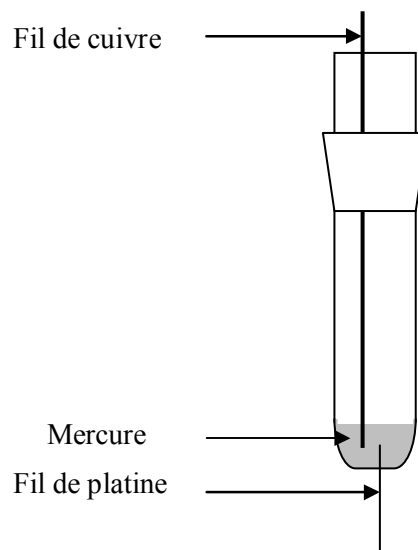


Figure III.2 : Schéma de l'électrode auxiliaire élaborée au laboratoire [Nacef, 2012].

III.1.3.3. Une électrode de travail (E_T)

Nous avons utilisé une mine de crayon de 0,5 mm de diamètre et d'une longueur totale de 60 mm dans un porte-mine. La partie métallique du porte-mine est entourée de fil de cuivre qui assure la conductivité électrique jusqu'au potentiostat. La mine de crayon est de marque Rotring® de grade B.

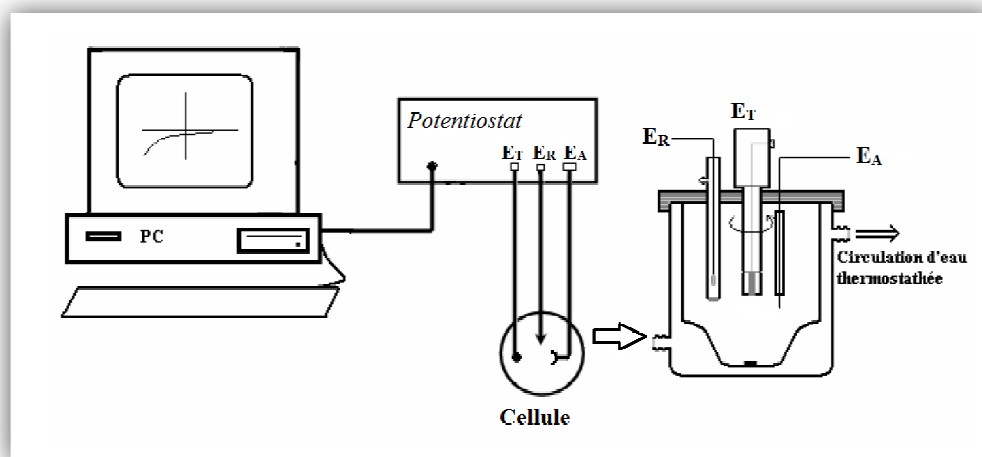


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental.

III.2. Mesure électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Princeton Applied Research, AMETEK, USA) reliée à un micro-ordinateur muni du logiciel VersaSTAT3 qui collecte et enregistre les données expérimentales. La cellule électrochimique et les électrodes sont reliées directement au potentiostat.

La méthode utilisée est la voltampérométrie ou voltamétrie cyclique : à 1 cycle ou avec plusieurs cycles.



Figure III.4 :Photo du potentiostat utilisé dans les manipulations expérimentales.

III.3. Electrodeposition du nickel

La solution électrolytique pour le nickelage est constituée des sels ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);0,1M et Na_2SO_4 ;0,1M a été utilisée dans les conditions suivantes :

- Température de $45 \pm 1^\circ\text{C}$;
- pH = 6,92.

10 mm de la longueur totale de la mine de crayon ont été limités avec un isolant (bande de Téflon) et immergés dans la solution électrolytique afin de procéder au dépôt de nickel.

Afin d'étudier les paramètres de dépôt, nous avons varié les bornes de balayage, la vitesse de balayage, le nombre de cycles ainsi que le pH de la solution.

- La vitesse de balayage a été variée comme suit : 5 mVs^{-1} , 10 mVs^{-1} , 20 mVs^{-1} , 40 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} , 60 mVs^{-1} , 70 mVs^{-1} , 80 mVs^{-1} , 90 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} .
- Le nombre de cycle de dépôt a été varié en effectuant un balayage cyclique continu en donnant des dépôts réalisés avec 1 cycle, 2 cycles, 10cycles, 15cycles et 20 cycles.
- Le pH de la solution a été ajusté afin d'obtenir trois solutions de pH différents : 6,92 ; 4,5 et 3,8.



Figure III.5 :Montage expérimentale utilisé pour l'électrodéposition de nickel.

Ainsi nous avons obtenu des électrodes que nous avons catégorisées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 :Légende des électrodes élaborées en fonction des conditions de dépôt de nickel.

Electrode	Vitesse (mVs^{-1})	Nombre de cycle	pH
(5;1 ; 6,92)	5	1 cycle	6,92
(10 ; 1 ; 6,92)	10	1 cycle	6,92
(20 ; 1 ; 6,92)	20	1 cycle	6,92
(40 ; 1 ; 6,92)	40	1 cycle	6,92
(50 ; 1 ; 6,92)	50	1 cycle	6,92
(100 ; 1, 6,92)	100	1 cycle	6,92
(50 ; 2 ; 6,92)	50	2 cycles	6,92
(50 ; 10 ;6 ;92)	50	10 cycles	6,92
(50 ; 15 ; 6,92)	50	15 cycles	6,92
(50 ; 20 ;6 ,92)	50	20 cycles	6,92
(50 ;2 ;4,5)	50	2 cycles	4,5
(50 ;2 ;3,8)	50	2 cycles	3,8

III.4.Caractérisation des électrodes par MEB et EDX**III.4.1.Principe de fonctionnement du MEB**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500000, ou plus). Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques micromètres (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalisé sur un diaphragme [Faerber, 2004].

III.4.2.Principe de fonctionnement de l'EDX

L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), est une technique à rayons X utilisée pour identifier la composition élémentaire des matériaux. Les applications incluent la recherche de matériaux et de produits, etc.

Les systèmes EDX sont des pièces jointes à des instruments de microscopie électronique (microscopie électronique à balayage ou microscopie électronique à transmission (TEM)) dans lesquelles la capacité d'imagerie du microscope identifie l'échantillon présentant un intérêt. Les données générées par l'analyse EDX consistent en des spectres montrant des pics correspondant aux éléments constituant la composition réelle de l'échantillon analysé. La cartographie élémentaire d'un échantillon et l'analyse d'images sont également possibles[Intertek].

III.5.Activation des électrodes élaborées

L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M en faisant un balayage cyclique en continu sur plusieurs cycles jusqu'à l'obtention d'une superposition des voltampérogrammes. L'intervalle de potentiel a été varié de 0 à 0,8V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. La vitesse de balayage a été de 50 mVs^{-1} . La température de l'activation des électrodes a été de 21 °C (ambiante).



Figure III.6 :Montage expérimentale utilisé pour l'activation des dépôts

III.6. Etude de l'électrolyte support

III.6.1.Etude de la concentration

Afin de choisir la concentration de l'électrolyte support la plus appropriée, nous avons effectué un balayage cyclique des électrodes élaborées dans plusieurs concentrations de la solution NaOH. Les concentrations testées sont comme suit :0.05 M;0,1M;0,2M;1M et 2M.

III.6.2.Etude de l'effet de la vitesse de balayage

Des informations très utiles peuvent être extraites des voltampérogrammes des électrodes élaborées en fonction de la vitesse de balayage. A cet effet, la vitesse de balayage a été varié comme suit:

5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 30 mV s^{-1} , 40 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 60 mV s^{-1} , 70 mV s^{-1} , 80 mV s^{-1} , 90 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 110 mV s^{-1} ,120 mV s^{-1} , 130 mV s^{-1} ,140 mV s^{-1} ,150 mV s^{-1} , 150 mV s^{-1} , 160 mV s^{-1} , 170 mV s^{-1} , 180 mV s^{-1} , 190 mV s^{-1} et 200 mV s^{-1} .

L'amplitude du courant de pic, le potentiel de pic ainsi que la différence entre le potentiel du pic anodique et cathodique ont été extraits en fonction de la vitesse de balayage et utilisés ultérieurement.

III.7.Électrooxydation des alcools

L'électrooxydation du méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol a été conduite dans ce travail afin d'étudier la possibilité de leur utilisation dans les piles à combustibles. L'électrode la plus efficace a été choisie pour la suite des investigations.

III.7.1.Effet du type de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol

L'étude de l'électrooxydation du glycérol sur les différents dépôts élaborés a été conduite. Pour cela, nous avons utilisé une solution contenant l'électrolyte support NaOH (1 M) + glycérol (0,1 M) et nous avons fait un balayage cyclique de potentiel de 0 à 1,2 V sur Ni/EG. L'électrooxydation du glycérol a également été conduite sur la mine de crayon non modifiée.

Les paramètres de dépôt investigués sont comme suit:

- ✓ Influence de la vitesse de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol;
- ✓ Influence du nombre de cycles de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol;
- ✓ Influence du pH de la solution de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol.

Les conditions opératoires de l'électrooxydation du glycérol sont : vitesse de balayage 50 mVs^{-1} , température: $21 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.7.2. Effet de la concentration de l'électrolyte

Deux concentrations de l'électrolyte support ont été considérées pour l'étude de son effet sur l'oxydation des alcools, à savoir : 0.1 M et 1 M.

Les voltampérogrammes obtenus ont été comparés.

III.7.3. Effet de la concentration de l'alcool

Deux concentrations de l'alcool ont été considérées pour la recherche, à savoir : 0.1 M et 1 M. Les voltampérogrammes obtenus ont été comparés.

III.7.4. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'électrooxydation des alcools, nous avons choisi de conduire l'électrooxydation des alcools à trois différentes températures opératoires : 25, 35 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.8. 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 ce chapitre.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES DEPÔTSELABORES

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons revoir en détails, l'élaboration des dépôts de nickel sur électrode de mine de crayons. La caractérisation des dépôts sera menée par le biais de différentes techniques : le microscope électronique à balayage, la diffraction à rayons X ainsi que plusieurs méthodes de calculs basées sur les méthodes électrochimiques.

IV.2. Elaboration des dépôts

On a fait un dépôt de nickel à partir d'une mine de crayon en graphite (comme électrode de travail) immergée dans une solution qui contient essentiellement le nickel. L'électrodéposition a été réalisée par voltamétrie cyclique dans une solution de sulfate de sodium 0,1 M ; contenant du sulfate de nickel hexahydraté 0,1 M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La température d'électrodéposition a été maintenue 45 ± 1 °C, le pH de la solution, la vitesse de balayage ainsi que nombre de cycles de dépôt aussi bien que les bornes de balayage ont été variés afin de faire une étude complète des dépôts réalisés.

IV.2. 1. Description des dépôts élaborés

Pour faire le dépôt de nickel nous avons commencé par effectuer un balayage cathodique suivi par un balayage anodique en variant les bornes de potentiel, la vitesse de balayage et le nombre de cycles.

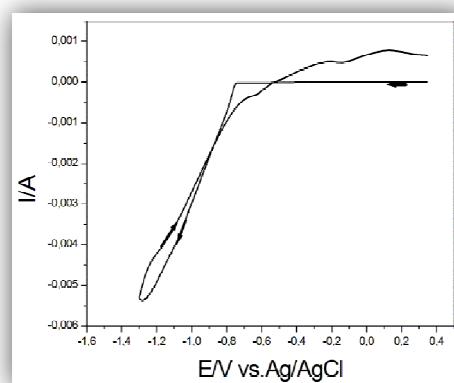


Figure IV.1 : Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite.

La figure ci-dessus illustre un balayage typique d'électrodéposition du nickel à 50 mVs^{-1} . Dans le balayage aller, on remarque une augmentation du courant cathodique (en valeur absolue) à partir du potentiel $-0,74 \text{ V}$. Ce courant correspond à la réduction des cations de Ni^{2+} en nickel métallique, selon la réaction suivante :



Nous avons choisi d'arrêter le balayage cathodique à $-1,3 \text{ V /Ag/AgCl}$ afin d'éviter la région d'hydrogène [Nacef 2018].

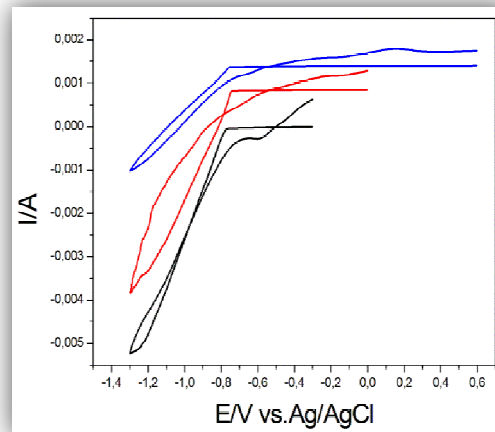


Figure IV.2 : Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite.avec différentes bornes de dépôt.

Au cours du balayage retour, on observe une augmentation du courant et aussi une boucle qui représente le croisement entre le balayage aller et le balayage retour qui correspond à la nucléation du nickel qui indique la nucléation tridimensionnelle des dépôts de nickel, [Arvinte A, 2015]. Dans le balayage retour, les espèces de nickel déposées sont dissoutes à partir de $-0,76 \text{ V}$.

IV.2. 2. Influence de la vitesse de balayage sur le dépôt

Dans la suite de notre investigation, nous avons varié la vitesse de balayage au cours de l'électrodéposition du nickel ($5 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50$ et 100 mVs^{-1}) les voltampérogrammes correspondants sont présentés dans la figure IV.3.

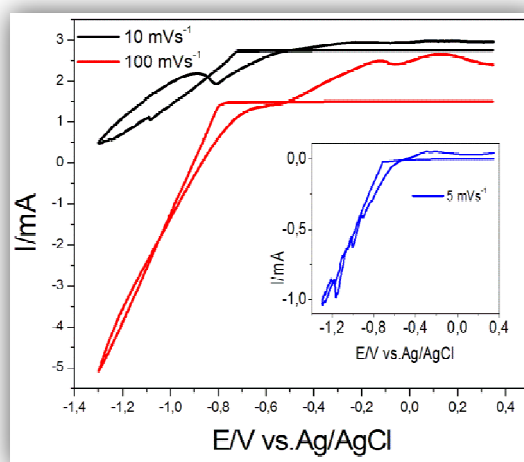


Figure IV.3 : Voltampérogramme cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite à différentes vitesses de balayage (10, 100 mVs⁻¹). Encart : Voltamogramme cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite à une vitesse de balayage 5 mVs⁻¹.

D'après cette courbe, on voit que tous les voltampérogrammes ont la même allure, ce qui signifie que la courbe d'électrodéposition du nickel sur la mine de crayon prend toujours la même orientation.

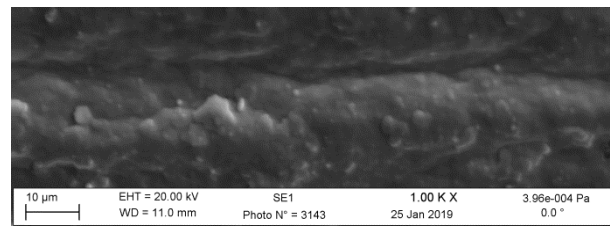
IV.2. 3. Caractérisation des dépôts réalisés par MEB et EDX

La caractérisation des dépôts par la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée au laboratoire GEIHP EA 3142 Institut de Biologie en Santé, PBH-IRIS CHU, Université d'Angers à Angers, France.

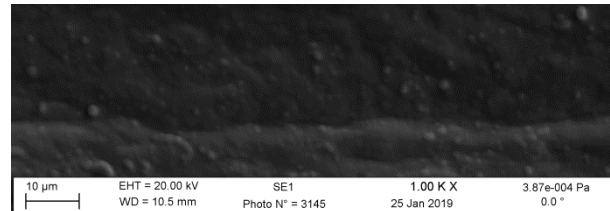
Les images MEB des dépôts réalisés à différents pH montrent d'abord que l'électrodéposition réalisée avec deux cycles a suffi à couvrir la totalité de la surface de graphite.

De plus, il paraît que le pH de la solution d'électrodéposition a une certaine influence sur les particules de nickel déposées. Pour un pH de 3,8; on voit bien que le dépôt est grossier avec une taille de grain de près de 5 μm . Alors que lorsque les dépôts réalisés à pH 4,5 donnent des grains de plus petite taille d'environ 2 μm . Cependant, lorsque l'électrodéposition est réalisée à pH = 6,92 ; la taille des particules de Ni peut être de 0,5 μm , figure IV.4.

pH = 3,8



pH = 4,5



pH = 6,92

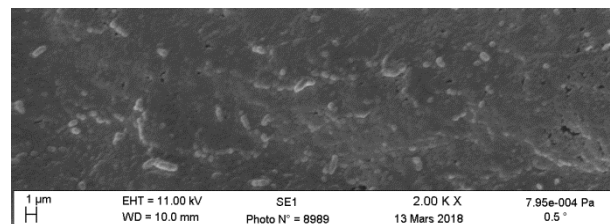


Figure IV.4 : Images MEB des électrodes élaborées à différents pH.

La figure IV.5 est une image EDX de l'électrode obtenue par électrodéposition de nickel à partir d'une solution à pH 3,8. Sur cette image, on remarque les différents composants de l'électrode de nickel. Il y a une certaine proportion de soufre originaire des sulfates de nickel, le nickel qui est le précurseur du dépôt mais aussi le fer dont la présence peut être en rapport avec des impuretés.

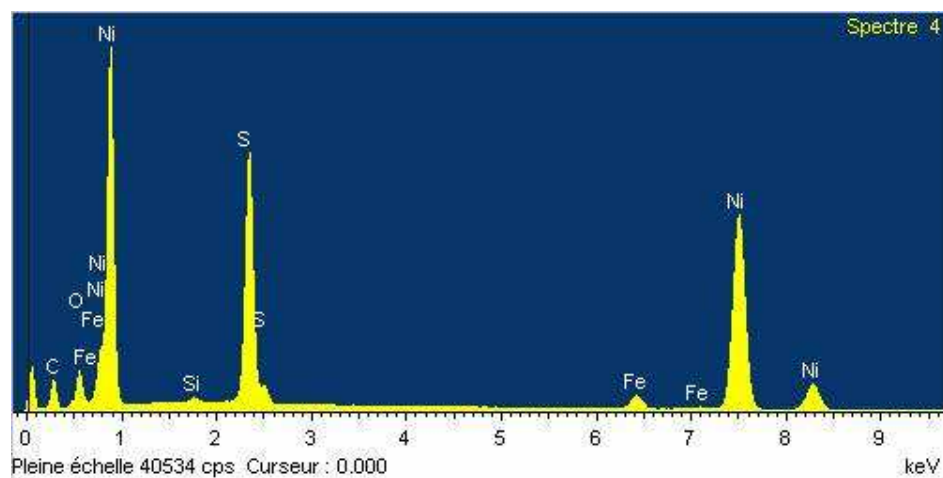


Figure IV.5 : Analyse dispersive en énergie à rayons X.

La lecture des spectres des électrodes obtenues à partir de différents de la solution d'électrodéposition donnent le pourcentage massique suivant du nickel sur la mine de crayon comme suit :

Tableau IV.1 : Pourcentage massique et atomique en Ni pour les électrodes élaborées à différents pH.

pH de la solution	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
pH = 3,8	53,71	24,60
pH = 4,5	59,59	28,47
pH = 6,92	69,28	40,41

Ainsi, le pH de la solution de dépôt a une grande influence sur la quantité de nickel électrodéposé mais également sur la taille des grains obtenus.

IV.3. Activation

L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M sur un intervalle de potentiel de 0 à 0,8 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹.

La figure IV.6 décrit un balayage de potentiel cyclique de 0 à 0,8 pendant 40 cycles ; Comme on le voit sur cette figure, on remarque une légère augmentation de l'amplitude du courant de pic pour atteindre une stabilité vers le quarantième cycle. Comme illustré sur l'encart on note que l'amplitude du courant de pic du 39^e cycle est presque la même que celle du 40^e cycle (on observe une superposition du 39^e et 40^e cycle). Pendant l'activation, le nickel métallique qui se trouve sur la surface du graphite est transformé en Ni(OH)₂ en phase aqueuse ; équation IV.2. Plus on augmente le nombre de cycles, plus on forme du Ni(OH)₂, ce qui explique l'augmentation progressive de l'amplitude du courant de pic. La superposition du 39^e et 40^e cycle indique une stabilité dans la formation de l'hydroxyde de nickel.



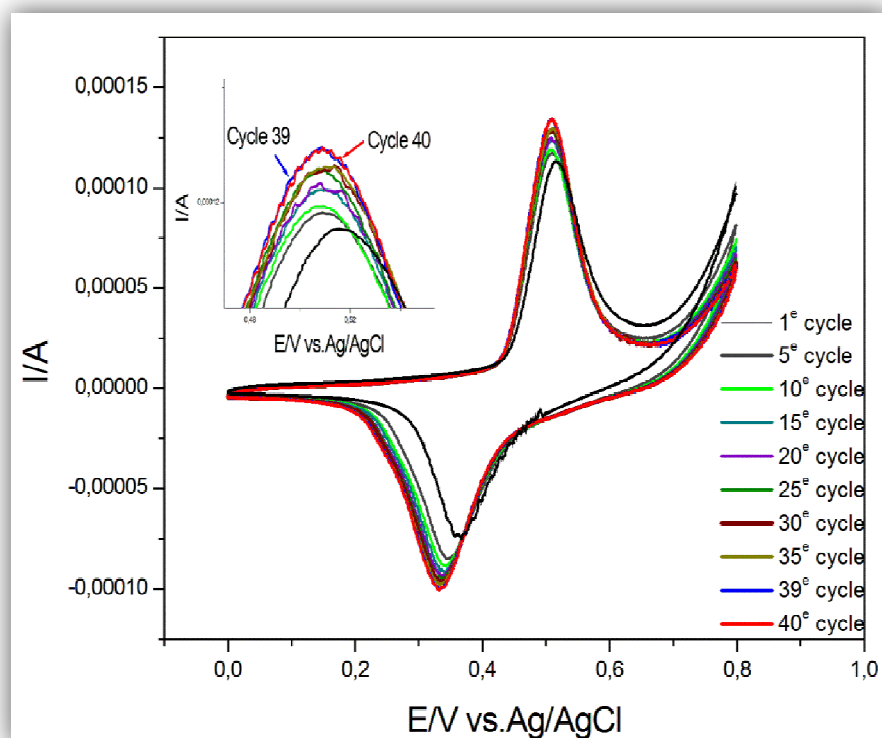


Figure IV.6 : Voltamogrammes cycliques des dépôts élaborés sur des mines de crayons dans 0,1 M NaOH. Vitesse de balayage 50 mVs^{-1} , température $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Encart : Zoom dans la région de potentiel de 0,47 à 0,54 V.

IV.4. Calcul de E^0 , K_s , α et Γ

Nous avons varié la vitesse de balayage de 5 mVs^{-1} à 200 mVs^{-1} pour toutes les électrodes élaborées (figure VI.7). A partir de ces courbes nous pouvons extraire des informations importantes relatives aux électrodes. K_s est la constante standard apparente de transfert de charge, E^0 est le potentiel thermodynamique standard, n est le nombre des électrons échangés, α est le coefficient de transfert d'électron et Γ est le taux de couverture.

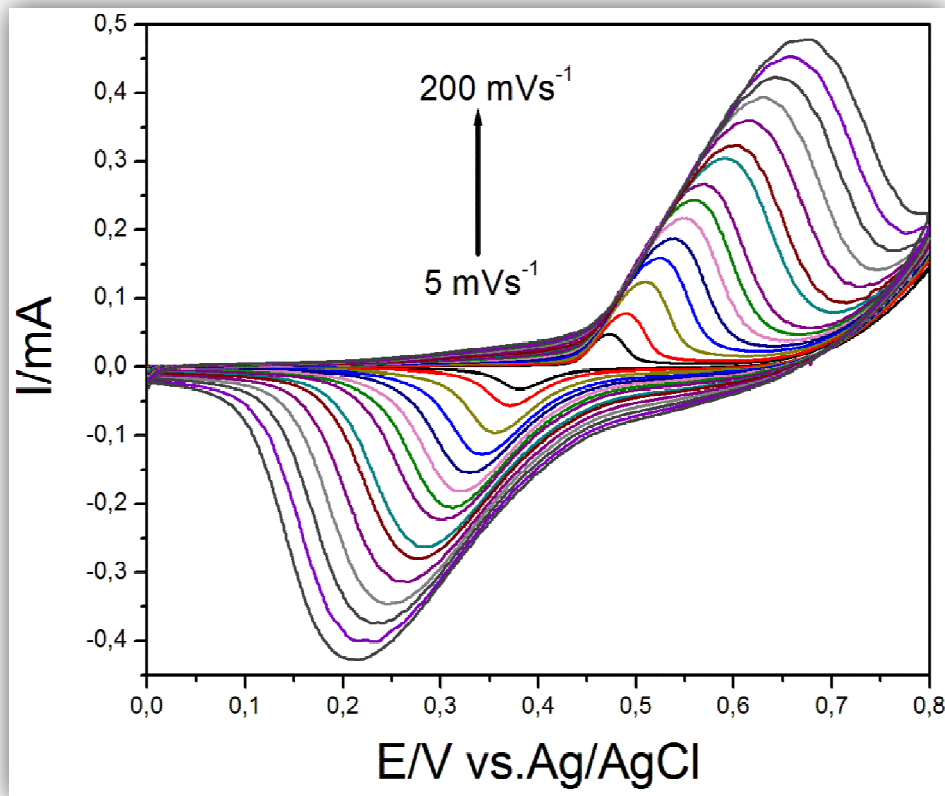


Figure IV.7 : Variation de la vitesse de balayage de l'électrode E (50 ; 2 ; 4,5) dans la solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.

On remarque que lorsqu'on augmente la vitesse de balayage l'amplitude de pic est augmentée et le potentiel de pic anodique est décalé vers les valeurs les plus positives et le potentiel de pic cathodique est décalé vers les valeurs les plus négatives de potentiel.

IV.4.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard E^0

Il a été montré que le potentiel thermodynamique standard peut être calculé en utilisant la moyenne entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique, selon l'équation (IV.3) [Laviron, 1997].

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (IV.3)$$

Il a été recommandé [Laviron, 1997] de calculer le potentiel thermodynamique standard à partir des petites valeurs de la vitesse de balayage, figure IV.8

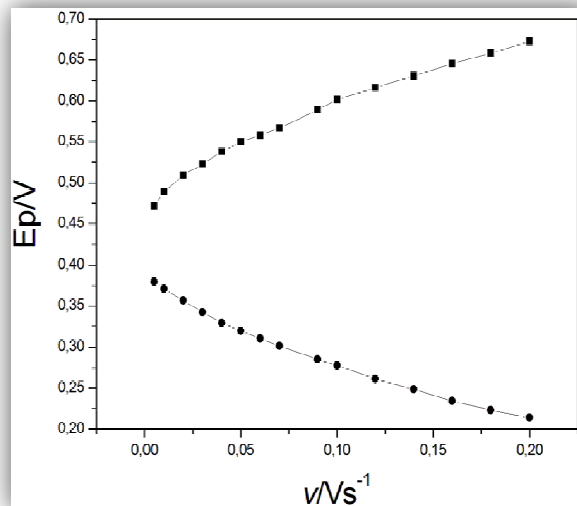


Figure IV.8 : Variation du potentiel du pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.

Exemple de calcul

Dans le cas de l'électrode (50; 2 ; 6,92) ;

✓ Pour $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$:

$$E^0 = \frac{(0,5451 + 0,2975)}{2} ; E^0 = 0,4213 \text{ V};$$

✓ Pour $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$:

$$E^0 = \frac{(0,5784 + 0,2702)}{2} ; E^0 = 0,4243 \text{ V}.$$

Dans ce cas, le potentiel thermodynamique standard est égal à la moyenne entre les deux valeurs calculées pour deux vitesses de balayage différentes.

$$E^0 = 0,4228 \text{ V}.$$

Le tableau IV.2 rassemble le calcul des potentiels thermodynamiques standard pour toutes les électrodes élaborées.

Tableau IV.2 : Potentiels thermodynamiques standard des électrodes élaborées.

Variation de la vitesse de balayage de dépôt (mVs^{-1})						
Electrode	5	10	20	40	50	100
E^0	0,4665	0,4416	0,4632	0,4187	0,4119	0,4219
Variation du nombre de cycles de dépôt (cycle)						
Electrode	1	2	10	15	20	
E^0	0,4119	0,4228	0,4172	0,4102	0,4308	
Variation du pH de dépôt						
Electrode	pH=6,92		pH=4,5		pH=3,8	
E^0	0,4228		0,4280		0,4265	

D'après le tableau précédent, on remarque que le potentiel thermodynamique standard de toutes les électrodes modifiées par le nickel prend presque la même valeur $E^0 = 0,4286 \text{ V}$ comme illustré dans la figure ci-dessous. Néanmoins, pour le reste des calculs, nous avons considéré le potentiel thermodynamique standard propre à chaque électrode pour plus d'exactitudes.

IV.4.2. Calcul de K_s et αn

L'allure de la courbe qui représente le potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est représenté sur la figure IV.9.

On remarque que le potentiel de pic augmente avec $\log(v)$, en valeur absolue ce qui montre la limitation de la cinétique de transfert de charge [Laviron, 1997].

Laviron a proposé pour le calcul de K_s et αn d'utiliser une portion des courbes représentant le potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour $\Delta E_p > 200 \text{ mV}$. Ces valeurs sont obtenues habituellement à des taux de balayage assez grands. Dans notre cas, nous avons considéré l'intervalle de vitesse de balayage de 40 à 200 mVs^{-1} qui satisfait à cette condition.

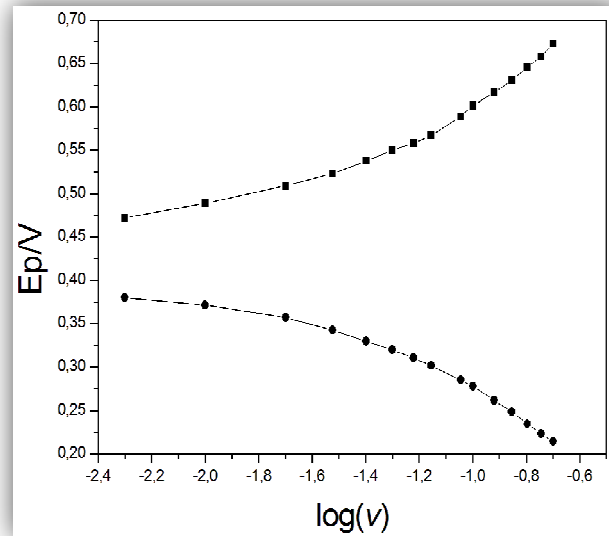


Figure IV.9 : Potentiel de pic anodique et cathodique en fonction de $\log(v)$ de vitesse de balayage (5-200 mVs^{-1}).

Laviron [Laviron, 1997] a donné l'expression du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage suivante :

$$E_{pc} = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\alpha}{m} \quad (\text{IV.4})$$

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{1-\alpha}{m} \quad (\text{IV.5})$$

Où : $m = (RT/F) (K_s/nv)$

E_{pa} et E_{pc} sont le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique, respectivement. F est la constante de Faraday. ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). T est la température absolue en (K), R est la constante des gaz parfaits. Et α coefficient de transfert de la réaction d'électrode. E^0 , n et v ont la même signification que précédemment.

Exemple de calcul :

A titre d'exemple, nous avons utilisé l'électrode (50; 2 ; 6,92) pour le calcul de αn et K_s . En faisant un ajustement à l'aide du logiciel Origin 6, nous avons trouvé que le potentiel de pic est donné par les équations suivantes pour le balayage cathodique et anodique, respectivement, équations (IV.4) et (IV.5). Dans ce domaine, l'allure du potentiel de pic en fonction de $\log(v)$ est représentée par une droite qui ne passe pas par l'origine, figure IV.10.

$$E_{pc} = 0,75349 + 0,15684 \log(v) \quad (R^2 = 0,9856) \quad (IV.6)$$

$$E_{pa} = 0,14787 - 0,13175 \log(v) \quad (R^2 = 0,9965) \quad (IV.7)$$

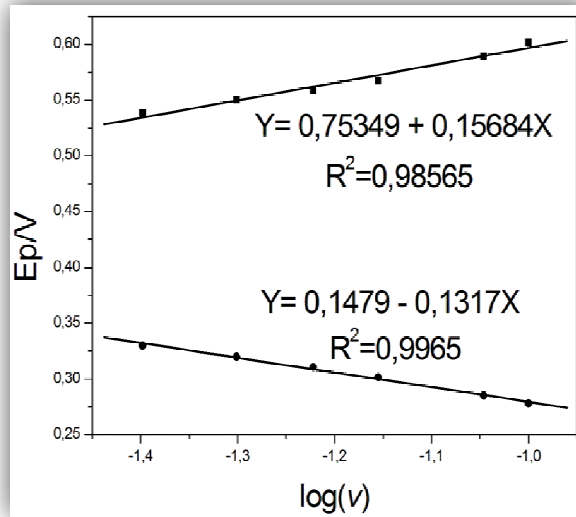


Figure IV.10 : Potentiel de pic anodique et cathodique en fonction de $\log(v)$ de vitesse de balayage (40-100 mVs^{-1}).

Les équations IV.6 et IV.7 sont de la forme suivante :

$$E_p = A + B \log(v)$$

En comparant les équations IV.4 et IV.6 et IV.5 et IV.7 deux à deux, on trouve :

Pour le côté cathodique :
$$B = -2,3025 \frac{RT}{\alpha n F}$$

Ce qui donne :
$$\alpha n = 0,1987.$$

$$A = E^0 - 2,3025 \frac{RT}{\alpha n F} \left[\log \frac{\alpha n F}{RT} \right] + 2,3025 \frac{RT}{\alpha n F} \log . K_s$$

Ce qui donne :
$$K_s = 0,0475.$$

Le même type de calcul est effectué pour le côté anodique ce qui donne les valeurs suivantes :

$$1-\alpha n = 0,1784 ; K_s = 0,0421$$

Le tableau IV.3 rassemble l'ensemble des calculs pour K_s et αn pour toutes les électrodes élaborées.

Tableau IV.3 : Valeurs des variables $E^0 \alpha n$, et $K_s(1-\alpha)n$ des électrodes élaborées.

Variation de la vitesse de balayage de dépôt v (mVs^{-1})							
	Electrode	$v= 5$	$v= 10$	$v= 20$	$v= 40$	$v= 50$	$v= 100$
Cathode	αn	0,3910	0,1709	1,1243	0,3350	0,9234	0,5274
	K_s	0,2258	0,0644	0,0514	0,1105	0,1336	0,1547
Anode	$(1-\alpha) n$	0,3295	0,1678	1,0066	0,2973	0,6495	0,3659
	K_s	0,1778	0,0564	0,0497	0,0671	0,0876	0,1314
Variation du nombre de cycles de dépôt (cycles)							
	Electrode	1	2	10	15	20	
Cathode	αn	0,9234	0,1987	0,1987	0,2154	0,2757	
	K_s	0,1336	0,0475	0,0004	0,0449	0,0448	
Anode	$(1-\alpha) n$	0,1336	0,1784	0,2128	0,2085	0,1868	
	K_s	0,0875	0,0421	0,0405	0,0439	0,0477	
Variation de pH							
	Electrode	pH=6,92	pH=4,5	pH=3,8			
Cathode	αn	0,1987	0,4415	0,5449			
	K_s	0,0475	0,1306	0,1202			
Anode	$(1-\alpha) n$	0,1784	0,3708	0,4649			
	K_s	0,0421	0,1235	0,1068			

IV.4.3. Calcul du taux de couverture en fonction des conditions de dépôt

Le taux de couverture (Γ) des espèces actives de nickel sur les dépôts réalisés peut être calculé en utilisant l'équation donnée par Laviron [Laviron, 2001].

$$I_p = n^2 F^2 A \Gamma v (4RT)^{-1} \quad (\text{IV.8})$$

A partir de la courbe représentant la variation de la densité du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage, on peut calculer le taux de couverture de la surface du catalyseur en espèces actives ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

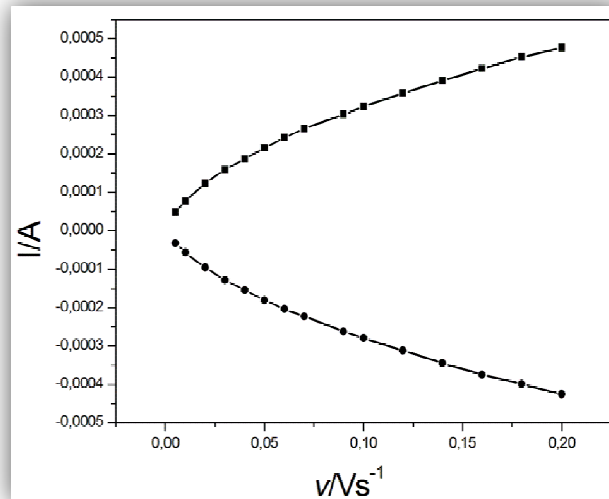


Figure IV.11 : Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage v .

Le tracé de la courbe représentant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage est représenté sur la figure IV.11. On remarque que pour les grandes vitesses de balayage ; à partir de 50 mVs^{-1} , la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage est représentée par une droite, figure IV.12.

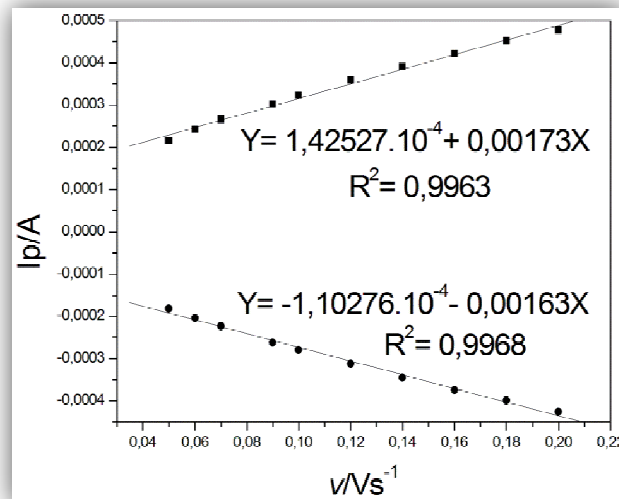


Figure IV.12 : Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage v .

Exemple de calcul

Nous avons utilisé l'électrode (50; 2 ; 6,92) : pour le calcul du taux de couverture (Γ). En faisant un ajustement à l'aide du logiciel Origin 6, nous avons trouvé que le courant de pic est donné par l'équation suivante (IV.9) en rapport avec le côté anodique.

$$I_p = 0,00173v + 1,42527.10^{-4} \quad (IV.9)$$

En comparant les équations IV.8 et IV.9, on trouve que :

$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 A \Gamma}{4RT} = 0,00173$$

D'où ;

$$\Gamma = \frac{4I_{pa}RT}{n^2 F^2 A}$$

Où ; A est la surface géométrique de l'électrode,

Donc le taux de couverture est égal à : $\Gamma = 3,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$.

Le tableau IV.4 rassemble le calcul du taux de couverture en espèces actives de toutes les électrodes élaborées.

Tableau IV.4 : Calcul de taux de couverture des différentes électrodes élaborées.

Variation de la vitesse de balayage de dépôt v (mVs^{-1})						
Electrode	5	10	20	40	50	100
Taux de couverture (Γ)	$5,56 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-6}$	$6,73 \cdot 10^{-6}$	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$
Variation du nombre de cycles de dépôt (cycle)						
Electrode	1	2	10	15	20	
Taux de couverture (Γ)	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$4,98 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	
Variation du pH de dépôt						
Electrode	pH=6,92		pH=4,5		pH=3,8	
Taux de couverture (Γ)	$3,49 \cdot 10^{-6}$		$1,68 \cdot 10^{-6}$		$1,68 \cdot 10^{-6}$	

IV.5. Discussion

Dans cette partie du travail, nous avons élaboré 14 électrodes par électrodéposition de nickel sur mine de crayon. Les résultats ont montré que les conditions de dépôt ont une grande influence sur la quantité de nickel déposé sur le graphite ainsi que sur la taille des particules. L'étude électrochimique détaillée a permis de sortir les caractéristiques de chaque électrode. Il est à noter la corrélation entre le taux de couverture calculé en utilisant la méthode électrochimique et les résultats obtenus par la caractérisation aux rayons X.

IV.6. Conclusion

L'élaboration des dépôts de nickel sur le graphite est très influencée par les conditions de dépôt, en l'occurrence; la vitesse de balayage, le nombre de cycle utilisé ainsi que le pH de la solution.

CHAPITRE V

APPLICATION DES ELECTRODESELABOREES

V.1. Introduction

Les électrodes élaborées seront utilisées dans ce chapitre afin de les tester vis-à-vis de l'électrooxydation des alcools en milieu basique pour application pile à combustible. Afin de donner des applications concrètes aux dépôts réalisés, nous avons tenté l'étude de l'électrooxydation du méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol sur quelques uns des dépôts.

V.2. Etude de l'électrooxydation de plusieurs alcools sur les différents dépôts

La performance des électrodes pour convertir le méthanol, éthanol, 2-propanol ainsi que le glycérol pour l'application dans les piles à combustible se fera en prenant en compte l'effet de la concentration de l'électrolyte, la concentration de l'alcool ainsi que la température. L'investigation sera conduite par voltamétrie cyclique.

V.2.1. Choix de la concentration de l'électrolyte support

Afin de choisir la concentration la plus appropriée pour l'électrooxydation des alcools, nous avons d'abord effectué une étude de l'électrolyte support. Nous avons varié la concentration de l'hydroxyde de sodium de 0,05 M; 0,1 M ; 0,2 M ;0,5 M ;1 M et 2M, comme illustré dans la figure ci-dessous (figure V.1).

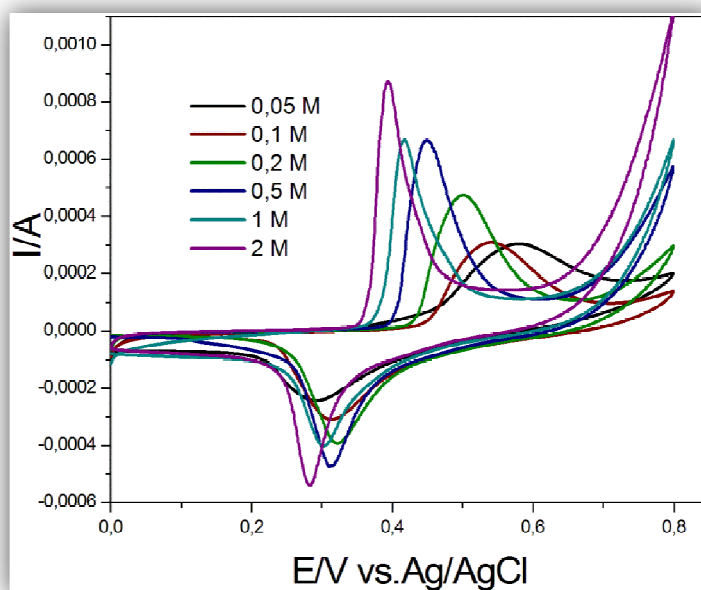
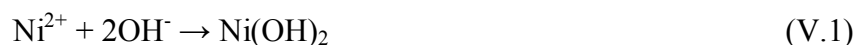
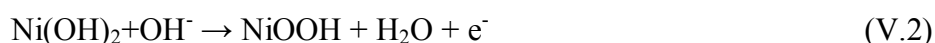


Figure V.1 : Voltammogrammes cycliques Ni/EG dans NaOH à différentes concentrations.

On remarque que quelque soit la concentration de NaOH, on observe toujours un pic dans le balayage aller correspondant à la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ selon la réaction suivante :



Dans le balayage retour, on observe un pic cathodique correspondant à la réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, selon la réaction suivante :



[Chelaghmia, 2018].

L'amplitude du pic aller et retour ainsi que le potentiel de pic sont fortement dépendant de la concentration de l'électrolyte. On remarque que le potentiel du pic anodique se déplace vers les faibles potentiels lorsque la concentration de NaOH augmente, figure V.2. L'amplitude du pic augmente, également, avec la concentration de NaOH, figure V.1.

Pour l'étude de l'électrooxydation des alcools, nous avons choisi la concentration de 1 M comme anodique car elle correspond à la meilleure performance en termes d'amplitude de pic anodique, de potentiel de pic ainsi que de différence entre le potentiel du pic aller et celui du pic retour.

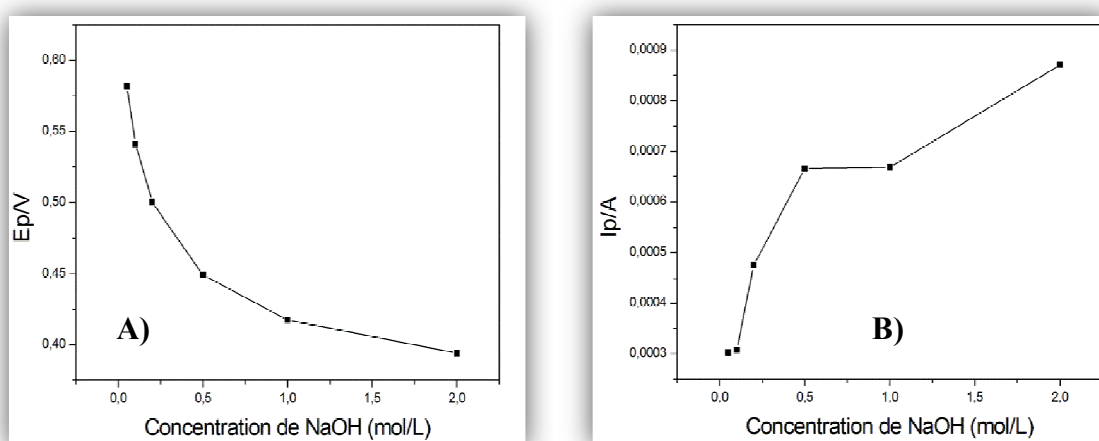


Figure V.2 :Le potentiel de pic et le courant de pic anodique en fonction de la concentration de NaOH.

V.2.2. Etude de l'électrooxydation du glycérol sur les différents dépôts

L'électrooxydation du glycérol a été conduite sur l'électrode (10 ; 1 ; 6,92) élaborée par électrodéposition de nickel sur mine de crayon dans les conditions suivantes : vitesse de balayage = 10 mVs^{-1} , nombre de cycle =1, pH = 6,92. La figure ci-dessous montre les voltamogrammes de l'électrolyte support NaOH (1 M) sur l'électrode Ni/EG et celui de NaOH (1 M) + glycérol (0,1 M) sur Ni/EG et la mine de crayon non modifiée.

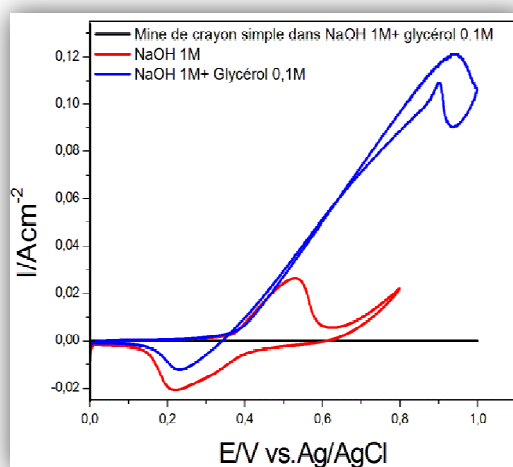


Figure V.3 : Voltamogrammes cycliques de mine de crayon en graphite non modifiée (noir) dans NaOH 1 M, Ni/EG (rouge) dans NaOH 1 M et Ni/EG dans NaOH 1 M + Glycérol 0.1 M (bleu).

On remarque que les voltamogrammes de l'électrooxydation du glycérol sur Ni/EG comprend deux pics ; le premier au cours du balayage aller et le second au cours du balayage retour. Le début d'oxydation coïncide avec le début de formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur l'électrode activée. Ce qui implique que c'est $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui catalyse la réaction d'électrooxydation du glycérol. Le pic aller correspond à l'oxydation anodique du glycérol alors que le pic retour correspond probablement à l'oxydation des produits de la réaction d'oxydation du glycérol.

On peut voir que, pour Ni/EG, le voltamogramme ne montre aucun pic anodique ou pic cathodique. Ce qui signifie que la mine de crayon non modifiée ne permet pas l'électrooxydation du glycérol ; courbe en noir.

V.2.2.1. Influence de la vitesse de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol

Les dépôts de nickel sur électrode de mine de crayon de graphite élaborés avec différentes vitesses de dépôt dans une solution contenant de sulfate de sodium 0,1 M et du sulfate de nickel

0,1 M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 45 °C ont été testé pour l'électrooxydation du glycérol, les résultats sont regroupés dans la figure V.4.

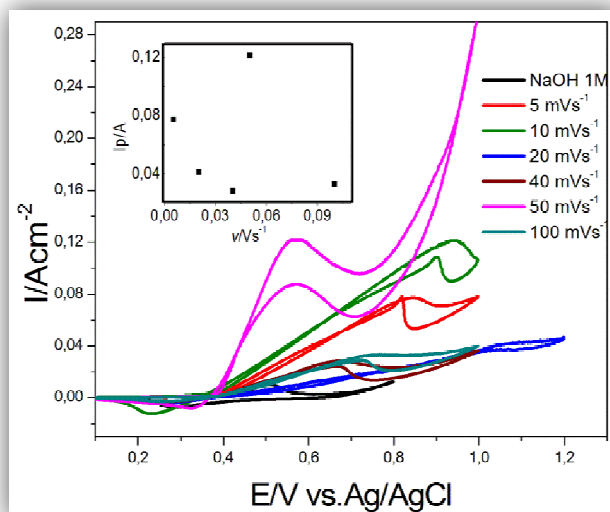


Figure V.4 : Voltamogrammes cycliques des électrodes Ni/EG élaborées avec différentes vitesses de dépôt dans NaOH (1M) + Glycérol (0,1M).

D'après la figure V.4, on observe une augmentation du pic anodique lorsque la vitesse d'électrodéposition passe de 5 mVs^{-1} à 10 mVs^{-1} puis diminue pour les vitesses de dépôt de 20 mVs^{-1} et 40 mVs^{-1} . La vitesse d'électrodéposition de Ni de 50 mVs^{-1} a donné le voltamogramme avec la plus grande amplitude de courant.

V.2.2.2. Influence du nombre de cycle de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol

Les dépôts de nickel sur électrode de mine de crayon de graphite élaborés avec différents nombres de cycles dans une solution contenant du sulfate de sodium 0,1 M et du sulfate de nickel 0,1 M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 45 °C à une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} ont été testés pour l'électrooxydation du glycérol. Les résultats sont regroupés dans la figure V.5.

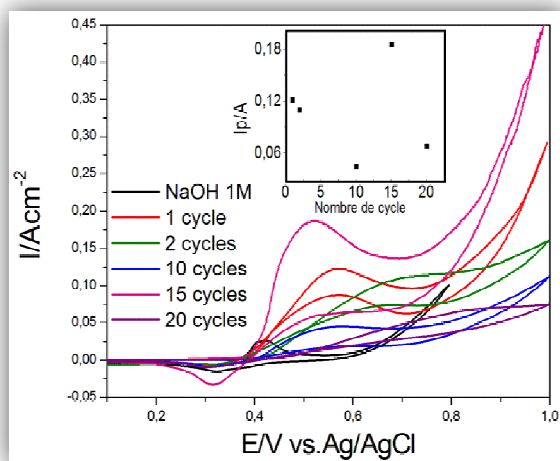


Figure V.5 : Voltamogrammes cycliques des électrodes Ni/EG élaborées avec différents nombre de cycles de dépôt dans NaOH (1 M) + Glycérol (0,1 M).

D'après cette courbe de variation du nombre de cycle, on note une augmentation du pic anodique jusqu'au 15^e cycle. Dans ce cas, on n'observe que la courbe d'électrooxydation de l'électrode (50; 15 ; 6,92) obtenue par électrodéposition avec 15 cycles est la meilleure.

V.2.2.3. Influence du pH de la solution de dépôt sur l'électrooxydation du glycérol

Les dépôts de nickel sur électrode de mine de crayon de graphite ont été élaborés dans différentes solutions (Na_2SO_4 0,1 M + $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M) à trois différents pH (3,8 ; 4,5 et 6,92). Les conditions opératoires sont : vitesse de balayage 50 mV s^{-1} et la température : $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Les voltamogrammes relatifs à l'électrooxydation du glycérol sont regroupés dans la figure V.6.

En comparant l'allure des voltamogrammes obtenus avec la solution de glycérol dans l'hydroxyde de sodium sur les électrodes élaborées dans des conditions de dépôt différentes. Il en ressort que l'électrode réalisée par un dépôt de nickel dans une solution de sulfate de sodium 0,1 M et du sulfate de nickel 0,1 M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à pH= 6,92 à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ avec deux cycles et une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} est la plus performante. Elle a été choisie pour étudier l'électrooxydation des autres alcools.

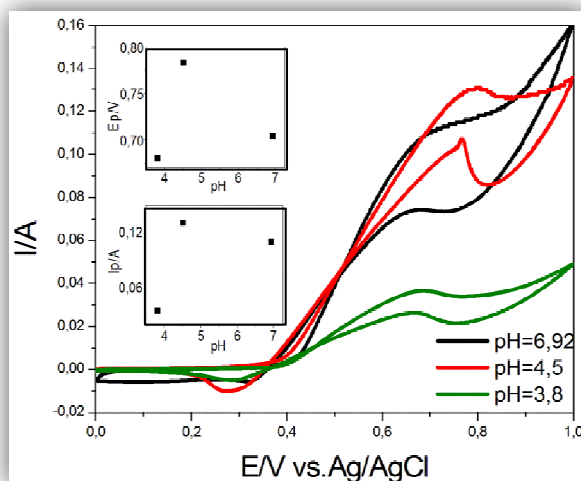


Figure V.6 : Voltammogrammes cycliques de Ni/EG dans NaOH 1 M (pH= 6,92)+ Glycérol 0,1M (noir) ;Ni/EG dans NaOH 1 M (pH=4,5) + Glycérol 0,1 M (rouge) et Ni/EG dans NaOH 1M (pH=3,8)+ Glycérol 0,1 M (vert).

V.3. Etude comparative de l'électrooxydation des alcools sur Ni/EG

L'électrooxydation du glycérol a été comparée à celle des trois premiers alcools (les plus investigués pour application pile à combustible). L'influence de la concentration de l'électrolyte support, l'influence de la concentration de l'alcool ainsi que l'influence de la température sur l'électrooxydation des alcools ont été recherchées.

V.3.1. Influence de la concentration de NaOH sur l'électrooxydation des alcools

L'influence de la concentration de l'électrolyte support sur l'électrooxydation des alcools a été étudiée en variant la concentration de NaOH de 0,1 à 1 M tout en gardant la concentration de l'alcool constante.

On note que lorsque la concentration en NaOH passe de 0,1 M à 1 M, l'allure de la courbe d'électrooxydation ne change pas (présence du même type de pic). Ce qui signifie que le mécanisme réactionnel reste le même quelque soit la concentration de l'électrolyte. Cependant, on observe un décalage du début d'oxydation et une nette augmentation du courant de pic lorsque la concentration de NaOH est augmentée. Le courant de pic augmente de 116,02% pour le méthanol; 137,52 % pour l'éthanol et 176,38 % pour le glycérol. D'après la figure V.1 et figure V.2, on voit bien que le Ni(OH)₂ qui catalyse la réaction commence à se former à des

potentiels plus bas lorsque la concentration de NaOH est plus grande. Ceci pourrait expliquer l'amélioration de l'électrooxydation des alcools.

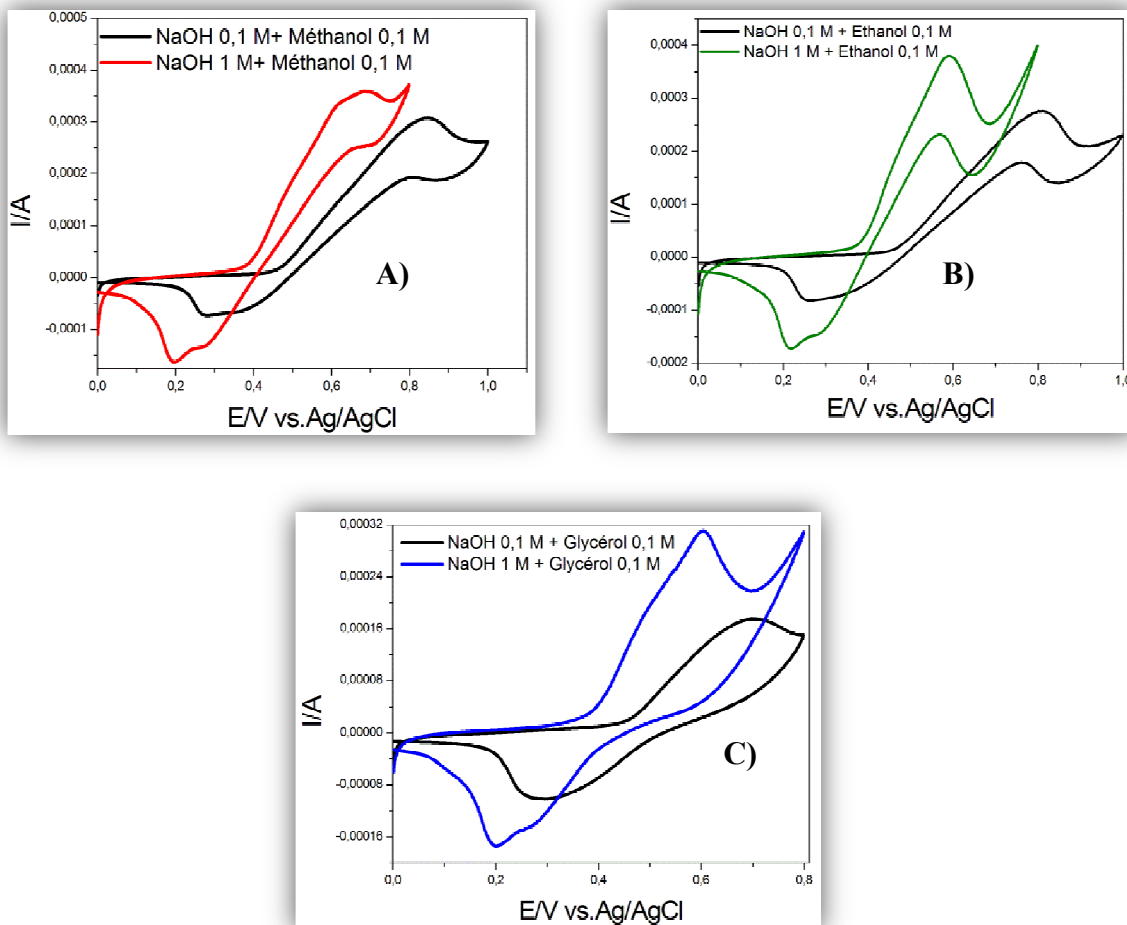


Figure V.7 : Voltammogrammes cycliques de l'effet de la variation de la concentration des alcools sur l'électrooxydation de: glycérol, méthanol et éthanol.

V.3.2. Influence de la concentration de l'alcool

L'influence de la concentration de l'alcool a été étudiée en variant sa concentration de 0,1 à 1 M tout en gardant la concentration de l'électrolyte support constante (1 M). Les voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol, éthanol et glycérol sont regroupés dans la figure V.8.

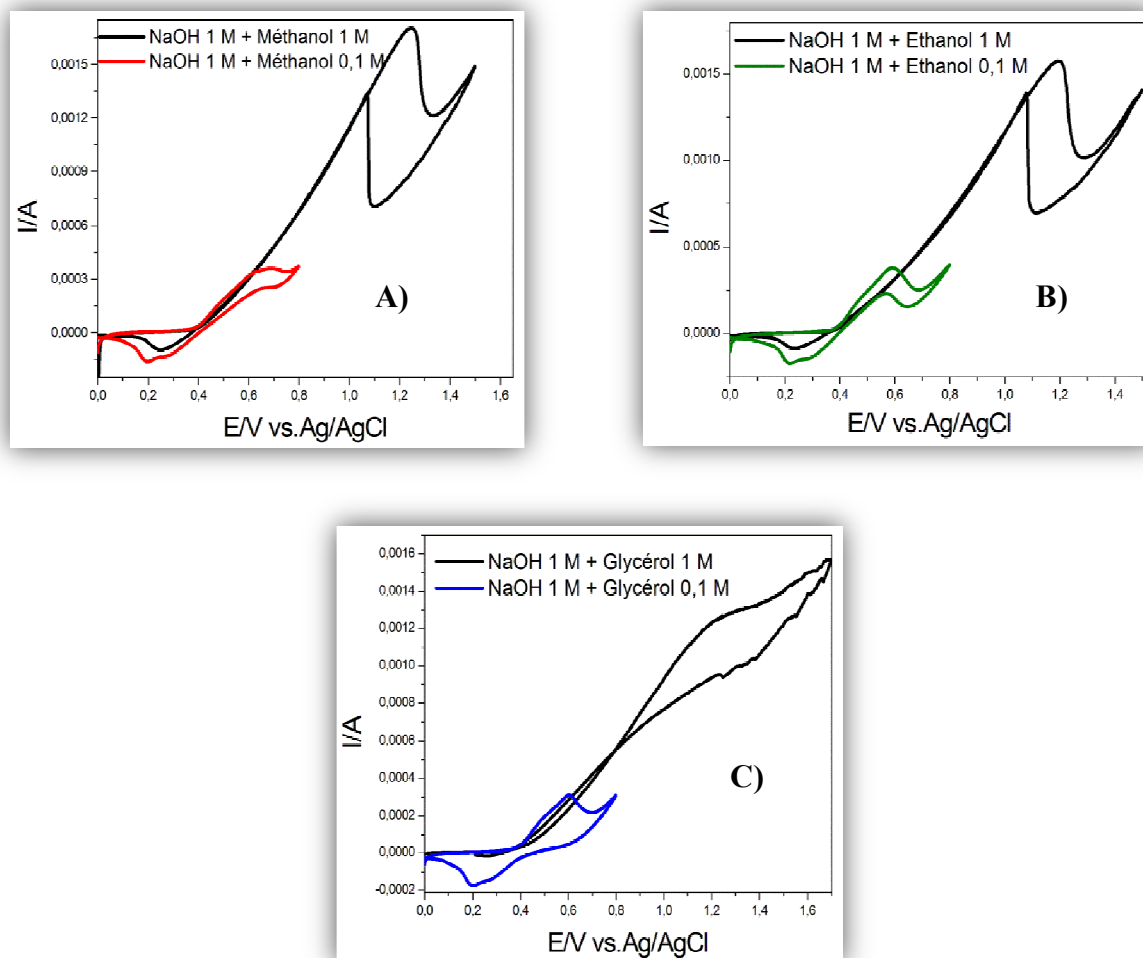


Figure V.8 : Voltammogrammes cycliques de l'effet de la variation de la concentration des alcools : méthanol : A), éthanol : B) et glycérol : C) sur leur électrooxydation.

Nous remarquons que l'allure de la courbe ne change pas avec l'augmentation de la concentration. Cependant, on note une nette augmentation de l'amplitude du courant de pic avec un potentiel de pic qui se décale vers les valeurs positives. L'amplitude du pic a augmenté de 471 % pour le méthanol; 418,57% pour éthanol et 389,8 % pour le glycérol lorsque la concentration de l'alcool a été multipliée par 10.

V.4. L'électrooxydation des alcools

L'électrooxydation des alcools en l'occurrence; méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol a été réalisée sur l'électrode de mine crayon modifiée avec le nickel déposé dans les conditions suivantes : Température : 21°C, vitesse de balayage: 50 mVs⁻¹, nombre de cycles: 15 cycles.

Le choix de cette électrode est basé sur l'étude préliminaire réalisée pour l'électrooxydation du glycérol. L'effet de la concentration du NaOH, l'effet de la concentration de l'alcool ainsi que la température ont été examinés.

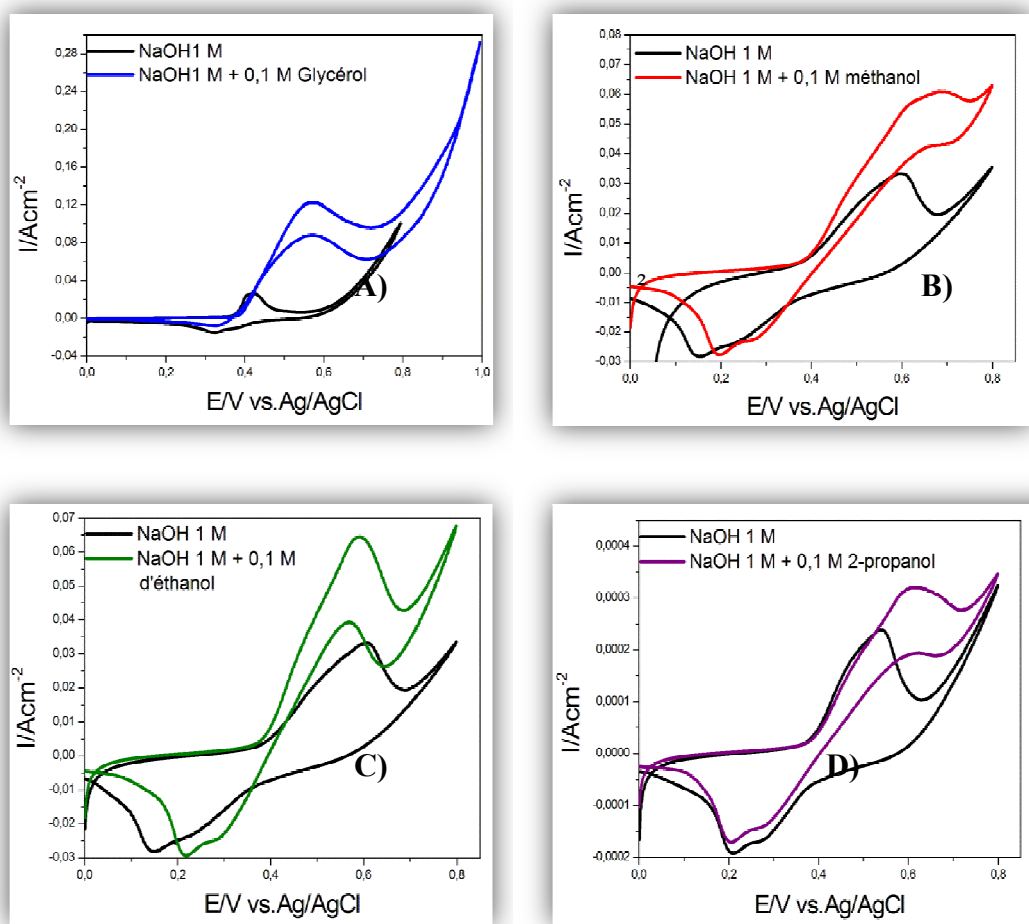


Figure V.9 : Voltammogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés dans une solution de NaOH 1 M.

Les voltammogrammes de l'électrooxydation des alcools en comparaison avec celui de l'électrolyte support sont regroupés dans la figure V.9. On remarque qu'il y a une similitude dans l'allure de tous les voltammogrammes. On observe un pic d'oxydation au cours du balayage aller et un autre pic d'oxydation au cours du balayage retour. Le début d'oxydation coïncide avec le début de formation de $Ni(OH)_2$ sur l'électrode activée. Le pic aller correspond à l'oxydation anodique de l'alcool alors que le pic retour correspond probablement à l'oxydation des produits de la réaction d'oxydation du glycérol [Nacef, 2006 ; Chelaghmia, 2008 ; Chelaghmia, 2012 ;].

V.4.1. Influence de la température sur l'électrooxydation des alcools

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'électrooxydation des alcools, nous avons varié la température opératoire de 25 à 45 °C. Les figures 10 à 12 regroupent les voltamogrammes de l'électrooxydation des alcools à différentes températures.

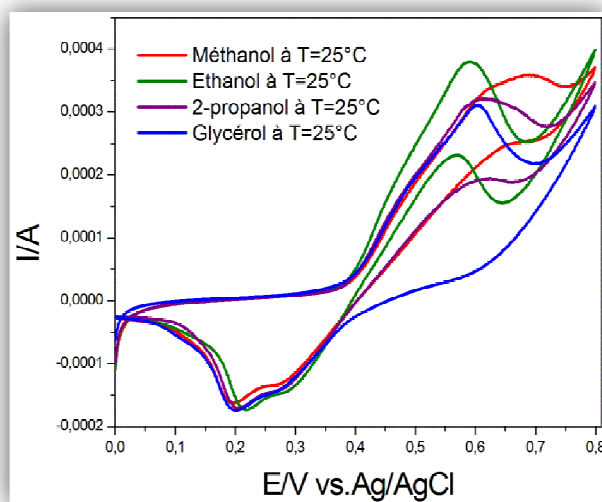


Figure V.10 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés, à la température de 25 °C.

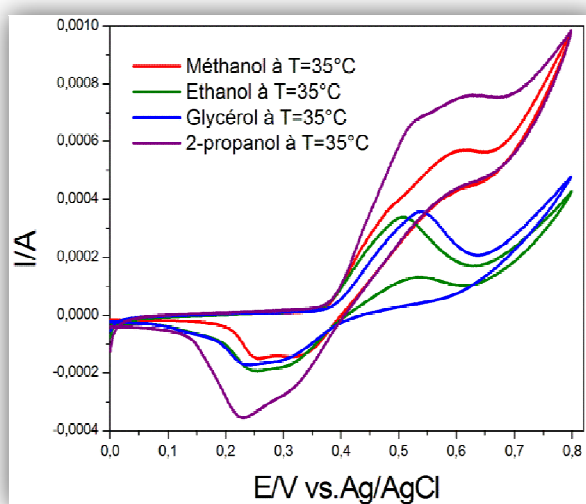


Figure V.11 : Voltamogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés à la température de 35 °C.

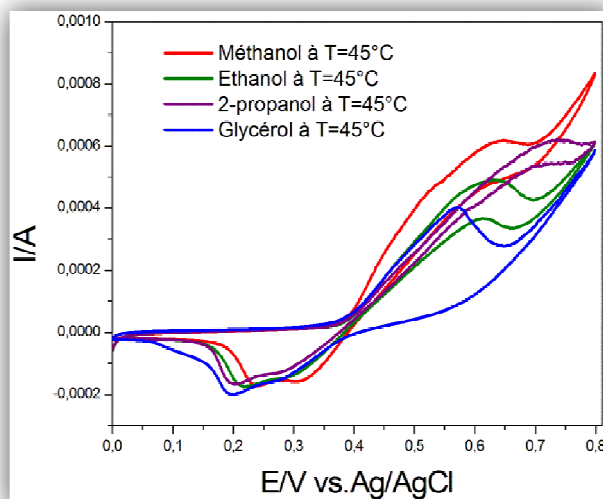


Figure V.12 : Voltammogrammes cycliques d'électrooxydation des différents alcools utilisés à la température de 45°C.

Il ne semble pas y avoir une tendance de l'évolution de l'électrooxydation des alcools en fonction de la température. Lorsque la température opératoire est de 25 °C, l'éthanol présente la meilleure performance en termes de courant de pic, suivi du méthanol, 2-propanol et glycérol.

Lorsque la température opératoire est de 35 °C, le 2-propanol montre le plus grand courant de pic, suivi par le méthanol, éthanol et glycérol. Ces deux derniers alcools présentent la même densité de courant de pic.

En augmentant la température à 45 °C, le méthanol présente le meilleur courant de pic suivi par le 2-propanol, puis l'éthanol et glycérol.

Il paraît que la cinétique d'électrooxydation du méthanol et 2-propanol est plus sensible à la température que l'éthanol et le glycérol.

V.5. Discussion des résultats

A la lumière des résultats obtenus, il paraît que les conditions d'électrodéposition du Ni sur la mine de crayon a une grande influence sur la cinétique d'électrooxydation des alcools. Ceci était prévisible car nous avons vu au cours du chapitre précédent que les conditions de déposition électrolytique permettaient d'avoir des dépôts différents en termes de taux de couverture et de taille des particules. Le pH de la solution d'électrodéposition a beaucoup d'influence sur la qualité de dépôt réalisé. La disponibilité amoindrie des ions Ni^{2+} lorsque le pH diminue fait que la quantité de Ni électrodéposé soit plus petite. Lorsque le nombre de cycles effectué par

balayage voltampérométrique cyclique est petit, la couverture de l'électrode n'est pas totale. Lorsque le nombre de cycles augmente cela provoque le dépôt d'une couche de Ni plus compacte et lisse ce qui réduit la surface électroactive réelle. L'électrode la plus performante a été utilisée pour étudier l'électrooxydation du méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol en milieu alcalin. Le résultat le plus important auquel nous sommes arrivés montre que le glycérol et le 2-propanol sont de sérieux candidats pour remplacer le méthanol et l'éthanol pour l'application pile à combustible.

V.6. Conclusion

Les électrodes élaborées par électrodéposition du nickel sur mines de crayon ont été utilisées pour l'électrooxydation des alcools pour application pile à combustible. Les résultats montrent que le glycérol et 2-propanol peuvent, selon les conditions opératoires, remplacer le méthanol et l'éthanol. Ce résultat est d'autant plus intéressant car le glycérol et 2-propanol sont moins toxiques que le méthanol.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le nickel est un matériau très intéressant. Il est présent partout dans la vie courante et indispensable pour les équipements industriels. Quant il est utilisé en alliage, il améliore les propriétés de nombreux alliages ferreux ou non ferreux. Il est également utilisé en tant que catalyseurs pour plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques.

Dans ce travail, des dépôts de nickel ont été préparés par la méthode d'électrodéposition de nickel sur la mine de crayon en graphite simple par la méthode de voltammétrie cyclique avec différentes vitesses de balayage, différents pH de la solution. Le nombre de cycles lors de l'électrodéposition ont été également variés.

La solution électrolytique était composée de sulfate de nickel hexahydraté et de sulfate de sodium 0,1 M chacun.

Les électrodes ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par diffraction aux rayons X.

Il paraît, également, que les conditions opératoires d'électrodéposition influencent beaucoup la qualité du dépôt en terme de la taille des grains et de taux de couverture de la surface de graphite en nickel.

Les bornes de potentiel d'électrodéposition ont été changées afin de comprendre le phénomène de dépôt de Ni.

Les dépôts réalisés ont été activés en milieu NaOH 0,1 M. Le choix de la meilleure concentration de l'électrolyte support a été fait en traçant des voltamogrammes cycliques dans 0,05 M ; 0,1 M ; 0,5 M ; 1 M et 2 M. La solution de NaOH 1 M a été choisie pour la suite de l'investigation.

La caractérisation électrochimique a permis le calcul de la constante standard apparente de transfert de charge (K_s), le coefficient de transfert d'électron (αn), le potentiel thermodynamique standard (E^0) et le taux de couverture (Γ) en espèces électroactives. Ces paramètres sont très influencés par les conditions de dépôt de nickel.

Les électrodes ont été utilisées pour l'électrooxydation des alcools pour application pile à combustible. Nous avons trouvé que le méthanol et le 2-propanol sont très influencés par la température. Cependant le glycérol et 2-propanol peuvent, selon les conditions opératoires, remplacer le méthanol et l'éthanol. Ce résultat est d'autant plus intéressant car le glycérol et 2-propanol sont moins toxiques que le méthanol.

ملخص

يشير هذا العمل إلى تحضير العديد من الأقطاب الكهربائية من النيكل باستعمال حمام مكون من كبريتات الصوديوم وكبريتات النيكل. تمتحضر الترسبات على اقلام التغليف: قلم رصاص من الجرافيت من الدرجة ب. تختلف الأقطاب الكهربائية في ظروف تشغيل التغليف الكهربائي.

تمت دراسة الأقطاب الكهربائية بطرق كهروكيميائية وبمسح المجهر الإلكتروني وكذلك حيود الأشعة السينية. تم اختبار الأقطاب الكهربائية المعدة للتأكسد الكهربائي للعديد من المحاليل الكحولية كالميثانول والإيثانول والبروبانول والجليسرول في الوسط القاعدي الذي يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم.

لقد وجدنا ارتباطاً بين النتائج الكهروكيميائية والنتائج التي عثر عليها في حيود الأشعة السينية ، ويبدو أيضاً أن ظروف تشغيل التغليف الكهربائي تؤثر بشكل كبير على جودة الرواسب من حيث حجم الحبوب ومعدل تغطية النيكل لسطح الجرافيت. أظهرت دراسة التأكسد الكهربائي لمختلف الكحوليات (الميثانول والإيثانول والبروبانول والجليسرول) على راسب النيكل المختلفة أنه عند درجة حرارة 25 مئوية ، يكون للإيثانول أفضل أداء من حيث ذروة التيار، تليها الميثانول ، 2- البروبانول والجليسرول.

عندما تزيد درجة الحرارة ، يكون للميثانول و 2-بروبانول تيار ذروة أعلى من الكحولين الآخرين. يبدو أن حركة التأكسد الكهربائي للميثانول والبروبانول أكثر حساسية لدرجة الحرارة من الإيثانول والجليسرول. تظهر الأقطاب الكهربائية المحضرة بطريقة بسيطة وعملية كمرشحين واعدين لاستخدامها كقطب في خلايا الوقود المستعملة للكحول مباشرة.

Résumé

Ce travail rapporte l'élaboration de plusieurs électrode par électrodéposition du nickel à partir d'un bain composé de sulfate de sodium et de sulfate de nickel hexahydraté. Les dépôts ont été réalisés sur des mines de crayons en graphite de grade B. Les électrodes diffèrent par les conditions opératoires d'électrodéposition.

Les électrodes ont été caractérisées par des méthodes électrochimiques et par Le microscope électronique à balayage ainsi que par diffraction aux rayons X.

Les électrodes préparées ont été testées pour l'électrooxydation de plusieurs alcools, méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol dans le milieu basique contenant du NaOH.

Nous avons trouvé une corrélation entre les résultats électrochimiques et ceux trouvés par diffraction aux rayons X. Il paraît, également, que les conditions opératoires d'électrodéposition influencent beaucoup la qualité du dépôt en terme de la taille des grains et le taux de couverture de la surface de graphite en nickel.

L'étude de l'électrooxydation des différents alcools (méthanol, éthanol, 2-propanol et glycérol) sur les différents dépôts de nickel a montré qu'à 25 °C, l'éthanol présente la meilleure performance en termes de courant de pic, suivi du méthanol, 2-propanol et glycérol.

Lorsque la température augmente le méthanol et 2-propanol présentent un courant de pic supérieur aux deux autres alcools. Il paraît que la cinétique d'électrooxydation du méthanol et 2-propanol est plus sensible à la température que l'éthanol et le glycérol.

Les électrodes préparées par une méthode simple et pratique paraissent comme des candidats prometteurs pour l'utilisation dans matériau d'anode dans les piles à combustible à alcool direct.

Références

Références

- Aquaportail <https://www.aquaportail.com/definition-791-glycerol.html> 10/02/2018.
- Arvinte, 2015 Arvinte A, Doroftei F, Pinteala M, Comparative électrodéposition of Ni-Co nanoparticules on carbon materials and their efficiency in electrochemical oxidation of glucose.
- Ben Amor, 2014 Ben Amor Y, Frateur I, Mat P, Boualam M, Dépôt chimique de nickel, synthèse bibliographique, 2014.
- Blunier, 1994 Blunier B et Miraoui A R, Piles à combustible, Principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés, Ellipses, Technosup, 2007.
- Chelaghmia, 2008 Chelaghmia M L, NACEF M, AFFOUNE A M, Elaboration d'électrocatalyseur platine-nickel pour l'oxydation anodique du méthanol', Algerian Journal of Advanced Materials, 5 (2008) 413-417.
- Chelaghmia, 2012 NACEF M, CHELAGHMIA M L, AFFOUNE A M, Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium, Journal of Applied Electrochemistry, 42:10 (2012) 819-826.
- Chelaghmia, 2013 Chelaghmia M L, Elaboration et caractérisation d'électrocatalyseurs pour l'oxydation anodique des alcools, thèse de doctorat (2013).
- Chelaghmia, 2018 Chelaghmia M L, Nacef M, Affoune A M et Pontié M et Derabla T, Facile Synthesis of Ni(OH)₂ Modified Disposable Pencil Graphite Electrode and its Application for Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor, 2018, Journal of Electroanalysis 2018.
- Djaghout, 2010 Djaghout I, Etude de mécanisme d'action des brillanters sur le dépôt électrolytique de nickel, thèse de Magister, département de génie des procédés université de Guelma (2010).
- Djaghout, 2016 Djaghout I, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, thèse de doctorat, département de génie des procédés, université de Guelma (2016).
- Eduscol <https://eduscol.education.fr/orbito/pedago/pileh2/pile1.htm>.
- Eramet, 1996 Société Eramet, Métallurgie du nickel, M 2 250, 1996, Techniques de l'Ingénieur.
- Faerber 2004 Faerber J, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, institut de physique et chimie des matériaux de strasbourg, 2004.
- Harzalah, 2006 Harzalah W, Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques, thèse de Magister en physique appliquée, université de Mohamed KHIDER de Biskra (2006).
- Intertek <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/>.
- Lacourcelle, 1995 Lacourcelle L, Ingénieur électrochimiste du Conservatoire National des Arts et Métiers Cabinet Galva-Conseils. Études. Formation

Références

- Nickelage chimique M 1 565, 1995, Technique de l'ingénieur.
- Lamy, 1994 Lamy C, Leger J.-M., les piles à combustible : application au véhicule électrique, page C1-266.
- Laviron, 1997 Laviron E, J. Electroanal. Chem. 1979, 101, 19–28.
- Laviron, 2001 Bard A J, Faulkner L R, Electrochemical methods Fundamentals and applications, 2nd ed. John Willey Press, New York, 2001, p 196.
- Nacef, 2006 NACEF M, CHELAGHMIA M L, AFFOUNE A M, UMEDA M, Kinetic of the anodic reaction in direct alcohol fuel cells, Algerian Journal of Advanced Materials, 4 (2006) 95-98.
- Nacef, 2012 Nacef M, Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique des piles à combustibles à électrolyte polymère solide PEMFC thèse de doctorat, département de génie des procédés, université de Guelma (2012).
- Nacef, 2018 Nacef M , Chelaghmia M L, Affoune A M et PontiéM, Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode Journal of Electroanalysis 2018, 3(1), 113 – 120.
- Pourbaix Transformation chimique en solution aqueuse diagramme potentiel-pH Lycée F. Buisson PTSI.
- Wikipedia 1 <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ethanol>, consulté le 23 juin 2019.
- Wikipedia 2 <https://fr.wikipedia.org/wiki/Isopropanol>, consulté le 24 avril 2019.
- Wikipedia 3 <https://fr.wikipedia.org/wiki/Méthanol>, consulté le 18 juin 2019.
- Wikipedia 4 <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- Zpag <https://www.zpag.net/Mineraux/G/Garnierite.htm>.