

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI- BORDJ BOU ARRERIDJ

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Elaboration et caractérisation d'électrodes modifiées pour la production d'hydrogène

Présenté par :

✓ FERRAH Zohra

✓ DERRADJ Ilham

Le : 10 / 06 / 2025

Jury de soutenance :

Président	Dilmi Abdelkader	MCB	Université MEBEI-BBA
Encadreur	Tennah Farid	MCB	Université MEBEI-BBA
Examineur	M. R. Khelladi	Pr	Université MEBEI-BBA

Année Universitaire :2024-2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*À ceux dont les prières ont été la source de ma réussite,
et dont la satisfaction est le plus grand trésor...*

*À ma mère, l'âme de mon cœur et la lumière de ma vie,
toi qui as veillé sur mon repos, et versé en silence des larmes pour mon
sourire,
tous les mots de gratitude pâlissent devant ton amour infini.*

*Et à mon père RABEH, le pilier sur lequel je me suis toujours
appuyée,
toi qui m'as appris que la persévérance accomplit des miracles,
tu étais toujours derrière mes pas, les transformant en succès,
et semant en moi la confiance.*

À mes très chères sœurs SARA.NASSIMA

À mes très chers frères.TOU.MI.SAMIR

À mon neveu Nadjem Eddine et à ses sœurs Doha et Jaqwa

À ma chère amie et collègue de mémoire Derradj ILHAM

*Je te remercie du fond du cœur pour ton amitié sincère et ton soutien tout
au long de ce parcours.*

À toute la famille grande et petite.

À tous mes amies surtout.

*À tous ceux qui me sont chers.À tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades
de Master*

Zohra.....

Dédicace

Du plus profond de mon cœur, je dédie ce travail à toutes les personnes chères à mon cœur :

*À mon cher père Boubekeur et à ma chère mère,
Merci pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez offerts depuis
mon enfance.*

*Que vos bénédictions m'accompagnent toujours. Que ce travail modeste
soit le fruit de vos innombrables sacrifices.*

*À tous les membres de la famille Derradj (Siham, Hadjira,
Khalissa),
et à mon cher frère Abdelmounaim,
Merci pour votre amour et votre soutien constants. Je vous souhaite
santé et sécurité.*

*À tous mes amis et collègues du département de chimie analytique –
Master 2,
et tout particulièrement à Ferrah Zahra,
Je te remercie du fond du cœur pour ton amitié sincère et ton soutien tout
au long de ce parcours.
Je te souhaite plein de réussite et de bonheur dans ta vie académique et
professionnelle. Que tous tes souhaits se réalisent.*

ILHAM,,,

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Analytique- Université de Bordj Bou Arreridj et du Laboratoire de Chimie sous la direction de Monsieur Tennah Farid. Tout d'abord, je tiens à adresser mes sincères remerciements du fond du cœur au Dr Tennah, directeur de notre mémoire, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les informations scientifiques qu'il apporte, ainsi que pour les conseils et l'encouragement pour réaliser ce travail. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Je remercie M. Ait Maammar Slimane pour son aide et pour avoir fourni tout le nécessaire pour travailler au laboratoire. Je tenons à remercier Dr. Dilmi Abdelkader d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et d'étudier notre mémoire. Je remercie également Pr M. R. Khelladi et d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner notre travail. Un grand merci à mes camarades de la promotion (2024-2025) Chimie analytique université Mohamed El Bachir El Ibrahim.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière, Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahim-Bordj Bou Arreridj.

Merci à vous tous.

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale 1

Références bibliographiques..... 3

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A : Généralités sur l'hydrogène vert

I.1. Introduction 5

I.2. Historique de l'hydrogène 5

I.3. Définition de l'hydrogène 6

I.4. Caractérisation de l'hydrogène..... 6

I.4.1. Propriétés physiques..... 6

I.4.2. Propriétés chimiques..... 7

I.5. Classification selon le mode de production (hydrogène gris, bleu, vert, blanc) 8

I.6. Production de l'hydrogène 9

I.7. Différents procédés de production 10

I.7.1. Reformage des combustibles fossiles à la vapeur d'eau (ou vaporeformage) 11

I.7.2. Oxydation partielle..... 11

I.7.3. Reformage aérotherme..... 11

I.7.4. Électrolyse de l'eau..... 12

I.7.5. Gazéification et pyrolyse de biomasse (en particulier de charbon de bois)..... 12

I.8. Autres procédés à l'état de recherche..... 12

I.9. Technologies de production d'hydrogène "vert" 13

I.9.1. Photo-électrolyse de l'eau..... 13

I.9.1.1. Le procédé et ses avantages 13

I.9.1.2. Les obstacles	14
I.9.1.3. Évolution des coûts	15
I.9.2. Dissociation thermochimique de l'eau	15
I.9.2.1. Le procédé et ses avantages	15
I.9.2.2. Les obstacles	16
I.9.2.3. Évolution des coûts	16
I.9.3. Utilisation de micro-organismes photosynthétiques	17
I.9.3.1. Le procédé et ses avantages	17
I.9.3.2. Les obstacles	18
I.9.4. Production d'hydrogène vert par électrolyse microbienne.....	18
I.10. Stockage de l'hydrogène vert.....	19
I.10.1. Stockage chimique.....	19
I.10.2. Adsorption.....	19
I.10.3. Stockage physique.....	20
I.11. Utilisation de l'hydrogène vert.....	20
PARTIE B: Notions générales sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées	21
I.12. Définition des polymères conducteurs	22
I.12.1. Les grandes familles des polymères conducteurs	22
I.12.2. La polyaniline.....	23
I.12.3. La structure de la polyaniline	23
I.12.4. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline	24
I.12.4.1. Synthèse par voie chimique	25
I.12.4.2. Synthèse par voie électrochimique	26
I.12.5. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline.....	26
I.12.6. Mécanismes de dopage de la polyaniline.....	28
I.13. Définition de “déposition” et “électrodéposition	28
I.14. Électrodéposition d'un métal	29
I.15. Mécanisme de l'électrodéposition d'un métal	30

I.16. Electrodeposition de nickel	31
I.17. Caractéristiques physicochimiques du nickel	32
I.17.1. Propriétés physiques.....	32
I.17.2. Propriétés chimiques et électrochimiques.....	32
Références Bibliographiques.....	34
Chapitre II : Méthodes expérimentales	37
II.1. Produits chimiques et matériel.....	38
II.2. Matériels	38
II.2.1. Cellule électrochimique.....	38
II.2.2. Electrodes.....	39
II.3. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	39
II.3.1. Techniques d'analyse électrochimiques	39
II.3.1.1. Voltammétrie cyclique	40
II.3.1.2. Chronoampérométrie	41
II.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
II.3.1.4. Courbe potentiodynamique.....	46
II.3.1.5. Courbes de polarisation linéaire (droites de Tafel)	46
II.3.2. Analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM)	48
Références Bibliographiques.....	50
Chapitre III : Résultats et discussion	51
III.1. Introduction	52
III.2. Elaboration et étude électrochimique de l'électrode de travail (Graphite /polyaniline + nickel).....	52
III.2.1. Voltammétrie cyclique de l'électrode de graphite dans H ₂ SO ₄ 0.50 M (ligne de base).....	52
III.2.2. Voltammétrie cyclique de l'oxydation de l'aniline sur graphite	53
III.2.3. Voltammétrie cyclique de la déposition de la polyaniline sur graphite	54

III.2.4. Voltammétrie cyclique de la PANI dans H ₂ SO ₄ sans aniline (anodique et cathodique)	55
III.3. Voltammétrie cyclique de la déposition du Nickel sur la polyaniline.....	57
III.3.1. Voltammétrie cyclique de la déposition du Nickel sur la polyaniline.....	58
III.3.2. Voltammétrie cyclique du nickel déposé dans H ₂ SO ₄ sans Ni.....	59
III.4. Etude électrochimique de la déposition de la polyaniline sur le graphite par chronoampérométrie	60
III.4.1. Influence du potentiel de déposition.....	60
III.4.2. Influence du temps de déposition	62
III.5. Etude électrochimique de la déposition du Nickel sur la polyaniline par chronoampérométrie	64
III.6. Etude électrochimique de la REH sur l'électrode Nickel/Polyaniline/Graphite	65
III.6.1. Courbes de voltammétrie cyclique (VC)	65
III.6.2. Courbes de voltammétrie linéaire (VL).....	67
III.6.3. Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	69
III.6.4. Tests de stabilité de l'électrode pour la REH	70
III.6.5. Effet du substrat.....	72
III.7. Caractérisation morphologique par AFM.....	74
Références Bibliographiques.....	76
Conclusion générale	77
Résumé	78

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma illustrant les couleurs de l'hydrogène et leurs sources de production.....	9
Figure I.2. Production et consommation de l'hydrogène dans le monde.....	10
Figure I.3 : La filière hydrogène.....	13
Figure I.4 : Exemple de procédé de photo-électrolyse de l'eau.....	14
Figure I.5: Cycle cérium-oxyde couplé à un système solaire thermodynamique à concentration.....	16
Figure I.6: Schéma de principe du fonctionnement d'une CEM.....	18
Figure I.7 : Modèle de la synthèse d'un polymère.....	22
Figure I.8: Quelques exemples des polymères organiques conducteurs.....	22
Figure I.9: Schéma de la polyaniline.....	23
Figure I.10: Structure de polyaniline	23
Figure I.11: structures chimiques des différentes formes de la polyaniline.....	24
Figure I.12: Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide).....	25
Figure I.13 : Formation du cation radical de l'aniline.....	27
Figure I.14 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	27
Figure I.15 : Couplage de deux cations-radicaux.....	27
Figure I.16: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	28
Figure I.17: Illustration schématique de l'électro placage.....	30
Figure I.18: Stades initiaux intervenant lors de l'électro cristallisation.....	31
Figure I.19: Diagramme tension - pH du système nickel-H ₂ O à 25°C.....	33
Figure II.1: a)montage expérimental utilisé pour la dissolution anodique b) Cellule Electrochimique à trois Electrodes.....	38
Figure II.2 : Les électrodes utilisées.....	39
Figure II.3: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs.....	40
Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	42
Figure II.5 : Schéma d'une fonction de transfert.....	44
Figure II.6 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique Equivalent au circuit de Randels.....	46
Figure II.7 : Circuit équivalent de Randles.....	46
Figure II.8 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel....	48

Figure II.9 : Principe d'un microscope à force atomique.....	49
Figure III.1: Voltammétrie cyclique de l'électrode de graphite dans H_2SO_4 0.50M (vitesse de balayage de potentiel =50 mV/s).....	53
Figure III.2 : Voltammétrie cyclique de l'aniline 0.10M dans H_2SO_4 0.50M sur l'électrode de graphite (v_b =50 mV/s)	54
Figure III.3 : Voltammétrie cyclique de déposition de la polyaniline (10 cycles) sur l'électrode de graphite dans une solution d'aniline 0.10M dans H_2SO_4 0.50M (v_b =50 mV/s).....	55
Figure III.4 : Voltammétrie cyclique anodique de la polyaniline (déposée sur l'électrode de graphite) dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline (v_b =50 mV/s).....	56
Figure III.5 : Voltammétrie cyclique cathodique de la polyaniline (déposée sur l'électrode de graphite) dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline (v_b =50 mV/s).....	57
Figure III.6 : Voltammétrie cyclique cathodique d'une solution de NiSO_4 0.20M dans H_2SO_4 0.50M sur polyaniline (déposée sur graphite) (v_b =50 mV/s).....	58
Figure III.7: Voltammétrie cyclique de déposition du nickel (10 cycles) sur polyaniline dans une solution de NiSO_4 0.20M dans H_2SO_4 0.50M (v_b =50 mV/s).....	59
Figure III.8 : Voltammétrie cyclique cathodique de Nickel/PANI dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte de Ni^{2+} (v_b =50 mV/s).....	60
Figure III.9 : Courbes de chronoampérométrie de déposition de la polyaniline sur le graphite dans une solution d'aniline 0.20M dissoute dans H_2SO_4 0.50M sous différentes valeurs de potentiel (temps de déposition=5 min)	61
Figure III.10 : Courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite sous différentes valeurs de potentiel dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline (v_b =50 mV/s).....	62
Figure III.11 : Courbes de chronoampérométrie de déposition de la polyaniline sur le graphite dans une solution d'aniline 0.20M dissoute dans H_2SO_4 0.50M à différentes valeurs de temps de déposition (potentiel de déposition =850 mV)	63
Figure III.12: Courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite à différentes valeurs de temps de déposition dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline (v_b =50 mV/s)...	64

Figure III.13 : Courbes de chronoampérométrie de déposition du Ni sur la polyaniline dans une solution de NiSO ₄ 0.20M/H ₂ SO ₄ 0.50M sous différentes valeurs de potentiel (temps de déposition =5 min).....	65
Figure III.14 : Courbes de VC (0 à -1.0 V) du Ni déposé sous différents potentiels sur la polyaniline dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=50 mV/s)	66
Figure III.15 : Courbes de VC (0 à -1.5 V) du Ni déposé sous différents potentiels sur la polyaniline dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=50 mV/s)	66
Figure III.16 : Courbes de VL (0 à -1.0 V) du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=2 mV/s).....	68
Figure III.17 : Courbes de Tafel du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=2 mV/s)	68
Figure III.18 : Diagrammes de Nyquist du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺	70
Figure III.19: Tests de stabilité de l'électrode Ni/polyaniline/graphite à la REH dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ à différents potentiels appliqués	71
Figure III.20 : Courbes de VL (0 à -1.0 V) de différentes électrodes dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=2 mV/s).....	72
Figure III.21 : Courbes de Tafel de différentes électrodes dans une solution H ₂ SO ₄ 0.50 M exempte de Ni ²⁺ (vb=2 mV/s).	73
Figure III.22: Images AFM en 2D et 3D de la polyaniline (a) et de nickel/polyaniline (b)..	75

Liste des Tableaux

Tableau I.1: présente ses propriétés physiques.....	7
Tableau I.2: Propriétés chimiques de l'hydrogène.....	8
Tableau I.3: Origine de l'hydrogène produit (coproduction incluse).....	10
Tableau I.4: Synthèse étude Département de l'Énergie.....	17
Tableau I.5: Les différents propriétés du Nickel.....	32
Tableau III.1: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes élaborées (Ni/Pani/Graphite) par la méthode de Tafel	69
Tableau III.2: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes élaborées (Ni/Pani/Graphite) par la SIE	70
Tableau III.3: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes par la méthode de Tafel	73

Liste des symboles

H₂ : dihydrogène

CO₂ : dioxyde de carbone

CSC : captage et stockage du carbone

SMR : Steam Methane Reforming

CO : monoxyde de carbone

CH₄ : méthane

PSA : Pressure Swing Adsorption

ATR : autothermal reforming

SOE : électrolyse des oxydes solides

PEM : Electrolyseur à membrane échangeuse de proton

PA : Polyénique

PANI : Polyaniline

PPY : Polypyrrole

H₂SO₄: acide sulfurique

Ni : nickel

C₆H₇N : Aniline

ET : électrode de travail

EA : électrode auxiliaire

ER : électrode de référence

VC : Voltammétrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

VL : Voltammétrie linéaire

REH : réaction d'évolution de l'hydrogène

AFM : Microscopie à force atomique

Pt : Platine.

T : Température (°C).

T: Temps (s).

Introduction générale

Introduction générale

Face aux enjeux environnementaux croissants et à l'épuisement progressif des ressources fossiles, la transition vers des sources d'énergie propres et durables est devenue une priorité mondiale [1]. Dans ce contexte, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique prometteur, notamment lorsqu'il est produit à partir de ressources renouvelables [2].

L'**hydrogène vert**, obtenu par électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité issue d'énergies renouvelables, représente ainsi une alternative sérieuse aux combustibles fossiles [3]. La production d'hydrogène par électrolyse constitue une voie technologique propre, ne générant pas d'émissions de CO₂, à condition que l'électricité utilisée provienne de sources décarbonées [4]. Toutefois, plusieurs défis techniques et économiques subsistent, notamment en ce qui concerne le rendement des électrodes, le coût des matériaux, et la durabilité des dispositifs électrochimiques.

Dans ce travail, une attention particulière est portée au développement d'électrodes alternatives aux matériaux nobles tels que le platine, dont l'efficacité est bien connue mais dont le coût et la rareté limitent l'usage industriel. À cet effet, des électrodes modifiées à base de nickel et de polyaniline (PANI) ont été préparées et étudiées comme solutions potentielles, offrant un bon compromis entre performance électrocatalytique, coût réduit et faisabilité expérimentale [5].

Ce mémoire s'articule autour de l'étude de la production de l'hydrogène vert par électrolyse de l'eau, en mettant l'accent sur la préparation et la caractérisation d'électrodes modifiées à base de nickel et de PANI. Il s'appuie surtout sur l'utilisation des techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), afin de mieux comprendre le comportement du système étudié.

Le travail est structuré comme suit :

Le **premier chapitre** présente un état de l'art sur l'hydrogène vert, ses modes de production, ainsi que les électrodes modifiées.

Le **deuxième chapitre** détaille les méthodes expérimentales utilisées.

Le **troisième chapitre** est consacré à la présentation et l'analyse des résultats obtenus.

Introduction générale

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats et propose des perspectives futures.

Références Bibliographiques

- [1] Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., & Koppe, M. (2014). Hydrogen storage – A review of the technological options. *Energy*, 36(2), 103–112.
- [2] Zhou, Y., Wang, X., & Chen, Y. (2019). Polyaniline-based composites as promising electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Journal of Energy Chemistry*, 38, 11–27.
- [3] Iulianelli, A., Liguori, S., Wilcox, J., & Basile, A. (2021). Green Hydrogen production by water electrolysis: Current status and future trends. *Chemical Engineering and Processing*, 168, 108639.
- [4] Armaroli, N., & Balzani, V. (2016). The hydrogen issue. *Chemistry–A European Journal*, 22(1), 32–57.
- [5] Messaoudi, Y., Belhadj, H., Khelladi, M. R., & Azizi, A. (2022). *Rational design of NiFe alloys for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction: effects of Ni/Fe molar ratios*. *RSC Advances*, 12(45), 29143.

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A :

Généralités sur l'hydrogène vert

I.1. Introduction

L'hydrogène représente aujourd'hui un enjeu énergétique majeur dans le cadre de la transition vers une économie bas carbone. Grâce à ses propriétés uniques, il peut être utilisé comme vecteur énergétique propre, à condition que sa production soit réalisée à partir de sources renouvelables.

Le concept d'hydrogène vert, produit principalement par électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité issue d'énergies renouvelables éolien, solaire, hydraulique, etc., attire de plus en plus l'attention des chercheurs, des industriels et des décideurs politiques. Il constitue une solution alternative prometteuse aux énergies fossiles, notamment dans les secteurs fortement émetteurs de gaz à effet de serre.

Ce chapitre présente une vue d'ensemble sur l'hydrogène vert, ses caractéristiques, ses différentes méthodes de production, ainsi que les technologies associées à son stockage et son utilisation. Une attention particulière est également portée aux électrodes modifiées, notamment celles à base de polymères conducteurs comme la polyaniline (PANI), en raison de leur rôle prometteur dans les systèmes électrochimiques de production d'hydrogène. Dans le cadre de ce travail, l'accent est mis sur l'intégration de dépôts de nickel (Ni) sur ces films polymères, afin d'améliorer leur activité catalytique pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) [1].

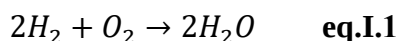
I.2. Historique de l'hydrogène

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du 16^{ème} siècle quand l'alchimiste suisse Paracelse étudia l'action du vitriol, en fait de l'acide sulfurique, sur des copeaux de fer. Il nota seulement qu'il fut intrigué par ce gaz inodore qui s'en dégageait. Il faut ensuite attendre le milieu du 18^{ème} siècle pour que le chimiste britannique Henry Cavendish reprenne les travaux de Paracelse, et que le chimiste suisse Théodore Turquet de Mayerne, en 1773, mette en évidence l'inflammabilité de ce gaz baptisé « air inflammable ». Ces travaux furent ensuite poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français Lavoisier. Il en résulta une communication à l'Académie des Sciences en 1783 ; c'est alors qu'il fut appelé gaz hydrogène, ce qui signifie ; gaz qui produit de l'eau [2]. Dès le début du 19^{ème} siècle, l'hydrogène pénétra de nombreux secteurs industriels, comme la chimie, la pétrochimie et la fabrication des engrais ... et même un peu plus tard, en 1874, dans la littérature avec Jules Verne qui fut très séduit par ses propriétés). Dans le même temps, l'hydrogène commença à être utilisé dans le domaine énergétique pour l'éclairage public et les applications domestiques (le gaz de ville étant un mélange d'hydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone dans des proportions variables.)

dans de nombreux pays, avant d'être progressivement remplacé par le gaz naturel. Depuis, l'hydrogène est de plus en plus utilisé dans divers secteurs industriels, tant pour ses propriétés chimiques que pour ses performances énergétiques [3].

I.3. Définition de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron [4]. C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9ème sur la Terre et le 2ème dans les océans. Son nom proposé en 1787 entre autres par Lavoisier et venant du Grec. La molécule de dihydrogène (H_2) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en fait le dihydrogène. La combustion de 1 kg d'hydrogène libère presque 3 fois plus d'énergie que celle de 1 kg d'essence et ne produit que de l'eau :



L'hydrogène est très abondant à la surface de la terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures, les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène, la biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie.

Comme pour l'électricité, on considérera ainsi que l'hydrogène est un «vecteur» énergétique. L'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante à un coût compétitif et, idéalement, à partir d'énergie bas carbone (nucléaire et renouvelables). On appelle « technologies de l'hydrogène » l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques [5].

I.4. Caractérisation de l'hydrogène

I.4.1. Propriétés physiques

Hydrogène (du grec « qui produit de l'eau »), élément de symbole H, incolore, inodore et insipide. Il représente 75% de la masse de l'univers. C'est l'élément le plus léger. Cependant, il se trouve pratiquement en combinaison avec d'autres éléments tels que l'oxygène, le carbone et l'azote [6].

Sur terre, on le trouve principalement dans l'eau et les hydrocarbures.

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'hydrogène

Masse moléculaire	2.016 g/mol
Electronégativité	2.1
Densité de masse (phase gazeuse)	0.0838 kg/m
Masse volumique (phase liquide)	70.8 kg/m
Température d'ébullition	20 K
Température de fusion	13.8 K
Chaleur latente de fusion	58.23 KJ/kg
Chaleur latente de vaporisation	449.59 KJ/kg
Chaleur latente de sublimation	507.39 KJ/kg
Capacité calorifique (phase gazeuse)	14.9 KJ/kg K
Capacité calorifique (phase liquide)	9.69 KJ/kg K
Valeur de chauffage supérieur	140 MJ/kg
Valeur de chauffage inférieur	120 MJ/kg

I.4.2. Propriétés chimiques

L'hydrogène était déjà connu des alchimistes, qui le préparaient par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure et c'est Lavoisier qui lui donna son nom. La stabilité thermique de la molécule d'hydrogène explique sa faible réactivité à basse température. Il faut amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation. La présence de l'unique électron sur un niveau de faible énergie (le niveau 1s à l'état fondamental) explique la valeur élevée du potentiel d'ionisation ($-13,6$ eV) du même ordre de grandeur que celle du krypton.

La conséquence en est l'absence de composés solides contenant l'hydrogène sous forme d'ions H^+ . L'affinité faible, mais positive (67 kJ.mole^{-1}), limite l'existence d'ions H^- aux combinaisons avec les éléments les plus électropositifs, donc les plus faciles à ioniser. Ces

remarques expliquent que, dans la plupart de ses composés chimiques, l'hydrogène possède des liaisons fortement covalentes [7].

Tableau I.2 : Propriétés chimiques de l'hydrogène.

Propriétés	Valeur
Masse volumique (Kg/m ³)	0.08
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	0.61
Température d'autoinflammation dans l'air (°C)	585
Limites d'inflammabilité dans l'air (%vol) aux conditions normales de température et de pression	4-75
Limites de détonation dans l'air (%vol)	13-65
Énergie minimale d'inflammation pour un mélange air combustible dans les proportions stœchiométriques (ml)	0.02(29.5% H ₂ dans l'air)
Énergie explosive (kgTNT/m ³)	2.02
Vitesse de combustion dans l'air (m/s)	2.70
Vitesse de détonation (m/s)	1500-2100
Température de flamme (°C)	2045

I.5. Classification selon le mode de production (hydrogène gris, bleu, vert, blanc)

L'hydrogène est classé en différentes catégories selon ses méthodes de production. Des couleurs lui sont parfois associées (de façon plus ou moins fréquente) en fonction de ce mode de production et l'impact environnemental :

- **L'hydrogène « gris »** : produit à partir de sources fossiles, principalement par reformage du méthane (gaz naturel). Ce processus génère des émissions significatives de dioxyde de carbone (CO₂). L'hydrogène est parfois également dit « **noir** » ou « **marron** » lorsqu'il est produit à partir de charbon.

- **L'hydrogène « bleu »** : également produit à partir de sources fossiles, mais en captant et en stockant les volumes de CO₂ émis par le procédé (captage et stockage du carbone, ou CSC), ce qui permet de réduire l'impact par rapport à l'hydrogène gris.
- **L'hydrogène « vert »** : produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité provenant de sources renouvelables, comme l'énergie solaire ou éolienne.
- **L'hydrogène « jaune »** : produit également par électrolyse mais en utilisant de l'électricité d'origine nucléaire pour alimenter l'électrolyseur.
- **L'hydrogène « blanc »** : également appelé « hydrogène naturel », désigne quant à lui l'hydrogène disponible dans la nature, qui n'est pas issu d'une transformation [8].

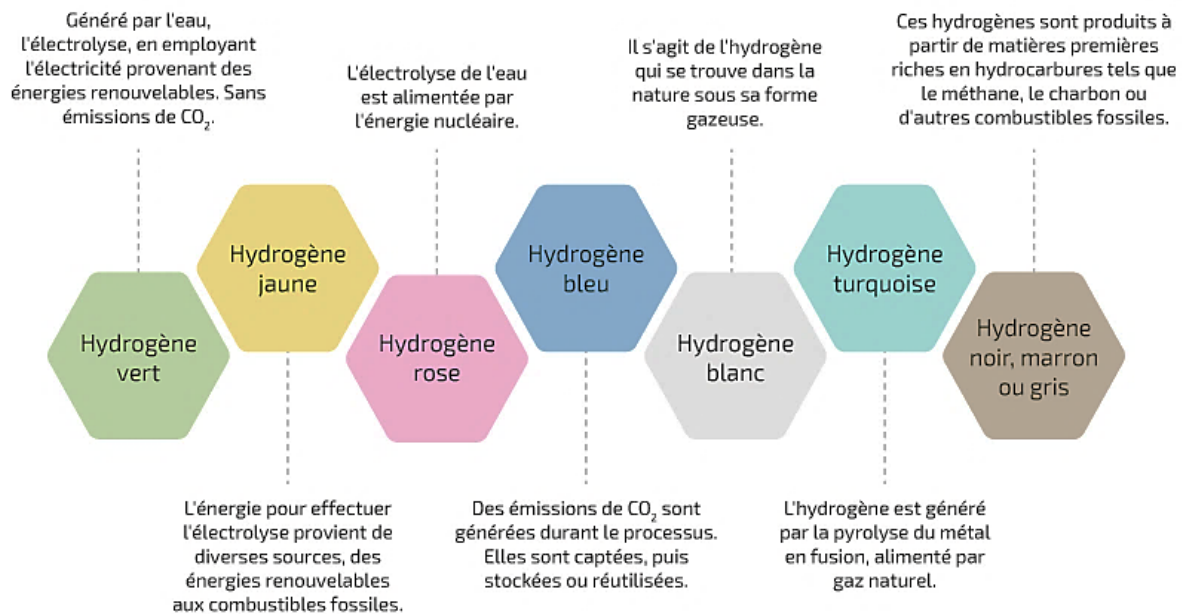


Figure I.1: Schéma illustrant les couleurs de l'hydrogène et leurs sources de production.

I.6. Production de l'hydrogène

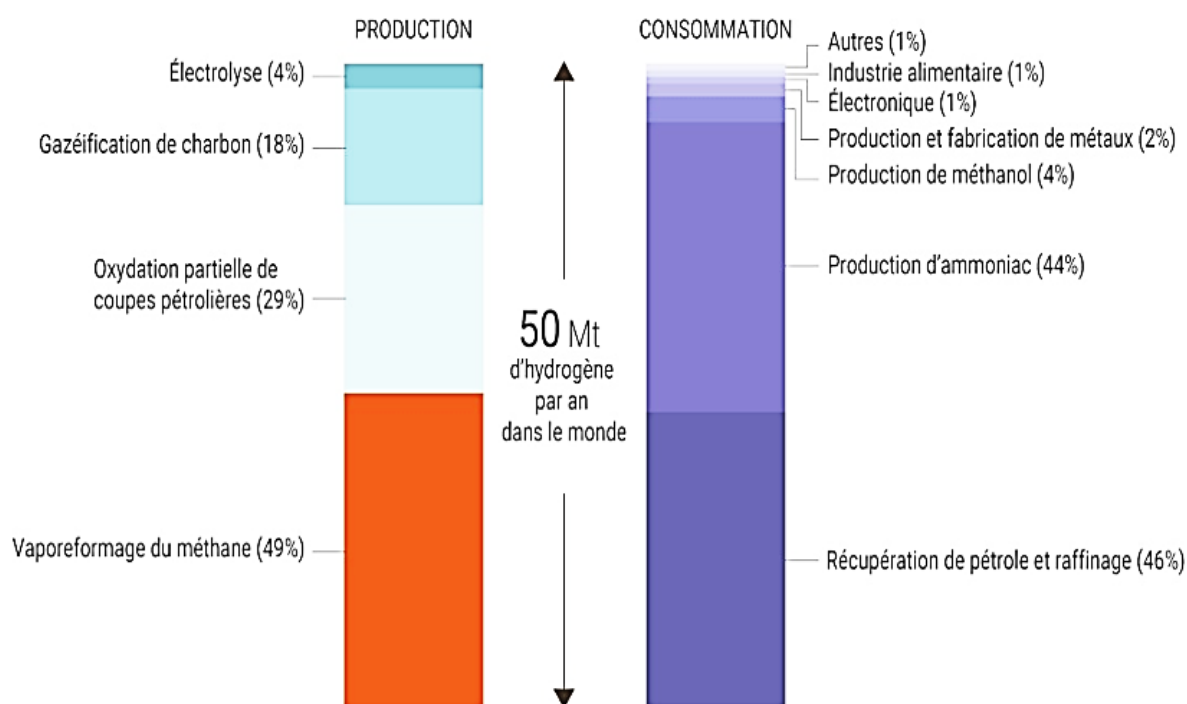
La production d'hydrogène reste dominée par les procédés utilisant des combustibles fossiles, notamment la vaporisation du méthane, qui représente environ 96 % de la production mondiale. Bien que cette technologie soit bien maîtrisée, elle produit d'importantes émissions de CO₂. Cependant, l'électrolyse des énergies renouvelables à base d'eau reste limitée à 4 % de la production. Cependant, compte tenu du changement climatique, l'hydrogène suscite un intérêt croissant et devrait connaître une croissance rapide dans les années à venir [9].

Tableau I.3 : Origine de l'hydrogène produit (coproduction incluse).

Origine de l'hydrogène	Pourcentage
Gaz naturel	49%
Hydrocarbures liquides	29%
Charbon	18%
Électrolyse	4%

I.7. Différents procédés de production

Plus de 96% de la production d'hydrogène est encore issue d'énergies fossiles (gaz naturel, Hydrocarbures liquides, Charbon) **Tableau I.3**. On appelle « hydrogène bas carbone » l'hydrogène produit grâce à une source d'énergie renouvelable ou nucléaire (ou par vaporeformage de gaz naturel si le procédé est associé à une unité de captage, stockage et valorisation du CO₂) [10].

**Figure I.2.** Production et consommation de l'hydrogène dans le monde [10].

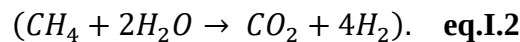
L'hydrogène est produit par la séparation d'éléments chimiques dont l'atome H est un composant et par la mobilisation d'une source d'énergie.

Les différents procédés de la production de l'hydrogène sont :

I.7.1. Reformage des combustibles fossiles à la vapeur d'eau (ou vaporeformage)

Procédé de référence, le plus économique (mais son prix de revient reste bien plus élevé que celui du gaz naturel).

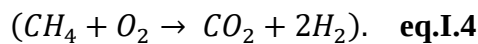
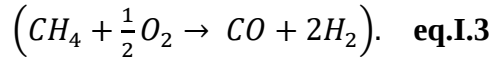
Le vaporeformage du gaz naturel est la méthode la plus courante. Elle casse la molécule de méthane (CH_4), principal composant du gaz naturel, qui possède 4 atomes d'hydrogène, avec de la vapeur d'eau à 900°C . Deux réactions successives permettent de produire de l'hydrogène (H_2) et du dioxyde de carbone (CO_2) :



Ce procédé génère du dioxyde de carbone qui pourrait être capté et stocké dans le futur. Le vaporeformage du biogaz est également possible [10].

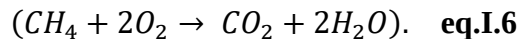
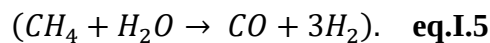
I.7.2. Oxydation partielle

L'hydrogène peut être synthétisé par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, un processus appelé oxydation partielle, qui est également un processus de production majeure. Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par l'équation suivante [10] :



I.7.3. Reformage aérotherme

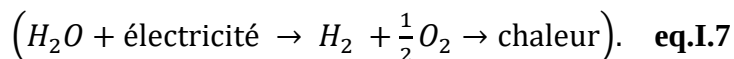
Le reformage auto thermique est une combinaison d'oxydation partielle et de reformage à la vapeur, comme le montre l'équation suivante :



Ce procédé sert à compenser la réaction endothermique de formation de vapeur par une réaction exothermique d'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite envoyés dans des réacteurs (catalyseurs à base de nickel à une pression de 20 à 60 bars et à une température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz résultant est : 68 % H_2 , 20 % CO , 10 % CO_2 , de petites quantités de CH_4 et N_2 [10].

I.7.4. Électrolyse de l'eau

Procédé qui nécessite de l'électricité (rentable si la production d'électricité présente elle-même un coût peu élevé). Le courant électrique décompose la molécule d'eau en hydrogène et en dioxygène [10].



Ce procédé correspond à la réaction inverse de celle se produisant dans une pile à combustible. Il permet de produire un hydrogène très « propre » (si l'électricité est produite en utilisant des sources renouvelables) mais n'est pas encore viable économiquement (2 à 3 fois plus coûteux que le procédé de vaporeformage). Le rendement de cette technique est de 40% sur toute la chaîne mais peut atteindre 80% en récupérant la chaleur [10].

Cette électrolyse possède différentes variantes, à différentes températures :

-Electrolyse basse température (< 200°C) alcaline :

Utilisant une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).

-Electrolyse à haute température (> 400°C) :

Utilisant une membrane céramique conductrice d'ions oxygène (Solid Oxide Fuel Cell), qui doit être couplée à un système solaire à concentration à un réacteur nucléaire à haute température pour profiter d'une source de vapeur bas coût.

I.7.5. Gazéification et pyrolyse de biomasse (en particulier de charbon de bois)

Procédé en cours de recherche et développement qui permet par exemple d'obtenir de l'hydrogène par transformation chimique du bois à très haute température (entre 1200°C et 1500°C). On obtient un mélange de gaz contenant de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO). Après purification de ce mélange, on obtient de l'hydrogène.

I.8. Autres procédés à l'état de recherche

D'autres techniques de production d'hydrogène sont actuellement à l'étude comme la photo-électrolyse (cellule photo électrochimique décomposant l'eau sous l'effet de la lumière), la décomposition thermochimique de l'eau (l'eau est chauffé à 800/1000°C grâce à l'énergie nucléaire) ou encore des microorganismes (production d'hydrogène par des bactéries modifiées sous l'effet de la lumière du soleil) [10].

Dans cette figure on va présenter la filière de l'hydrogène.

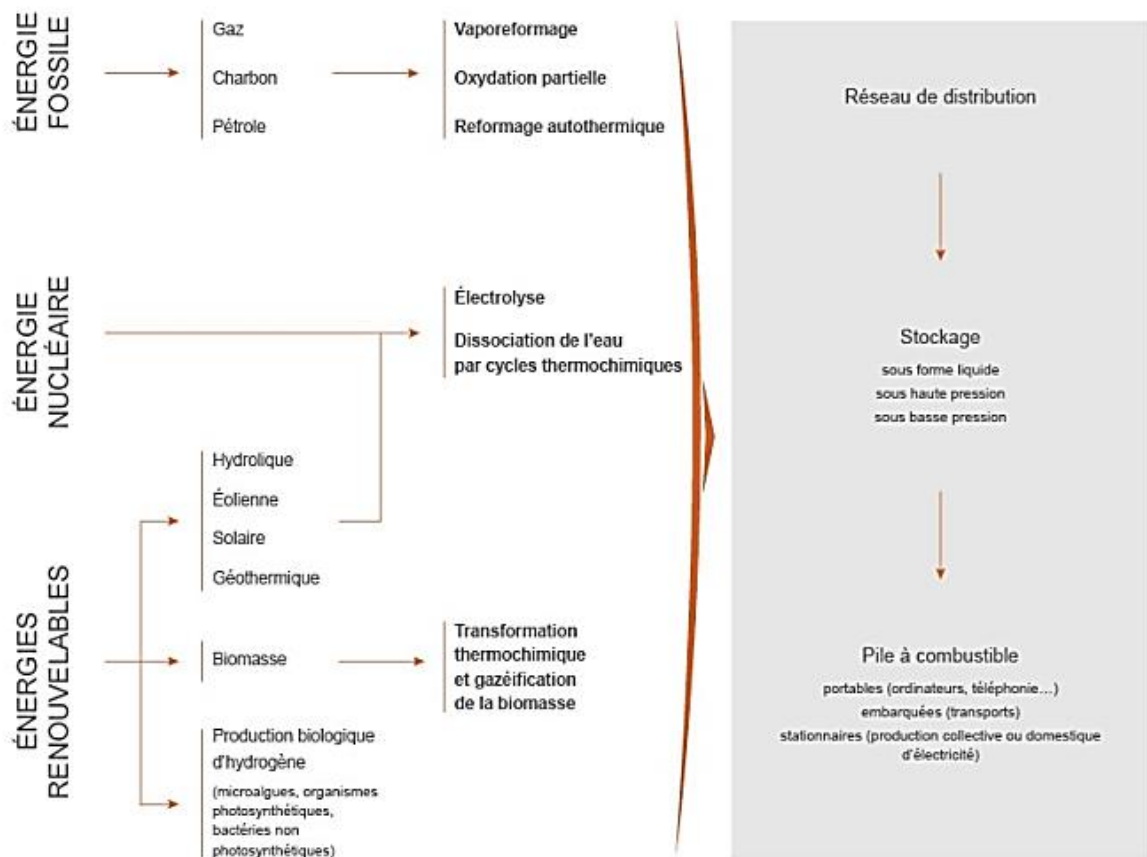


Figure I.3 : La filière hydrogène

I.9. Technologies de production d'hydrogène "vert"

I.9.1. Photo-électrolyse de l'eau

Ce procédé de conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique permet une production d'hydrogène « vert » décentralisée. Il s'appuie sur les technologies développées dans l'industrie des panneaux photovoltaïques.

I.9.1.1. Le procédé et ses avantages

L'utilisation de semi-conducteurs comme photo-catalyseurs au sein d'un électrolyte aqueux permet de capter les photons afin de fournir l'énergie nécessaire à la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction au sein du matériau semiconducteur. Cette illumination aboutit à la réaction des électrons avec l'eau à la surface des photo-catalyseurs, dissociant l'eau en oxygène et hydrogène. L'intérêt majeur de ce procédé réside dans la conversion directe de l'énergie solaire, évitant ainsi tout coût d'installation électrique ou de raccordement au réseau. De plus, contrairement aux procédés utilisant l'énergie thermique, la photo-électrolyse s'effectue à faible température, diminuant les contraintes sur les installations.

Ces aspects positifs, ainsi que sa forte parenté avec les technologies solaires, en font une solution possédant un fort potentiel de développement.

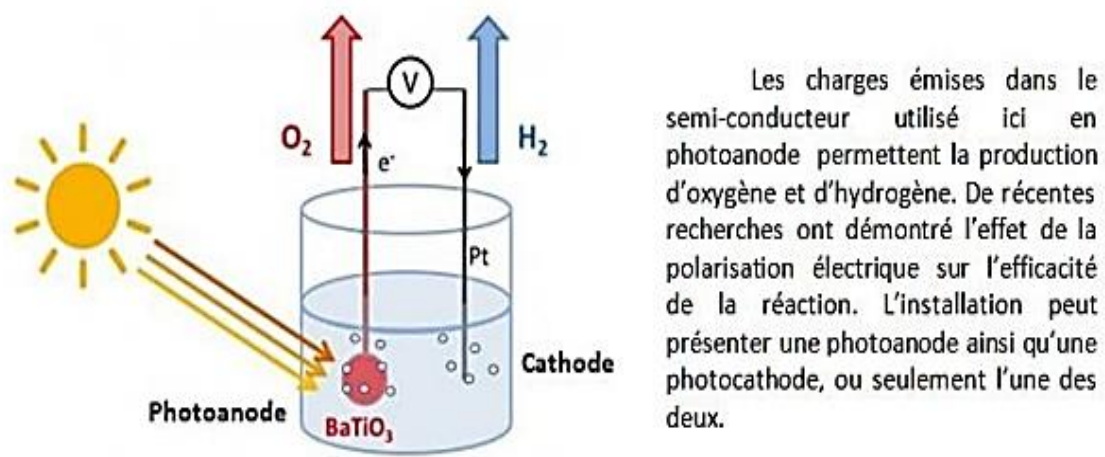


Figure I.4 : Exemple de procédé de photo-électrolyse de l'eau.

En 2013, le Département de l'Énergie des Etats-Unis annonçait des rendements de 12,4% à 18,3% ce que l'on peut comparer au rendement d'un assemblage photopiles (15%) et d'un électrolyseur (75%), soit au total un rendement de l'ordre de 12%. Toutefois, des physiciens du Laboratoire Nano-Magnétisme et Oxydes du CNRS ont récemment annoncé avoir doublé l'efficacité du procédé d'électrolyse via la polarisation électrique [11].

I.9.1.2. Les obstacles

Encore au stade de développement, la recherche se focalise sur l'amélioration des performances des matériaux semi-conducteurs utilisés ainsi que sur la compréhension des phénomènes, notamment la durée de vie des trous électroniques. En effet, ceux-ci représentent une part significative du coût du dispositif et n'atteignent pas les performances nécessaires à une viabilité économique du procédé, particulièrement en termes d'absorption lumineuse, de durée de vie et de coût. Par exemple, l'activité de l'un des photo-catalyseurs le plus utilisé, le dioxyde de titane, est limitée à 4% du spectre solaire. Ensuite, les semiconducteurs doivent être protégés, en raison de la corrosion induite par les électrolytes aqueux utilisés.

Ces contraintes augmentent la part déjà élevée du capital dans le coût total imputable aux semi-conducteurs. En effet, si la simplicité du procédé réduit les coûts d'investissement et de maintenance, les matériaux actuellement utilisés pour les électrodes ne permettent pas d'aboutir à un prix de production de l'hydrogène concurrentiel.

I.9.1.3. Évolution des coûts

Le Département de l'Énergie des Etats Unis annonçait en 2013 un coût de production de l'hydrogène d'environ 13,1 euros par kilogramme d'hydrogène pour l'année 2015, ainsi qu'une cible de 4,3 euros pour 2020. Toutefois, un groupe de chercheurs appartenant à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé des semi-conducteurs à base d'oxyde de fer. Les coûts annoncés s'élèvent à seulement 5 euros par kilogramme, avec des rendements compris entre 1,4% et 3,6%. Cette avancée, ainsi que l'utilisation de la polarisation électrique, concrétisent la dynamique de la recherche afin de diminuer les coûts et d'augmenter les rendements.

I.9.2. Dissociation thermochimique de l'eau

Cette technologie apporte l'énergie de décomposition sous forme thermique à l'aide d'installations solaires thermodynamiques à concentration ou de centrales nucléaires à haute température. Toutefois, la température nécessaire pour atteindre une décomposition spontanée est considérable.

I.9.2.1. Le procédé et ses avantages

Afin de diminuer l'énergie dépensée pour atteindre cette température, d'augmenter la durée de vie des matériaux, réduite à haute température, et de faciliter leur fabrication, le procédé de dissociation thermochimique a recours à des substances chimiques. La succession de réactions intervenant entre elles, ainsi qu'avec l'eau, permet finalement d'obtenir la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène à des températures réduites d'environ 700°C. Ce procédé fonctionne selon des cycles chimiques, dans lesquels l'énergie thermique permet à la fois les réactions nécessaires à l'obtention de l'hydrogène mais aussi celles aboutissant au recyclage des substances introduites. Cette technologie propose donc une solution de production d'hydrogène propre, consommant uniquement de l'eau et de la chaleur provenant de sources solaires ou nucléaires [11].

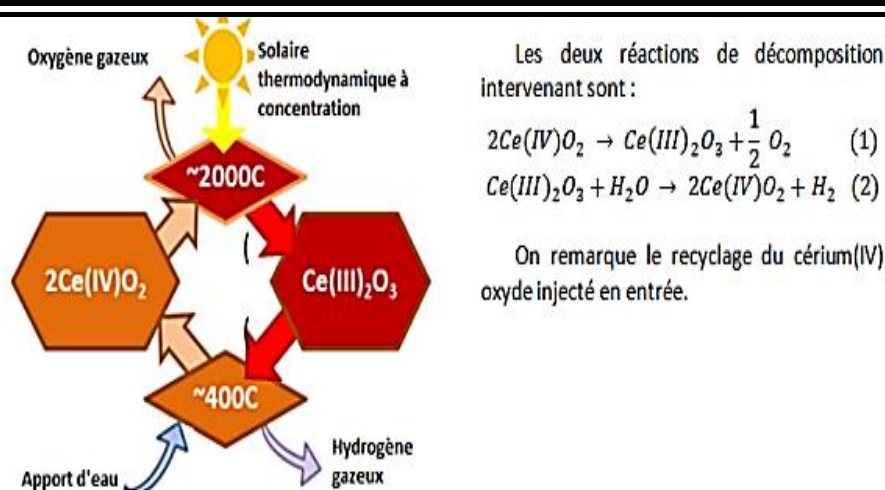


Figure I.5: Cycle cérium-oxyde couplé à un système solaire thermodynamique à concentration.

I.9.2.2. Les obstacles

La dissociation thermochimique de l'eau se situe en début de développement et présente une forte dépendance aux avancées des technologies solaires à concentration dont les cycles actuels les plus prometteurs ont des rendements de l'ordre de 20% . Si le potentiel de cette technologie est considérable, de nombreux freins ont été identifiés par le Sandia National Laboratories (Département de l'Energie des Etats-Unis) :

- ✓ La faible connaissance des cycles thermochimiques utilisés constitue un frein à l'amélioration des rendements ainsi qu'à une diminution des coûts liés à la multiplication des réactions.
- ✓ Le degré de technicité exigée est élevé aux températures atteintes ; les défis concernent à la fois la durée de vie des matériaux face aux températures d'utilisation et aux substances corrosives, la fabrication du réacteur, sa gestion en fonctionnement (chaleur, séparation au sein de certaines réactions chimiques) ainsi que les technologies de solaire concentré qui nécessitent des progrès.
- ✓ La surface au sol nécessaire à l'implantation de telles installations ainsi que leur degré de technicité entraînent un coût d'investissement élevé [11].

I.9.2.3. Évolution des coûts

Le Département de l'Énergie des Etats-Unis a mené une étude d'évolution des coûts de l'hydrogène en fonction de différents facteurs. La simulation se base sur une centrale solaire thermodynamique à concentration de 13km² possédant une capacité de production de 100 tonnes d'hydrogène par jour (Tableau 4).

Tableau I.4 : Synthèse étude département de l'Énergie

Facteurs	Rendement	Durée de vie des matériaux	Baisse du coût du réacteur	Coût du solaire concentré	Coût en \$/kg	Coût en €/kg
2015	6,2%	1 an	-	140\$/m ²	35,22	27,1
2020	16,7%	5 ans	30% par rapport à 2015	75\$/m ²	8,56	6,6
Au-delà	34,3%	10 ans	30% par rapport à 2020	-	3,84	2,95

Chacun de ces facteurs a aussi un potentiel de diminution de coût dont il ressort que le rendement de la dissociation thermochimique de l'eau constitue l'élément le plus décisif.

Son augmentation de 6,2% à 34,3% permet de réduire le coût du kilogramme d'hydrogène de plus de 87%.

I.9.3. Utilisation de micro-organismes photosynthétiques

Une autre voie de production d'hydrogène « vert » imite un procédé se déroulant dans la nature. En effet, certains micro-organismes produisent naturellement de l'hydrogène par photosynthèse.

I.9.3.1. Le procédé et ses avantages

Cette technologie exploite les capacités photosynthétiques d'algues vertes ou de cyanobactéries pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène. Les photons solaires sont d'abord captés par un pigment contenu dans les organismes, la chlorophylle, puis permettent de produire deux enzymes. La chlorophylle perd alors des électrons, remplacés par d'autres lors d'une photolyse de l'eau. La différence du procédé visant à produire de l'hydrogène intervient dans une seconde phase, au cours de laquelle le dioxyde de carbone réduit, afin de produire les glucides nécessaires au développement de l'organisme, est remplacé par des protons. La réaction de réduction provoquée permet de produire de l'hydrogène moléculaire. L'eau et le soleil constituent les deux seules sources d'énergie de ce procédé. Il autorise donc une production d'hydrogène en dissociation complète avec les infrastructures actuelles. De plus, l'absence de recours à des électrodes ou à des semi-conducteurs permet d'éliminer toute contrainte sur la qualité de l'eau ce qui diminue le coût des dispositifs habituellement couplés et offre plus de possibilités d'implantation.

I.9.3.2. Les obstacles

A l'aube de son développement en 2016, ce procédé nécessite une meilleure compréhension des phénomènes chimiques afin d'optimiser les organismes. Par exemple, au cours de la seconde phase, l'enzyme hydrogénase catalyse la réduction finale des protons, transformant les ions H^+ en molécules d'hydrogène. Cependant, l'oxygène inhibe le fonctionnement de cette enzyme. Coproduit avec l'hydrogène lors de ce procédé, il limite la durée de production d'hydrogène à quelques minutes au maximum. Un axe de recherche consiste donc à bloquer les effets de l'oxygène en modifiant la structure de l'enzyme. D'autre part, la production combinée d'oxygène et d'hydrogène constitue un second obstacle, puisqu'un dispositif supplémentaire est nécessaire. Enfin, l'efficacité de cette technologie est naturellement limitée par l'énergie solaire maximale absorbable par les organismes. Ces derniers n'utilisent qu'une faible partie de l'énergie théoriquement disponible et dissipent le reste sous forme de chaleur.

1.9.4. Production d'hydrogène vert par électrolyse microbienne

La technologie électro-microbienne repose sur l'utilisation de cellules d'électrolyse microbienne (CEM), un procédé innovant qui combine traitement des eaux usées et production d'hydrogène à faible coût énergétique. Contrairement à l'électrolyse classique, où l'eau est oxydée à l'anode, les CEM exploitent des bactéries électro-actives (EA) qui forment un biofilm sur l'anode et oxydent la matière organique présente dans l'eau usée. Cette réaction génère des électrons transférés à la cathode, où l'eau est réduite en hydrogène [12].

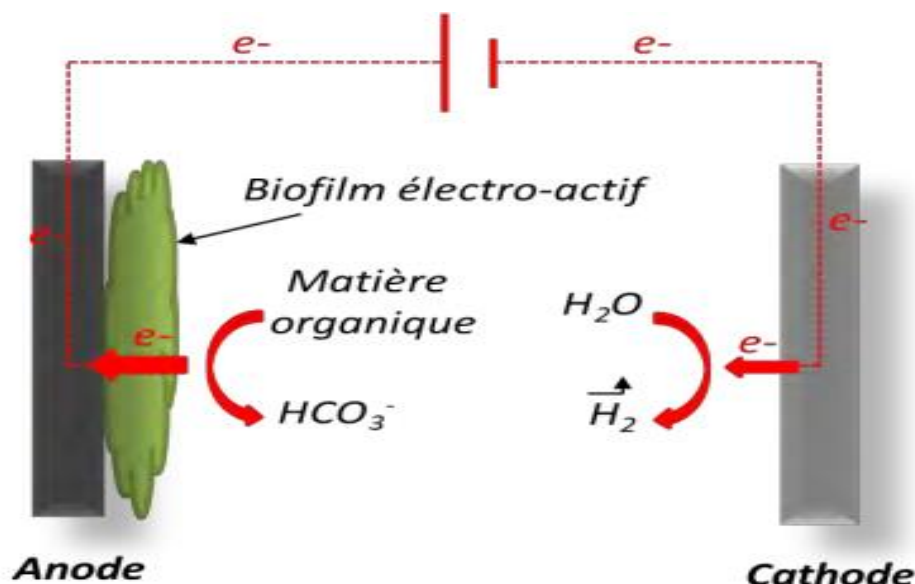
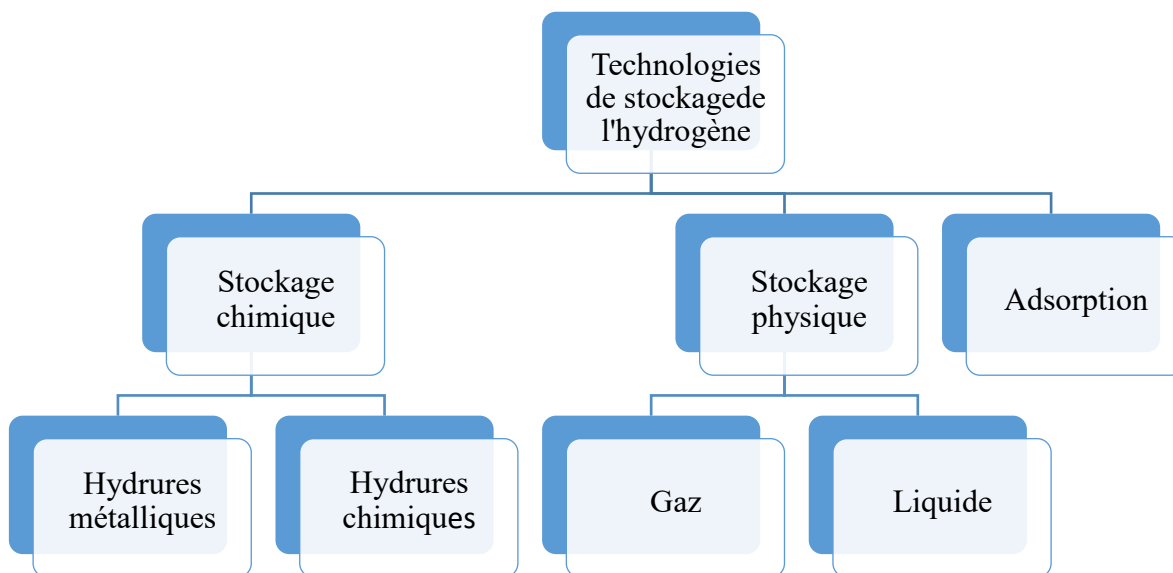


Figure I.6: Schéma de principe du fonctionnement d'une CEM.[12]

L'un des avantages majeurs du procédé est sa faible tension de fonctionnement : seulement 0,17 V théoriques contre 1,23 V pour l'électrolyse conventionnelle. Cela signifie qu'il est possible,

en théorie, de produire de l'hydrogène avec jusqu'à 7 fois moins d'énergie électrique, tout en réduisant la charge polluante de l'eau. Ce double bénéfice environnemental fait des CEM une solution très prometteuse pour l'avenir du traitement des eaux usées.

I.10. Stockage de l'hydrogène vert



I.10.1. Stockage chimique

➤ **Hydrures métalliques** : l'hydrogène est stocké sous forme solide, lié chimiquement aux hydrures métalliques. Ces liaisons sont plus fortes que celles de l'adsorption, nécessitant plus d'énergie pour libérer l'hydrogène. Les hydrures les plus utilisés sont le MgH_2 et l' AlH_3 . Les pastilles compactées de MgH_2 peuvent atteindre une densité de 86 kg/m^3 [13].

➤ **Hydrures chimiques** : l'hydrogène peut aussi être stocké sous forme liquide dans des conditions normales grâce aux hydrures chimiques, facilitant le transport et le stockage. Des composés comme le méthanol (CH_3OH), l'ammoniac (NH_3) et l'acide formique (HCO_2H) sont proposés. À 10 bars, la densité peut atteindre 123 kg/m^3 pour l'ammoniac (53 kg/m^3 pour l'acide formique et 99 kg/m^3 pour le méthanol).

I.10.2. Adsorption

Ce mode repose sur l'interaction physique de van der Waals entre l'hydrogène moléculaire et un matériau spécifique. Plusieurs adsorbants ont été proposés, tels que les matériaux poreux à base de carbone, les réseaux métallo-organiques (MOF), les polymères poreux et les zéolithes [13]. Sous des pressions allant de 10 à 100 bars et à -196°C , la densité peut atteindre 40 à 50 kg/m^3 .

I.10.3. Stockage physique

- **Gaz** : le stockage de l'hydrogène gazeux nécessite deux éléments principaux : une bouteille de stockage et un compresseur. Par exemple, à une pression de 100 bars et une température de 20 °C, la densité atteint environ 7,8 kg/m³.
- **Liquide** : la densité peut être augmentée à 70 kg/m³ en abaissant la température à -253 °C sous une pression de 1 bar.

I.11. Utilisation de l'hydrogène vert

L'hydrogène est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse d'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie, dans le traitement des produits agroalimentaires « matières grasses hydrogénées » et dans l'industrie verrière. A l'état liquide, il est utilisé comme carburants dans les navettes spatiales. Toutefois, l'hydrogène présente un nouvel intérêt dans le domaine des transports, il permet également la production d'électricité via la pile à combustible [14].

PARTIE B:

Notions générales sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées

I.12. Définition des polymères

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [15]. Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mêros qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [16].

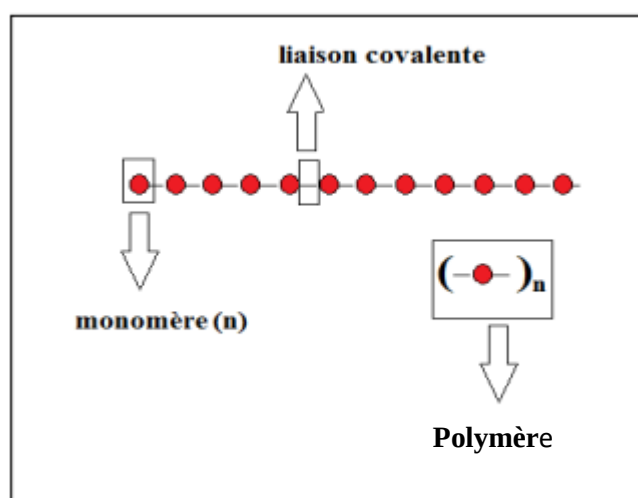


Figure.I.7 : Modèle de la synthèse d'un polymère [17].

I.12.1. Les grandes familles de conducteurs polymères

Le terme « polymère conducteur » désigne tous les polymères conjugués, que leur conductivité soit perceptible ou non.

Les polymères conducteurs se présentent sous forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale à chacune d'elles. Cette conjugaison les relie à des propriétés communes et conduit à une structure électronique qui englobe les semi-conducteurs [18].

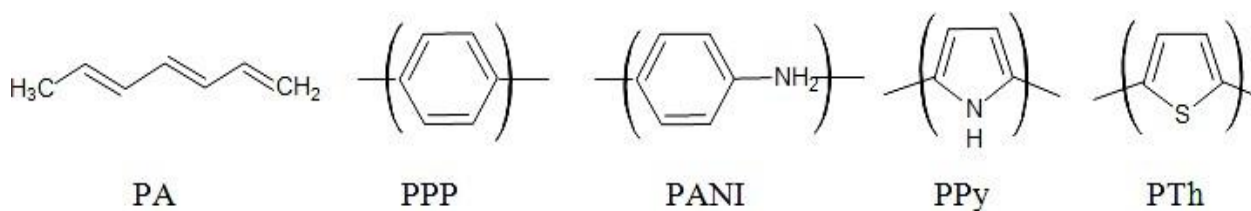


Figure I.8 : Quelques exemples des polymères organiques conducteurs.

I.12.2. La polyaniline

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués possédant tous une caractéristique structurale commune qui est la présence d'un système π -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons ' π ', vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' π ' qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués. Ainsi, l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones confère à ce type de polymères une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, ce qu'on appelle le « dopage » a permis de contrecarrer le problème de solubilité en améliorant les interactions polymère-solvant, ainsi que l'augmentation de la conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur allant jusqu'à 10^5 S.cm^{-1} . Parmi les polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants et plus utilisés est la polyaniline vue de sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

I.12.3 La structure de la polyaniline

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote.

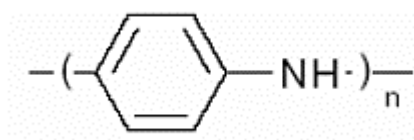


Figure I.9 : Schéma de la polyaniline

Sa structure est synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation et peut être décrite par la formule suivante [19] :

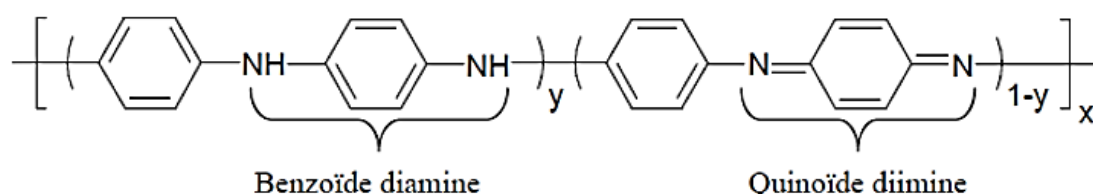


Figure I.10 : Structure de polyaniline .

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune).
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue).
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette) .

Lorsque le matériau n'est pas dopé, il est décrit par le terme base par exemple (éméraldine base) après dopage on obtient des sels d'éméraldine ou simplement de la polyaniline dopé. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline, qui autorise plusieurs états réduits ou oxydés qui influent sur les performances et la conductivité.

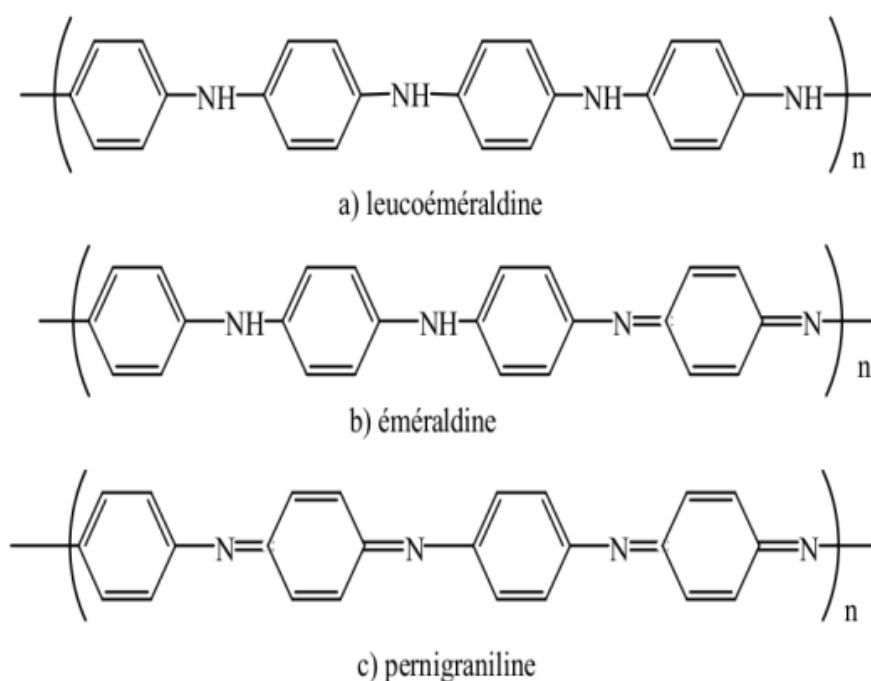


Figure. I.11: structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés.

La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine.

I.12.4. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline éméraldine base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute ($C_6H_5NH_2$), dans un milieu aqueux.

On peut aussi avoir recours à la polymérisation enzymatique, la polymérisation en émulsion ou bien la polymérisation homogène.

Elle peut aussi être synthétisée par voie solide. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée par un procédé mécano-chimique exempt de solvant en broyant le sel d'aniline avec l'oxydant. Une troisième méthode de synthèse concerne le recours à la voie électrochimique. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par LeThéby [20]. La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère. La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, la déposition du polymère in-situ se fait sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité du contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge passée. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film. Cependant, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode (limitant son usage à l'échelle industrielle). C'est pourquoi, nous nous intéresserons à la polyaniline issue de la polymérisation par voie chimique et électrochimique. Nous présenterons notamment les travaux de recherche s'y rapportant et les défis encore à relever pour la maîtrise de la synthèse, du dopage et de la mise en œuvre de films de polyaniline [21].

I.12.4.1 Synthèse par voie chimique

1) En solution :

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, en particulier acide sulfurique ou acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2 [22].

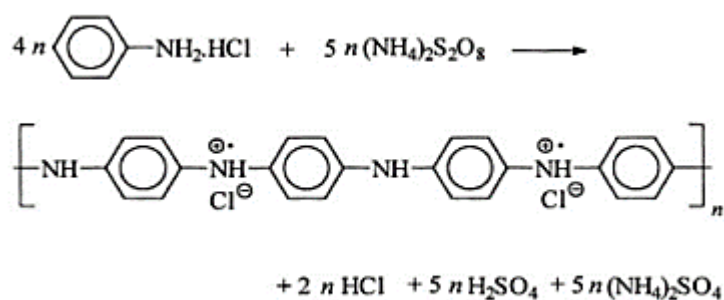


Figure. I.12: Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium

conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide).

2) Sans solution

La synthèse de polyaniline sans solvant est réalisée par mécano-chimie. Le principe consiste à broyer un solide contenant de l'aniline en présence de l'oxydant APS, à la température ambiante [22].

I.12.4.2. Synthèse par voie électrochimique

La méthode consiste en l'oxydation anodique de l'aniline sur une électrode métallique inerte (type platine), à potentiel ou intensité contrôlé. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes: une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés: électrode de graphite ou de platine pour les différentes études en voltamètre cyclique. L'électrode sur capacitive de graphite (CE), peut stocker une grande quantité d'électricité pour les tests de voltammétrie cyclique. L'utilisation de ces dernières électrodes permet de limiter la variation en potentiel de la contre-électrode et d'éviter ainsi la dégradation de l'électrolyte sur ces électrodes [23]. La synthèse électrochimique de la polyaniline se fait par l'oxydation de l'aniline en milieu aqueux acide et/ou organique-aqueux. L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb, carbone vitreux (Cv)... à courant constant, potentiel constant à température ambiante [23].

I.12.5. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [24] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure. I.13).

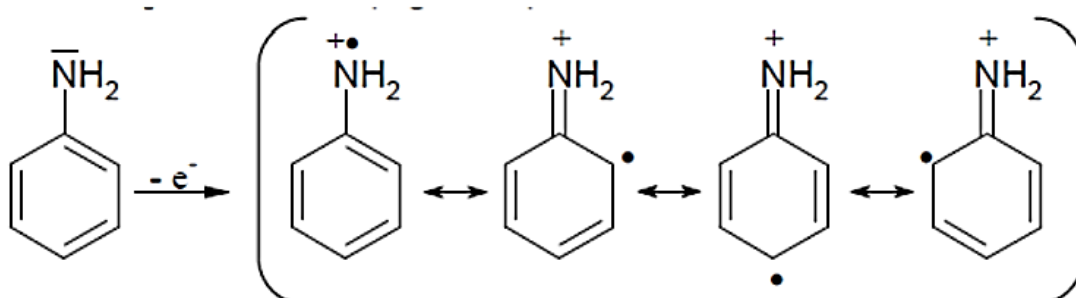


Figure. I.13 : Formation du cation radical de l'aniline

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (Figure I.14) .

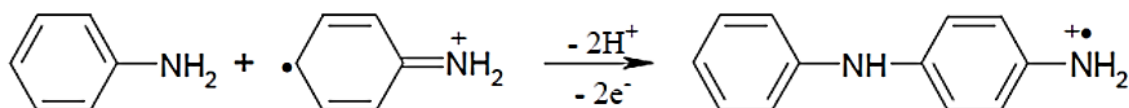


Figure I.14 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit par le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure.I.15).

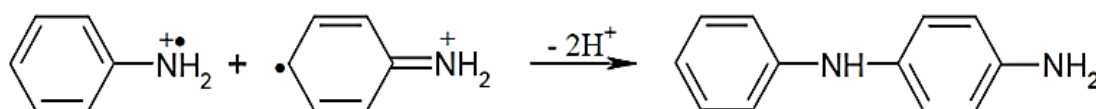


Figure. I.15 : Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (Figure .I.16), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

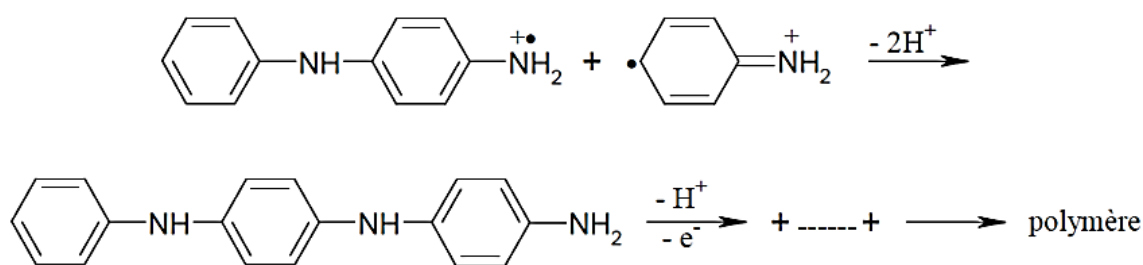


Figure I.16: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

I.12.6. Mécanismes de dopage de la polyaniline

Le dopage, généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acidobasiques, est réversible, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [25]. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses pour un dopage de type p réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type n réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Dans le cas d'une réaction acidobasique, Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H_2SO_4), pour obtenir la forme dopée le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément.

I.13 Définition de “déposition” et “électrodéposition

Les termes “déposition” et “électrodéposition” sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser “dépôt” ou “électro-dépôt” pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu utilisés dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tous les termes anglophones [26].

L'électrodéposition, également connue sous le nom de déposition électrochimique, est une technique qui consiste à forcer un passage de courant électrique (réaction de transfert de charge) à travers une cellule électrochimique contenant les réactifs à déposer tels que des métaux, des oxydes ou d'autres composés minéraux ou organiques. Lorsqu'il s'agit d'électrodéposition de métaux, elle implique la réduction des cations métalliques dissouts sous forme d'ions dans la solution en raison d'un courant électrique traversant l'interface de l'électrode /solution [27].

Comme chaque technique d'élaboration, l'électrodéposition présente des avantages et inconvénients [28] :

Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée.

Cependant cette technique présente certains inconvénients liés principalement à l'incorporation des impuretés issues de la solution électrolytique dans le revêtement. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement les propriétés physicochimiques du dépôt qui en résulte.

I.14. Électrodéposition d'un métal

L'électrodéposition de métaux à partir d'une solution est une technologie bien établie. La technique classique d'électrogravimétrie utilise l'augmentation de la masse de l'électrode associée au dépôt exhaustif pour fournir la quantité d'espèces métalliques initialement présentes dans la solution. Récemment, le terme a été appliquée à une technique dans laquelle un résonateur à cristal de quartz est utilisé comme sonde gravimétrique ; bien qu'elle ne soit généralement pas couplée au dépôt exhaustif, cette approche exploite les mêmes processus et présente l'avantage de pouvoir être appliquée in situ. Dans les deux cas, le contrôle des conditions peut faciliter le dépôt sélectif de métaux élémentaires individuels à partir de mélanges. La technique peut également être utilisée par électrodéposition de composés de stœchiométrie connue, notamment les oxydes et les halogénures [28].

L'électrodéposition d'oxydes métalliques peut être effectuée par voie anodique ou cathodique ; dans le premier cas, les ions métalliques sont oxydés à un état d'oxydation où ils ont tendance à précipiter et à former un dépôt insoluble.

L'électrodéposition cathodique, en contraste peut être réalisée par l'une des deux voies suivantes : la première consiste à réduire partiellement l'ion métallique M de l'état d'oxydation $+n$ à l'état d'oxydation $+2y$ ($2y < n$), en atteignant des conditions qui permettent la réaction avec l'eau et donc la précipitation d'oxydes [29].

L'électrodéposition de métaux consiste en la réduction d'ions métalliques provenant de différentes solutions électrolytiques sur une surface à revêtir. La figure I.17 montre le principe de fonctionnement du processus d'électrodéposition.

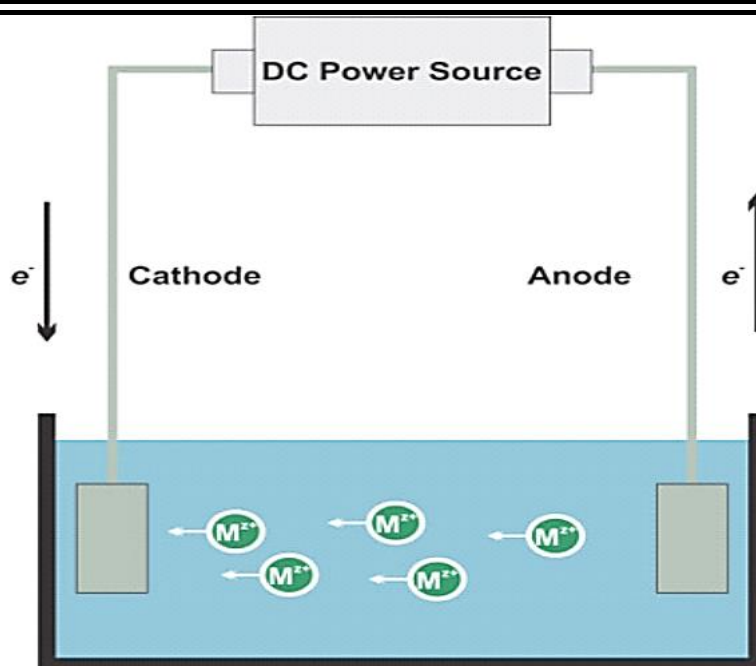


Figure I.17: Illustration schématique de l'électroplacage [30].

I.15. Mécanisme de l'électrodéposition d'un métal

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces électro actives présentes dans l'électrolyte sont transférées vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [31; 32] :

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatomes (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatomes à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont illustrés sur la **Figure I.18** dans le cas d'une surface idéale.

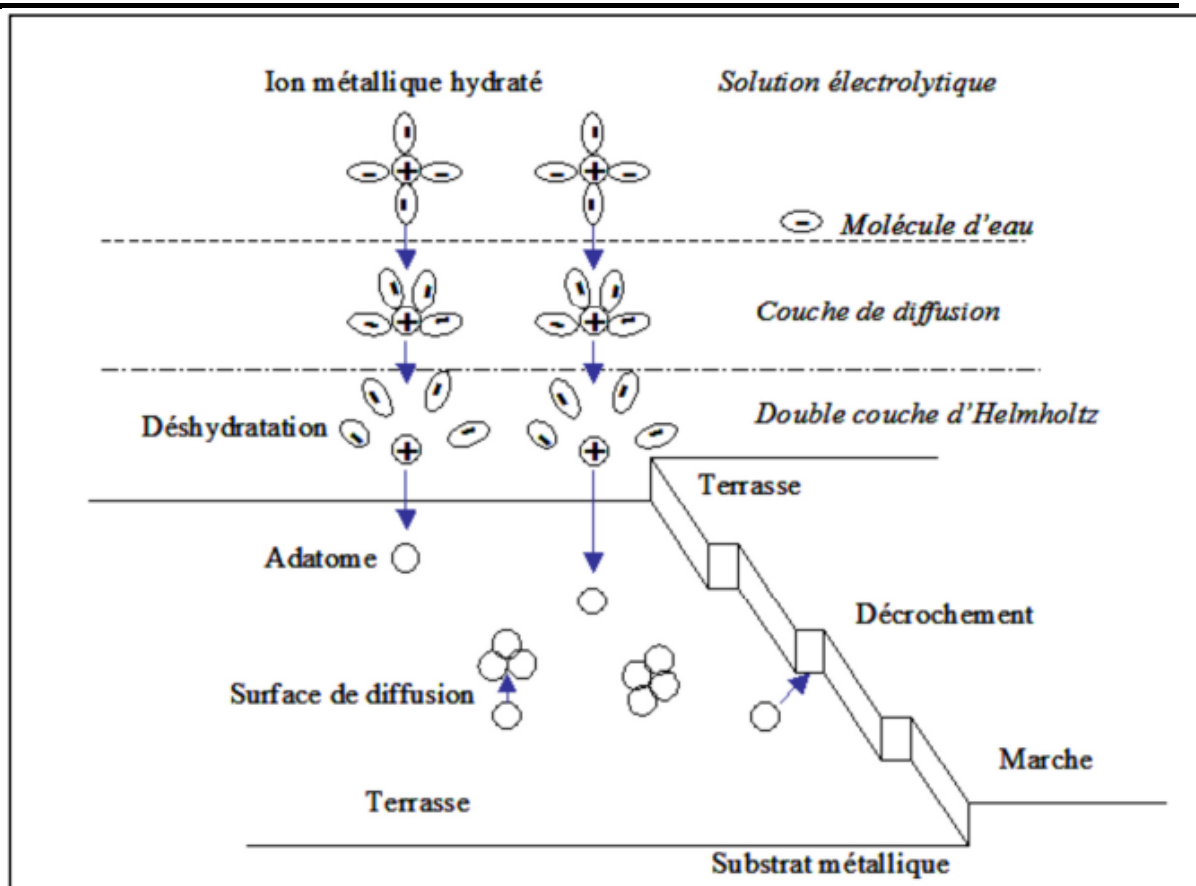


Figure. I.18 : Stades initiaux intervenant lors de l'électro cristallisation [33].

Plus simplifié, l'électro cristallisation peut être encore résumée par les trois étapes suivantes :

- i) La formation d'adatoms métallique Me, adsorbé sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat de type différent.
- ii) La formation d'une phase bidimensionnelle (2D) et/ou tridimensionnelle (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- ii) La croissance en 3D du dépôt Me.

I.16. Electrodéposition de Nickel

Le nickelage est la méthode de revêtement électrolytique la plus courante, à la fois en termes de quantités utilisées et d'applications, en raison de sa facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, de ses caractéristiques mécaniques et de la diversité des substrats couverts. Toutefois, le nickelage épais et fonctionnel connaît une croissance en raison de la souplesse du procédé qui permet d'adapter les performances du dépôt en fonction des exigences des applications : dureté, résistance à la corrosion, ainsi que l'association ou non du dépôt avec d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickel composite) [34].

I.17. Caractéristiques physico-chimiques du nickel**I.17.1. Propriétés physiques**

Le nickel, un métal gris blanc avec des reflets jaunes, se caractérise par sa dureté et sa résistance. De nombreux métaux sont alliés par voie thermique avec lui : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc. Cependant, par voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont beaucoup plus limités : Fer, cobalt, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer). Le **tableau I.5** présente les caractéristiques physiques du nickel [35] :

Tableau I.5: Les différents propriétés du Nickel.

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1 455° C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ.cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R_m	> 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	⁵⁸ Ni : 68,3 % ⁶⁰ Ni : 26,1 % ⁶² Ni : 3,6 % ⁶⁴ Ni : 0,9 %

I.17.2. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation +2. Il peut se manifester à un niveau de + 3 et rarement à un niveau de +4. Le nickel présente généralement des composés verts à un degré d'oxydation 2, avec différents degrés d'hydratation (principalement avec 6 ou 7 molécules d'eau) [36].

Après avoir été recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, le métal ne peut pas être oxydé à froid dans l'oxygène. Il est solidement résistant à la corrosion causée par l'eau distillée et l'eau de mer.

Une attaque locale par l'eau de mer stagnante peut être toutefois observée. Le potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni correspondant à la réaction :



Le diagramme d'équilibre tension-pH, **figure I.19**, pour le nickel illustre les divers comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur [36].

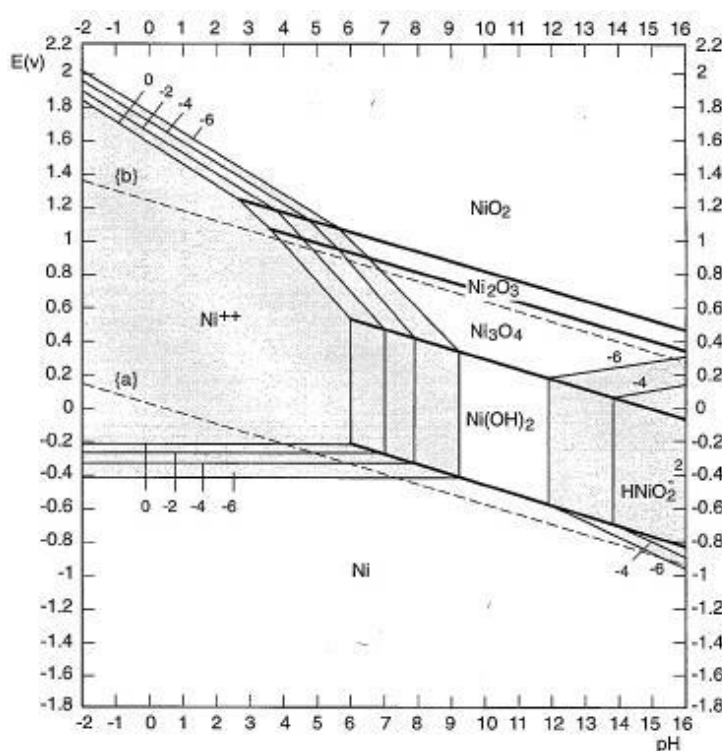


Figure I.19 : Diagramme tension - pH du système nickel- H_2O à 25°C.

Références Bibliographiques

- [1] A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, 2001.
- [2] Alleau Thierry L'hydrogène Nouvelles technologies 29 Octobre 2015.
- [3] Delestre Isabelle de Paris I Panthéon Sorbonne Histoire mondiale de l'énergie Publié le 7 Septembre 2015.
- [4] Laurie Henry : Hydrogène une méthode inédite et propre décuple sa production à partir de l'eau Pu lié le 2 mars 2022.
- [5] CEA. (2022, mai 10). *L'essentiel sur l'hydrogène*. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (2022, mai 10).
- [6] Bouziane, K. (2011). Etude d'une installation photovoltaïque de production d'hydrogène par Electrolyse de l'eau. Mémoire de Magister en Génie des procédés. Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [7] Hagenmuller, P. (s.d.). *Hydrogène*. Dans *Encyclopédie Universalis* [en ligne]. Consulté le 17 juin 2023.
- [8] R.Boudries, R.dizène, A. Khellaf and M. Belhamel, «Hydrogen As An Energy Carrier », Editor: Aiden M.Harris, © 2010 Nova Science Publishers, Inc.
- [9] International Energy Agency (IEA), Global Hydrogen Review 2024, Paris, 2024. Disponible sur : <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- [10] Yahiaoui Aymen, Ammari Abderraouf, Turki Khaled. *Les procédés de production de l'hydrogène*, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Département de Génie Mécanique, Option : Construction Mécanique, Année universitaire 2022/2023.
- [11] L. B. Hugo, "La production d ' hydrogène « vert »,» *Nouv. Technol. Mots*, vol. 108, p. 26, 2016.
- [12] Emma Roubaud. Technologie électro-microbienne pour le traitement des eaux usées couplé à la récupération d'hydrogène. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019.
- [13] J. Andersson, S. Gronkvist. 2019 : Large-scale storage of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 44, p. 11901 –11919.
- [14] D. Karima (2011) La réaction de la conversion du gaz a l'eau sur des métaux poreux, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Alger, P. 29-37.

- [15] O. Belaidi « Etude d'un réseau de polymères à base d'Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et de Tri Propylene Glycol Diacrylate (TPGDA) : Cinétique de gonflement dans des solvants isotropes – Diagrammes de phases expérimentaux », mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2007).
- [16] I. Zoubire « élaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère ZnO », mémoire de master, université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2017).
- [17] O.H. Annad, « Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel (semiconducteur) », mémoire de master, Université Mohamed khider - Biskra, Algérie (2019).
- [18] Mounia Guergouri « Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères » Université Mentouri de Constantine (2012).
- [19] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *AnalyticaChimicaActa*, V.475, (2003), 1-15.
- [20] F. Gmati, A. Fattoum, N. Bohli and A. Belhadj Mohamed, *J. Phys.: Condens. Matter* (2008).
- [21] Nadra, Bohli (2009).etude physique de la formation de films a base de polymeres conducteurs et applications en micro-electronique.thèse Doctorat en Electronique : université Bordeaux 1.
- [22] Louise Guilloux (2010). Synthèses et études cinétiques de la réaction de polymérisation chimique de l'aniline dans des conditions de mécano-chimie. UMR 6226 Sciences chimiques de Rennes Composante ENSCR de l'équipe MICDR.
- [23] Aggoune Med Salah (2009).Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électro polymérisation de l'aniline. Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de magister ,specialité : Chimie. Université Kasdi Merbah-Ouargla .
- [24] Guan, F., et al., Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4): p. 131-137.
- [25] Alan G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *AngewandteChemie International Edition*, 2001. 40(14): p. 2581-2590.
- [26] G. Temam El Hachmi, "Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion" Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [27] A. Lamia, "Magnétoélectrodéposition de revêtements d'alliages zinc- manganèse. Caractérisations et propriétés " Thèse de doctorat, Université de Reims ChampagneArdenne, 2021.

- [28] W. Paul, A. Townshend, C. Poole, « Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition) », article universities, India -Tennessee Knoxville- (2005).
- [29] S. M. Coustra, D. Thrower «Encyclopedia of Interfacial Chemistry», article universities, Institute of Chemical Sciences, -Germany- (2018).
- [30] M. Cornaglia, «Comprehensive Materials Finishing» (2017)
- [31] J. Amblard; Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur (1976).
- [32] N. Kanani; Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice –, Elsevier (2004).
- [33] T. Watanabe; Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004).
- [34] Y. Bade, “Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique «Nickelage», technique de l'ingénieur, 4-1989.” M.
- [35] A. Mekkaoui, “Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d'oxydes” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [36] P. Benaben, Nickelage Electrolytique Caractéristiques. Ed. Techniques Ingénieur, 2002.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Nous décrirons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique de nos matériaux à savoir : la voltampérométrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA), la voltammétrie linéaire (VL), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que les méthodes de caractérisation de surface des films préparés.

II.1 Produits chimiques

a) Monomère :

Aniline [0.2M], sa forme brute est C_6H_7N et sa masse molaire 93,13 g/mol.

b) Solvant :

Le solvant utilisé est l'eau (H_2O) distillée.

c) Dopant :

Le dopant est l'acide sulfurique H_2SO_4 [0.5M] de masse molaire 98.08 g/mol.

II.2. Matériels

II.2.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes, connectée à un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 (PGZ 301), contrôlé par un ordinateur utilisant le logiciel Volta-Master 4 pour l'enregistrement et la gestion des données selon la technique appliquée (Figure II.1). Le nettoyage des électrodes est effectué avant chaque manipulation.

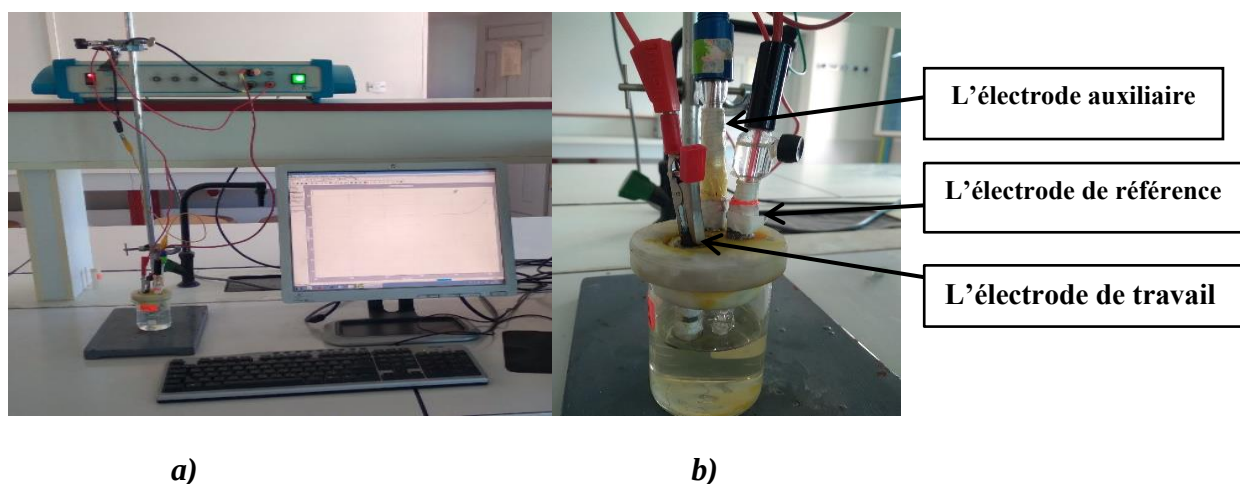


Figure II.1: a) Montage expérimental

b) Cellule électrochimique à trois électrodes

II.2.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- L'électrode de travail (ET) est une tige de graphite de diamètre 0.8 cm et de surface exposée 0.50 cm². Avant chaque expérience, l'électrode de travail est polie sur un papier abrasif (2000) puis rincée avec de l'eau distillée.
- L'électrode auxiliaire (EA) est une plaque de platine (Pt) pur.
- L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH [1].



L'électrode de référence
(ER)



L'électrode auxiliaire
(EA)



L'électrode de travail
(ET)

Figure II.2 : Les électrodes utilisées

II.3. Techniques d'analyse et de caractérisation

Dans cette partie, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration de notre électrode nickel / polyaniline / graphite, puis les techniques expérimentales utilisées pour sa caractérisation.

II.3.1. Techniques d'analyse électrochimiques

Nous allons au cours de cette section présenter ces techniques électrochimiques qui peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les techniques utilisées sont la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire et la chronoampérométrie.

II.3.1.1 Voltammétrie cyclique

II.3.1.1.1 Définition

La **voltampérométrie cyclique** est une méthode transitoire où le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement avec le temps, selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad \text{eq.II-1}$$

- **E** : Potentiel de l'électrode indicatrice (V).
- **E_i** : Potentiel initial appliqué.
- **v** : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s).
- **t** : Temps (s) .

II.3.1.1.2 Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe de cette technique repose sur l'obtention d'un courant en réponse à une excitation par potentiel, responsable d'une réaction électrochimique. Cette excitation est réalisée par un balayage de potentiel. Dans cette méthode, le transport des espèces électroactives se fait uniquement par **diffusion**, tandis que la **migration** est assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'évaluer le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un **signal triangulaire** à une électrode immobile plongée dans une solution non agitée. La forme du voltampérogramme ainsi que les grandeurs caractéristiques sont représentées dans la **figure (II-3)**.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

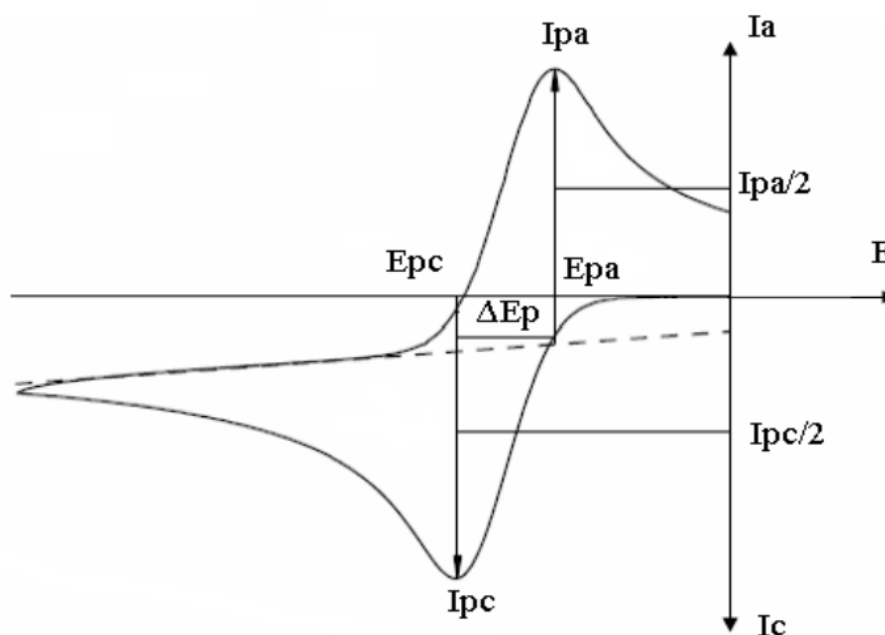


Figure II.3: Allure générale de la courbe voltampérométrique cyclique et ces grandeurs caractéristiques

- **I_{pa}, I_{pc}** : Courants de pics anodique et cathodique.
- **E_{pa}, E_{pc}** : Potentiels de pics anodique et cathodique.
- **ΔE_p** : Différence entre E_{pa} et E_{pc} .

a. **Expression mathématique du courant et du potentiel de pic**

Les équations du courant et du potentiel de pic ont été initialement établies pour le balayage aller par **Randels et Sevcik [2]** pour des systèmes rapides, et par **Delahay** pour les systèmes lents. Les travaux de **Nicholson et Shain** ont ensuite permis de décrire les courbes expérimentales des balayages cycliques [2].

- Pour un transfert de charge **rapide (système réversible)** :

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad \text{eq.II-2}$$

- Pour un transfert de charge **quasi-réversible (semi-rapide)** :

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot v^{1/2} \quad \text{eq.II-3}$$

- Pour une cinétique de transfert **lente (irréversible)** :

$$I_p = 0,299 \cdot A \cdot n(\alpha n)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad \text{eq.II-4}$$

Avec :

- **D** : Coefficient de diffusion (cm²/s) .
- **C** : Concentration (mol/cm³) .
- **v** : Vitesse de balayage (mV/s) .
- **A** : Surface de l'électrode (cm²) .
- **n** : Nombre d'électrons transférés .
- **K_s** : Constante de vitesse .
- **α** : Coefficient de transfert .

II.3.1.2. Chronoampérométrie(CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline . Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du

courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [6].

$$I_{(t)} = zFSC(D/\pi t)^{1/2} \quad \text{eq.II-5}$$

Avec:

- **I** : Courant (A).
- **t** : Temps (s).
- **z** : Nombre d'électrons mise en jeu.
- **F** : Constante de Faraday ($F=96485,31 \text{ C.mol}^{-1}$).
- **S** : Surface de l'électrode de travail (cm^2).
- **C** : Concentration des espèces électro actives (mol.cm^{-3}).
- **D** : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$).

On distingue 3 zones:

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

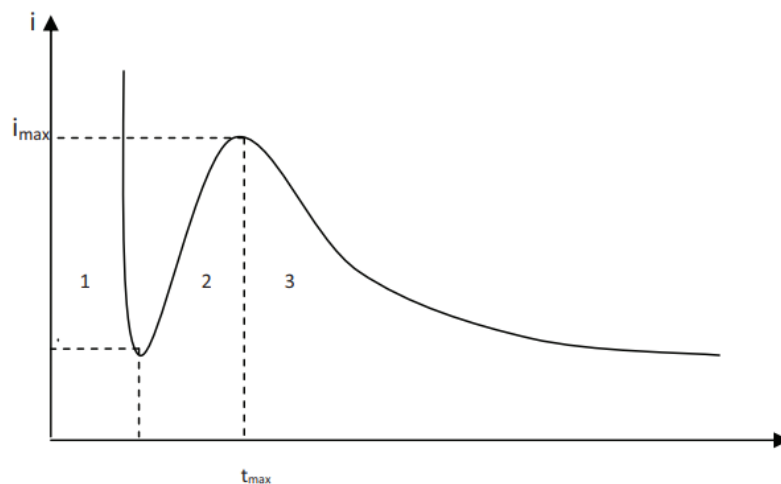


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive,

le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique [3].

II.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.3.1.3.1 Introduction

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, largement utilisée dans divers domaines de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie, la micro-électronique ou encore l'industrie pharmaceutique. Elle s'avère également précieuse comme méthode de contrôle de qualité et peut jouer un rôle important dans l'interprétation des phénomènes électrochimiques. Les résultats de cette technique sont généralement présentés sous forme de diagrammes de Nyquist. Cela permet d'établir un lien entre les mesures obtenues et les propriétés physiques et chimiques du matériau, en modélisant la réponse fréquentielle de l'échantillon à l'aide de circuits électriques équivalents adaptés, composés de résistances et de condensateurs, traduisant respectivement les comportements résistifs et capacitifs du matériau [4].

II.3.1.3.2 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire permettant d'accéder à des informations sur les étapes élémentaires constituant le processus électrochimique global.

Elle repose généralement sur la mesure d'une fonction de transfert à la suite d'une perturbation volontaire appliquée au système électrochimique étudié.

Ce système est souvent assimilé à une « boîte noire » [5] qui réagit en émettant un signal $y(t)$ lorsqu'il est soumis à une perturbation $x(t)$ (fig II.5). Les deux signaux, $x(t)$ et $y(t)$, sont reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ [6].

Telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega) \quad \text{eq. II-6}$$

où $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ représentent les transformées de Fourier respectives de $x(t)$ et $y(t)$, et ω désigne la pulsation.



Figure II.5 : Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation appliquée au potentiel d'une électrode indicatrice est une perturbation sinusoïdale de faible amplitude. Le signal appliqué prend la forme suivante :

$$x(t) = A \sin(\omega t) \quad \text{eq.II-7}$$

et la réponse du système est :

$$y(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{eq.II-8}$$

avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$, et un déphasage φ .

En termes d'impédance, au temps t , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode, exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal [5].

En pratique, la mesure de l'impédance consiste à superposer, à un point de fonctionnement stationnaire (état d'équilibre thermodynamique), une perturbation sinusoïdale de potentiel électrique ΔE de faible amplitude et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s⁻¹) [7]. Le potentiel imposé à l'électrode est :

$$E(t) = E + \Delta E \quad \text{avec} \quad \Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{eq.II-9}$$

La réponse du système est un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad \text{avec} \quad \Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{ep. II. 10}$$

où φ représente le déphasage du courant par rapport au potentiel [8].

L'impédance électrochimique est définie comme le nombre complexe $Z(\omega)$, résultant du rapport suivant :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{eq.II-11}$$

II.3.1.3.3 Variation du potentiel et mesure du courant

Le courant total i est généralement la somme de deux composantes distinctes : le courant faradique i_f et le courant capacitif i_c , soit :

$$i = i_c + i_f \quad \text{eq.II-12}$$

Le courant faradique i_f est lié aux réactions d'oxydoréduction des solutés à l'interface électrode-solution. Sa valeur dépend de plusieurs vitesses de processus, notamment :

- La vitesse du transfert de masse de l'espèce électro-active depuis la solution vers l'électrode, et de l'espèce produite vers le cœur de la solution.
- La vitesse de transfert des électrons entre l'électrode et le soluté à l'interface.
- La vitesse des réactions physico-chimiques précédant ou suivant le transfert d'électrons.

Le courant capacitif, quant à lui, est généré par les phénomènes de charge et de décharge du condensateur représenté par l'interface entre la surface de l'électrode et la solution adjacente. Sa valeur dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse de variation du potentiel dans le temps, ainsi que de la composition du milieu, mais pas de la concentration du soluté étudié.

Par convention, le courant d'oxydation est considéré comme positif, tandis que le courant de réduction est compté négativement [9].

II.3.1.3.4 Circuit équivalent

Les spectres d'impédance sont généralement représentés dans le plan complexe de Nyquist ($-Z' = f(Z'')$). Toutefois, l'utilisation d'autres représentations (Bode, admittance, etc.) permet de faire ressortir différents aspects du spectre d'impédance.

Le spectre correspondant au circuit équivalent de Randles, représenté dans le plan de Nyquist, est illustré à la Figure II.6.

À haute fréquence, le transfert de charge est limité par la vitesse de transfert des électrons, ce qui se traduit par un demi-cercle de diamètre R_{tc} . La limite haute fréquence de l'impédance correspond à la résistance de série du circuit, généralement dominée par la résistance de l'électrolyte.

À basse fréquence, la limitation est due à la diffusion, ce qui donne lieu à une droite inclinée à 45°.

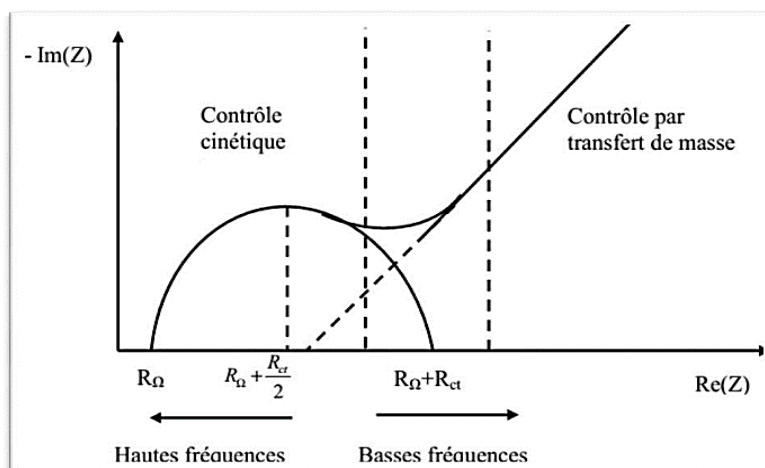


Figure II.6 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.

Le modèle le plus simple et le plus intuitif pour étudier la cinétique d'un transfert électrochimique par sphère externe, se produisant à l'interface d'une électrode plane, immobile et homogène, est le circuit équivalent de Randles (figure II.7) [10].

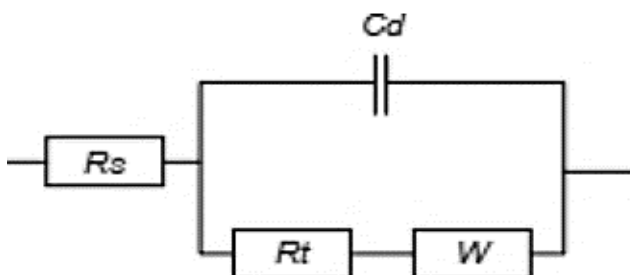


Figure. II.7 : Circuit équivalent de Randles

II.3.1.4 Courbe potentiodynamique

✓ Voltamétrie linéaire (VL)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel. La voltamperométrie à balayage linéaire en tension est une méthode d'étude de comportement dynamique d'un système électrochimique par l'imposition d'un signal d'entrée linéaire [11].

II.3.1.5. Courbes de polarisation linéaire (droites de Tafel)

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, est conçue de façon à maintenir une distance

fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est mesuré entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) pour une vitesse de balayage 2 mV.s^{-1} . Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant potentiostat/Galvanostat Model 301. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel Voltamaster 4. La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique et le logarithme de la densité du courant (I) par la relation suivante [12].

$$I = I_R + I_{OX} = I_0(e - a_{RT}^{nF}\eta - e(1 - a)_{RT}^{nF}\eta) \quad \text{eq.II-13}$$

Avec :

I : densité de courant (A.m^{-2}).

R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n : nombre d'électron.

α : coefficient de transfert de charge.

T : température (K).

F : constante de faraday (C.mol^{-1}).

A titre d'exemple, le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :

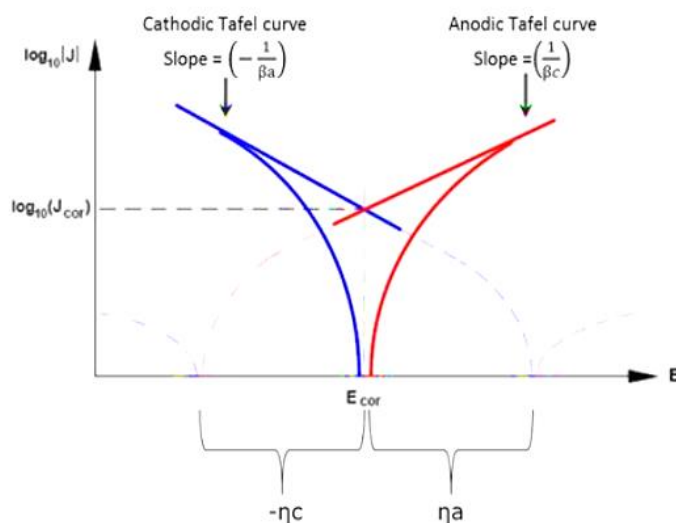
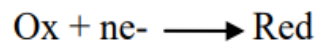
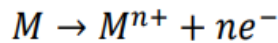


Figure II.8: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densité de courant)= $f(E)$ (Figure II.8), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}).

II.3.2. Analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode permet d'obtenir des images en deux et trois dimensions de la topographie de surface, tout en rendant possible l'étude d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique, quel que soit le type d'échantillons (biologiques, organiques, minéraux, oxydes), à condition que les surfaces restent relativement stables pendant l'analyse. La figure II.9 illustre le schéma de principe du microscope AFM.

L'échantillon est fixé sur un support équipé de céramiques piézoélectriques assurant des déplacements précis dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z), avec une précision pouvant atteindre le dixième d'angström. La sonde de l'AFM est constituée d'une pointe extrêmement fine, idéalement de taille atomique, fixée à l'extrémité d'un micro-levier souple (cantilever), capable de détecter des forces plus faibles que celles entre atomes.

Les interactions détectées incluent les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, magnétiques, ainsi que les forces de répulsion ionique. Les déflexions du cantilever, provoquées par les variations de force entre la pointe et l'échantillon pendant le balayage, sont généralement mesurées par détection optique. Un faisceau laser est dirigé sur le cantilever, puis réfléchi vers une photodiode divisée en deux ou quatre sections. Le signal différentiel indique la déformation du levier, et donc la force d'interaction, à condition de connaître la constante de raideur du levier.

Dans le mode de fonctionnement classique (mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (en XY) grâce à une boucle de régulation ajustant la position Z de l'échantillon.

La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet de compenser l'erreur $\Delta F = F_m - F_c$, en ajustant la position Z de l'échantillon pour garder la force d'interaction souhaitée [13].

La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z, en fonction des coordonnées XY, permet de reconstruire la topographie de la surface analysée.

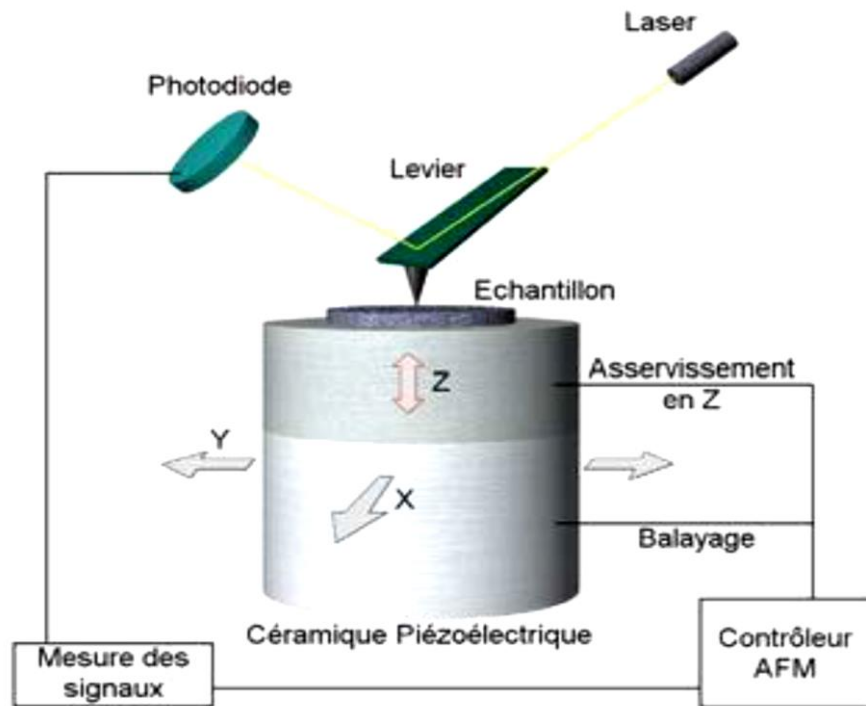


Figure II.9 : Principe d'un microscope à force atomique

Références Bibliographiques

- [1] Y. Dahmane, “Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés.” Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [2] Jean Besson et Jacques Guttan «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [3] Khelladi Mohamed Redha. *Étude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur*. Thèse de Doctorat en Sciences, option Chimie appliquée, Université Ferhat Abbas – Sétif, Algérie, 07 juin 2012.
- [4] E-H.Aglzim, Thèse de doctorat ,Univ.Nancy I, (2009).
- [5] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, 2ème ed. Presses polytechniques et universitaires, Romandes,(2007).
- [6] J. B. Jorcin. Thèse de Doctorat, Institut national Polytechnique, Toulouse, (2007)
- [7] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, Biosens Bioelectron. Jan;16 (1-2):121-31,(2001).
- [8] G.Quarin, « techniques voltamperometriques de balayage linéaire en tension », Notes de cours, université libre de Bruxelles.
- [9] O. B. Krutko, P. B. Kosel, R. L. C. Wu, S. J. Fries-Carr, S. Heidger, J. Weimer, Applied Physics Letters, vol. 76, 849-851, (2000).
- [10]. Emilie Vanhove, Thèse de doctorat 'École nationale supérieure des mines de Paris Spécialité “Sciences et génie des matériaux” (2010).
- [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, (1983).
- [12] Miomandre, S.Sadki, P.Audebert, R.Méallet-Renault « électrochimie des concepts aux applications ».Dunod, Paris, 2011.
- [13] Bayouli, I « Application de la spectrométrie de fluorescence X a l'analyse in-situ des métaux dans les sols contaminés », Université de Québec, (2016).

Chapitre III

Résultats et discussion

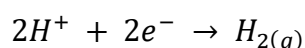
III.1. Introduction

Ce chapitre présente, analyse et discute les résultats obtenus lors de l'élaboration et de la caractérisation de l'électrode de travail à base de graphite modifié par un film conducteur de polyaniline dopé au nickel. L'objectif est d'évaluer son efficacité pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Nous commencerons par la synthèse électrochimique de la polyaniline sur le graphite, suivie de la déposition du nickel, étudiée principalement par voltammétrie cyclique. Ensuite, des expériences en chronoampérométrie permettront d'examiner l'effet du potentiel et du temps de dépôt sur la qualité des couches formées. Par la suite, nous évaluerons les performances de l'électrode composite vis-à-vis de la réaction d'évolution d'hydrogène, à l'aide de plusieurs techniques électrochimiques voltammétrie linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, une caractérisation morphologique des dépôts par AFM sera réalisée pour établir un lien entre structure et activité électrochimique.

III.2. Elaboration et étude électrochimique de l'électrode de travail (Graphite/polyaniline+nickel).

III.2.1. Voltammétrie cyclique de l'électrode de graphite dans H₂SO₄ 0.50 M (ligne de base)

La **figure III.1** représente la voltammétrie cyclique de l'électrode de graphite dans une solution d'acide sulfurique 0,50 M, enregistrée à une vitesse de balayage de 50 mV/s dans le domaine de potentiel compris entre -1,5 à 1,2 V/ECS. Ce graphique constitue la ligne de base, permettant d'évaluer le comportement électrochimique du substrat de graphite dans l'électrolyte H₂SO₄ en absence de toute autre espèce électroactive. Lors du balayage négatif à -1.0 V aucun pic n'est observé mais à des potentiels plus négatifs de -1,0 à -1,5 V, on observe une augmentation significative du courant, traduisant un processus de réduction. Ce phénomène correspond très probablement à la réduction des protons (H⁺), présents en grande concentration dans le milieu acide, en gaz dihydrogène selon la réaction suivante :



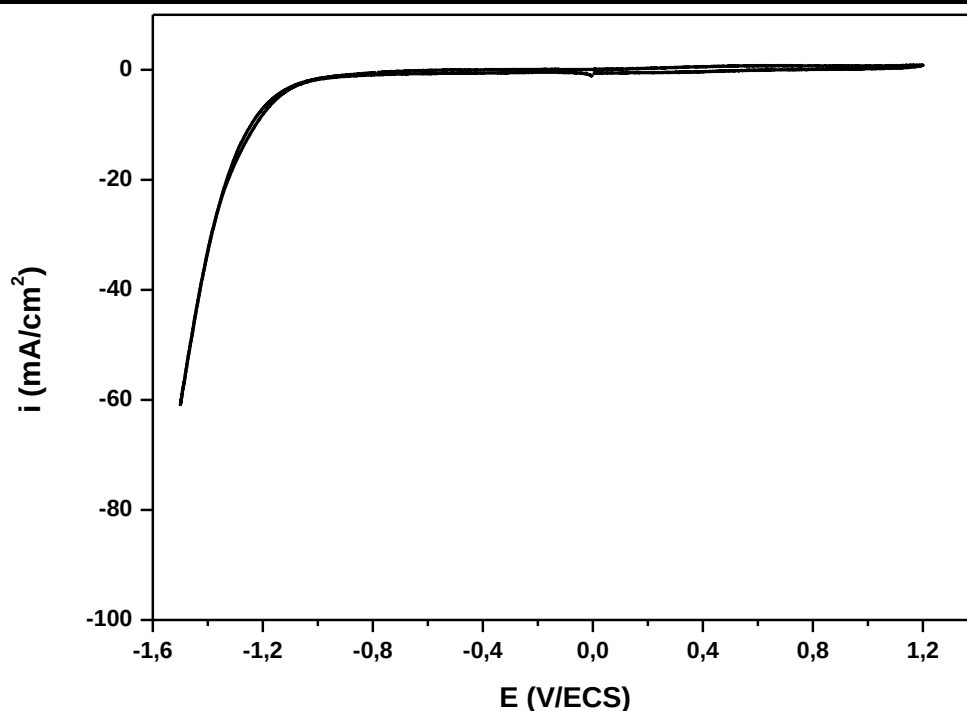


Figure III.1: Voltammétrie cyclique de l'électrode de graphite dans H_2SO_4 0.50M (vitesse de balayage de potentiel $vb=50$ mV/s).

Lors du balayage retour, aucun pic d'oxydation net n'est observé dans tout le domaine anodique jusqu'à 1.2 V, ce qui suggère une bonne stabilité de l'électrode de graphite dans le milieu sulfurique acide 0.50 M. Ce comportement électrochimique de fond est essentiel pour comparer les réponses voltampérométriques obtenues après modification de l'électrode, notamment après dépôt de la polyaniline ou du nickel.

III.2.2. Voltammétrie cyclique de l'oxydation de l'aniline sur graphite

La figure III.2 de voltammétrie cyclique a été réalisée afin d'étudier l'oxydation électrochimique de l'aniline (0,10 M) dans une solution d'acide sulfurique (0,50 M) en utilisant une électrode de graphite comme support conducteur. La vitesse de balayage appliquée était de 50 mV/s. Cette expérience permet de suivre le processus d'oxydation électrochimique de l'aniline et le début de formation du film de polyaniline (PANI) sur la surface de l'électrode. La courbe obtenue montre un premier pic d'oxydation quasiréversible de l'aniline vers 1050 mV/ECS et correspondant à l'oxydation de l'aniline en son radical cation.

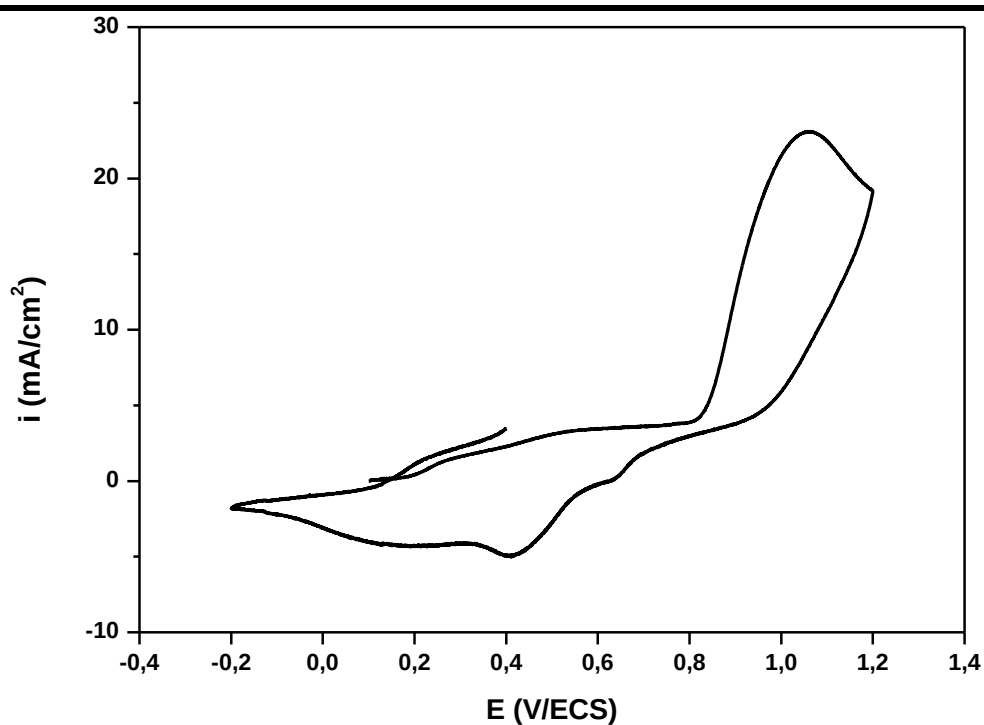


Figure III. 2 : Voltammétrie cyclique de l'aniline 0.10M dans H_2SO_4 0.50M sur l'électrode de graphite ($v_b = 50 \text{ mV/s}$).

III.2.3. Voltammétrie cyclique de la déposition de la polyaniline sur graphite

La Figure III.3 montre la voltammétrie cyclique (10 cycles) dans une solution d'aniline 0.10M dans H_2SO_4 0.50M ($v_b = 50 \text{ mV/s}$) sur le domaine -200 mV à 1200 mV réalisés pour la déposition électrochimique de la polyaniline sur une électrode de graphite.

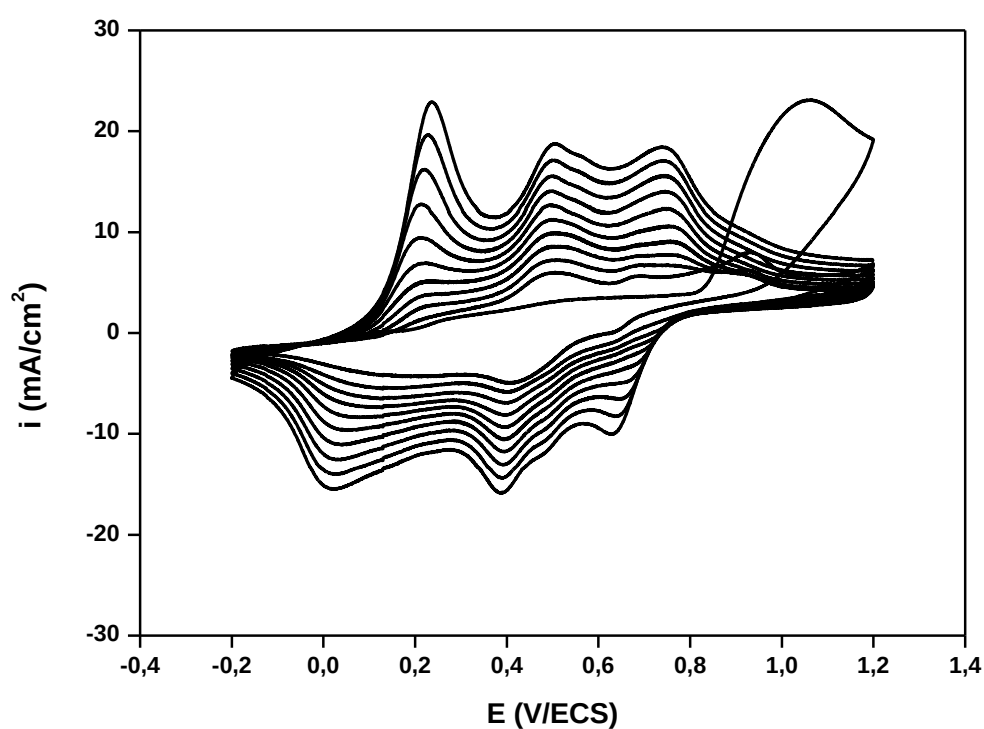


Figure III.3 : Voltammétrie cyclique de déposition de la polyaniline (10 cycles) sur l'électrode de graphite dans une solution d'aniline 0.10M dans H_2SO_4 0.50M ($v_b = 50$ mV/s).

La figure obtenue montre la présence de 3 pics anodiques et cathodiques ainsi qu'une croissance progressive de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction au cours des cycles successifs traduisant l'augmentation de l'épaisseur du film conducteur de polyaniline. La première oxydation correspond à la conversion de l'aniline en radical cation, qui polymérise ensuite pour former le film de polyaniline. Cette croissance des pics témoigne de la formation progressive d'un matériau électroactif.

- Le pic d'oxydation à environ 0.25 V/ECS est attribué à la transition de la PANI de l'état leucoemeraldine vers l'état émeraaldine, un état d'oxydation intermédiaire.
- Le second pic, observé autour de 0.50 V/ECS, indique une oxydation plus poussée, probablement liée à la formation de structures de type benzoquinone ou à une extension de la conjugaison dans la chaîne polymère.
- Le troisième pic, à environ 0.75 V/ECS, correspond à l'oxydation complète de la polyaniline, où l'état émeraaldine évolue vers la forme entièrement oxydée dite pernigraniline.

L'augmentation des courants anodique et cathodique avec les cycles confirme la bonne adhérence et la nature réversible du film formé de couleur verte.

III.2.4. Voltammétrie cyclique de la PANI dans H_2SO_4 sans aniline

• Domaine de potentiel anodique

La Figure III.4 présente la voltammétrie cyclique anodique de la polyaniline (déposée sur l'électrode de graphite) transférée dans une nouvelle solution H_2SO_4 0.50M ne contenant pas d'aniline ($v_b = 50$ mV/s). Cette expérience est fondamentale pour vérifier l'électroactivité et l'électrostabilité du film obtenu dans l'intervalle de potentiel de travail compris entre -0.2 à +1.2 V/ECS. Dans la Figure III.4, on teste la réponse électrochimique de la polyaniline déjà déposée sur le graphite dans une solution sulfurique dépourvue de monomère d'aniline. On remarque une faible diminution des courants de pics anodiques et cathodiques au fil des cycles.

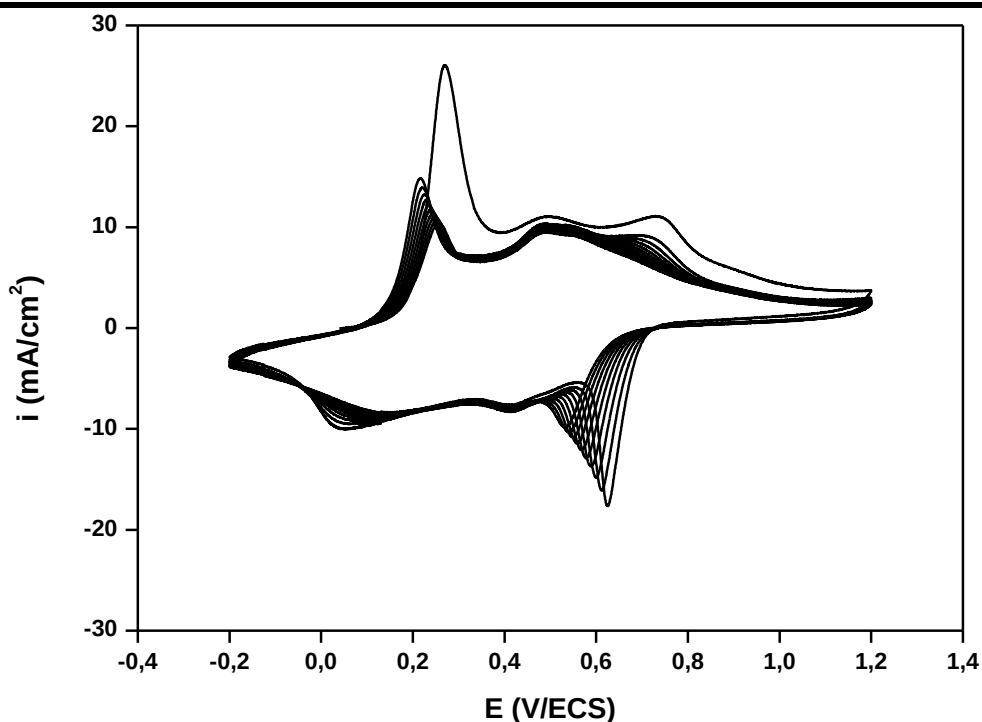


Figure III.4 : Voltammétrie cyclique anodique de la polyaniline (déposée sur l'électrode de graphite) dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline ($v_b = 50$ mV/s).

Cette faible diminution touche les trois couples redox caractéristiques des transitions entre les différentes les 3 formes d'oxydation de la PANI (leucoemeraldine, emeraldine, pernigraniline). Ces transitions réversibles démontrent le bon comportement électrochimique du film déposé, et confirment la réussite de l'électropolymérisation.

• Domaine de potentiel cathodique

Dans la Figure III.5, on présente la voltammétrie cyclique cathodique de la polyaniline (PANI) déposée sur une électrode de graphite transférée dans une solution de H_2SO_4 0.50 M ne contenant pas d'aniline, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le balayage du potentiel s'effectue dans le domaine de 0 à -1.5 V/ECS. Dans cette plage de potentiel, bien que les conditions soient théoriquement favorables à la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), aucun pic cathodique bien défini n'est observé. Cela suggère que la surface de la polyaniline n'est pas suffisamment active pour catalyser efficacement la réduction des protons en hydrogène gazeux. Le courant cathodique observé reste faible même pour potentiels très négatifs, ce qui pourrait correspondre à une faible contribution de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).

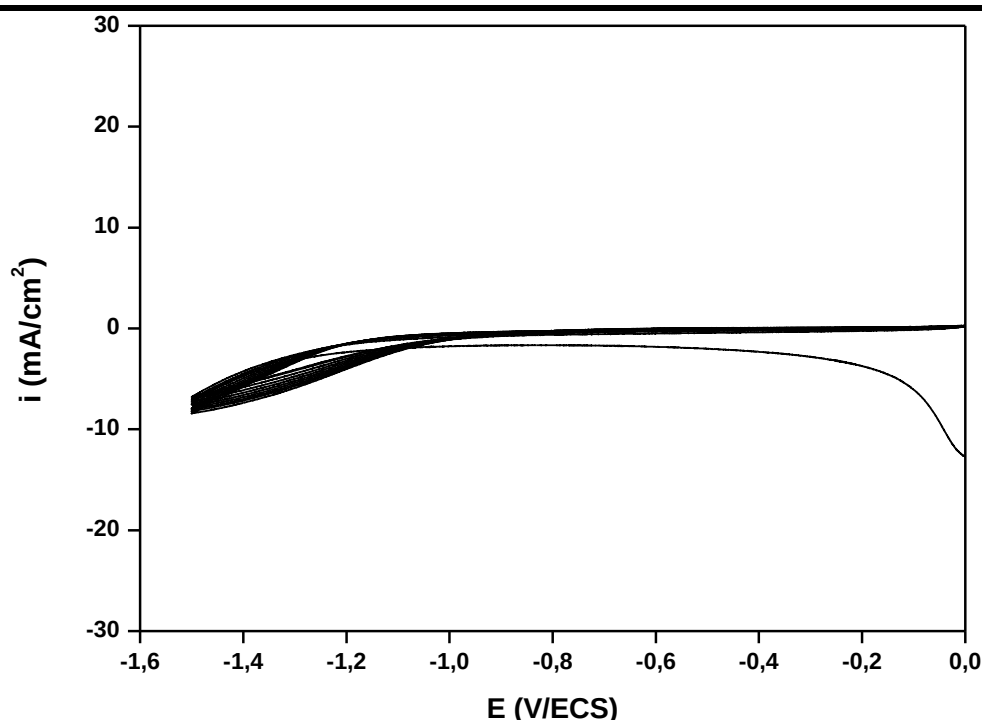


Figure III.5 : Voltammétrie cyclique cathodique de la polyaniline (déposée sur l'électrode de graphite) dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline ($v_b = 50$ mV/s).

L'absence de pic net indique que la cinétique de la réaction est lente, ou bien que le matériau utilisé (PANI sur graphite) n'offre pas un bon site catalytique pour cette transformation. Il est aussi possible que la structure du polymère limite l'accessibilité des sites actifs au sein de l'électrode.

III.3. Voltammétrie cyclique de la déposition du nickel sur la polyaniline

Afin de fonctionnaliser d'avantage le film de polyaniline précédemment électropolymérisé, une déposition électrochimique de nickel a été réalisée par voltammétrie cyclique. La Figure III.6 présente le voltammogramme cyclique obtenu lors de la déposition du nickel à partir d'une solution 0,20 M de $NiSO_4$ dans H_2SO_4 0,50 M sur une électrode de graphite préalablement modifiée par un film de polyaniline. La vitesse de balayage du potentiel était fixée à 50 mV/s.

Le voltammogramme obtenu présente un pic cathodique bien défini autour de -1400 mV/ECS correspondant à la réduction des ions Ni^{2+} et à leur déposition sur la surface graphite-polyaniline. L'augmentation progressive de l'intensité du courant au fil des cycles témoigne de la croissance du dépôt métallique. L'absence de pic net lors du balayage retour de -1,5 à 0 V/ECS indique que le nickel déposé sur l'électrode Pani/graphite reste stable à ces potentiels.

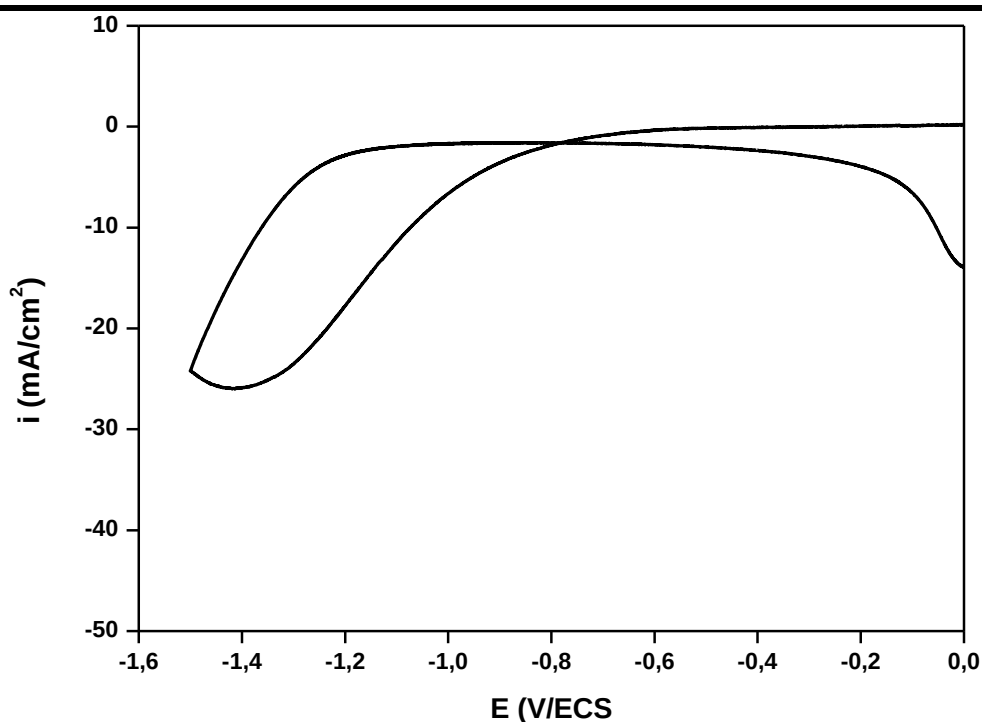
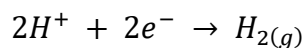
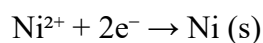


Figure III.6 : Voltammétrie cyclique cathodique d'une solution de NiSO_4 0.20M dans H_2SO_4 0.50M sur polyaniline (déposée sur graphite) ($v_b = 50 \text{ mV/s}$).

III.3.1. Voltammétrie cyclique de la déposition du Nickel sur la polyaniline

La figure III.7 présente les dix cycles de voltammétrie cyclique réalisés dans une solution contenant 0,20M de NiSO_4 dans H_2SO_4 0,50M sur notre électrode composite polyaniline/graphite. La vitesse de balayage utilisée est de 50 mV/s. Cette étude permet de suivre l'évolution du dépôt électrochimique du nickel sur le film conducteur de polyaniline. Lors des premiers cycles, on observe l'augmentation progressive des pics cathodiques traduisant respectivement la réduction du nickel et la réduction parallèle des protons selon les réactions suivantes :



L'augmentation progressive de la densité de courant des pics au fil des cycles indique une accumulation croissante du nickel sur la surface électrode, confirmant l'efficacité du processus de dépôt du nickel sur la surface de notre électrode pani-graphite.

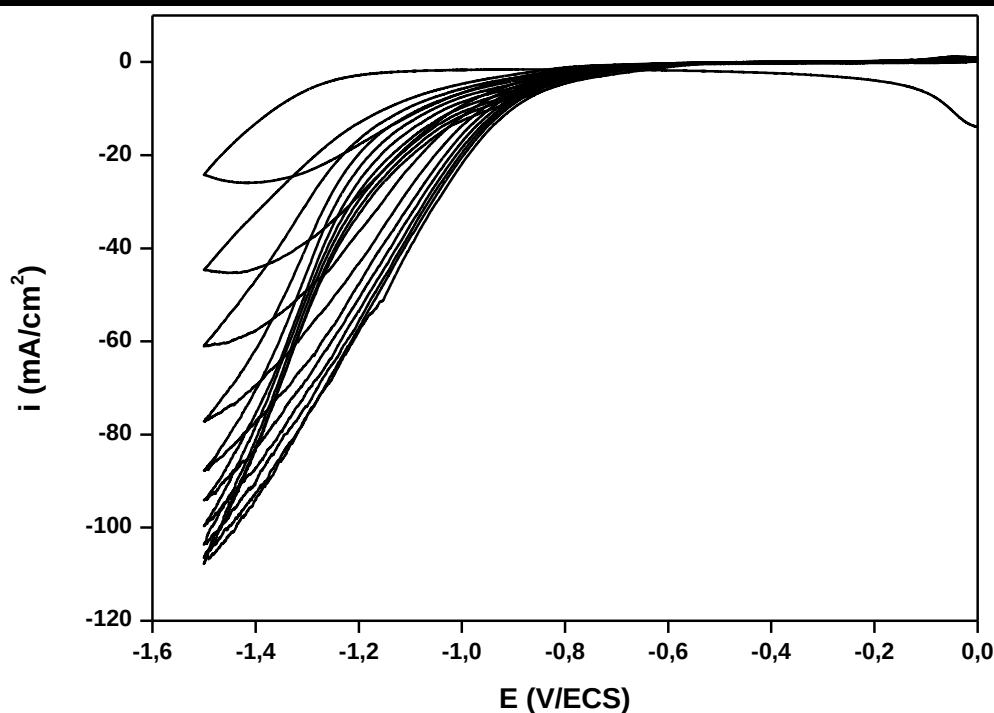
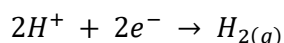


Figure III.7: Voltammétrie cyclique de dépôt de nickel (10 cycles) sur polyaniline dans une solution de NiSO_4 0.20M dans H_2SO_4 0.50M ($v_b = 50$ mV/s).

La présence de la polyaniline joue un rôle important en facilitant le transfert de charge et en offrant une surface active favorable à l'incorporation homogène du nickel. Ainsi, le système Ni/PANI/graphite présente des caractéristiques prometteuses pour des applications électrocatalytiques, notamment en électrolyse de l'eau.

III.3.2. Voltammétrie cyclique du nickel déposé dans H_2SO_4 sans Ni

La figure III.8 montre les courbes de voltammétrie cyclique cathodique de Nickel/PANI déposée sur une électrode de graphite dans une solution d' H_2SO_4 0,50 M dépourvue de Ni^{2+} . On observe un courant cathodique apparaissant à des potentiels très négatifs, indiquant la possibilité de la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER). Ce processus est favorisé par la richesse du milieu en ions H^+ . La réaction électrochimique correspondante est :



Toutefois, une diminution progressive du pic de densité de courant (I_{pc}) est observée au fil des cycles, traduisant une perte d'activité électrochimique de la polyaniline, probablement due à une dégradation ou une passivation de la surface active.

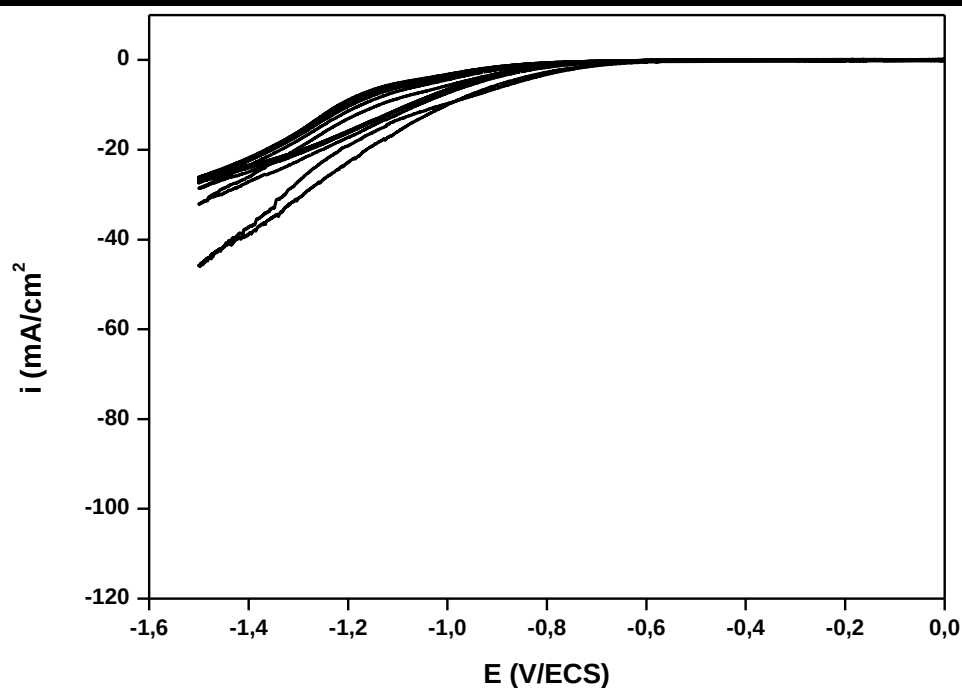


Figure III.8 : Voltammétrie cyclique cathodique de Nickel/PANI dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte de Ni^{2+} ($v_b = 50$ mV/s).

III.4. Etude électrochimique de la déposition de la polyaniline sur le graphite par chronoampérométrie

III.4.1. Influence du potentiel de déposition

Afin de déterminer l'effet du potentiel de déposition sur la croissance de la polyaniline, des expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans une solution 0,20 M d'aniline dans H_2SO_4 0.50 M. Le dépôt a été effectué sur une électrode de graphite pendant 5 minutes sous différentes valeurs de potentiel : 850 mV, 950 mV, 1050 mV et 1150 mV/ECS.

La Figure III.9 présente les courbes de densité de courant en fonction du temps pour chacun de ces potentiels.

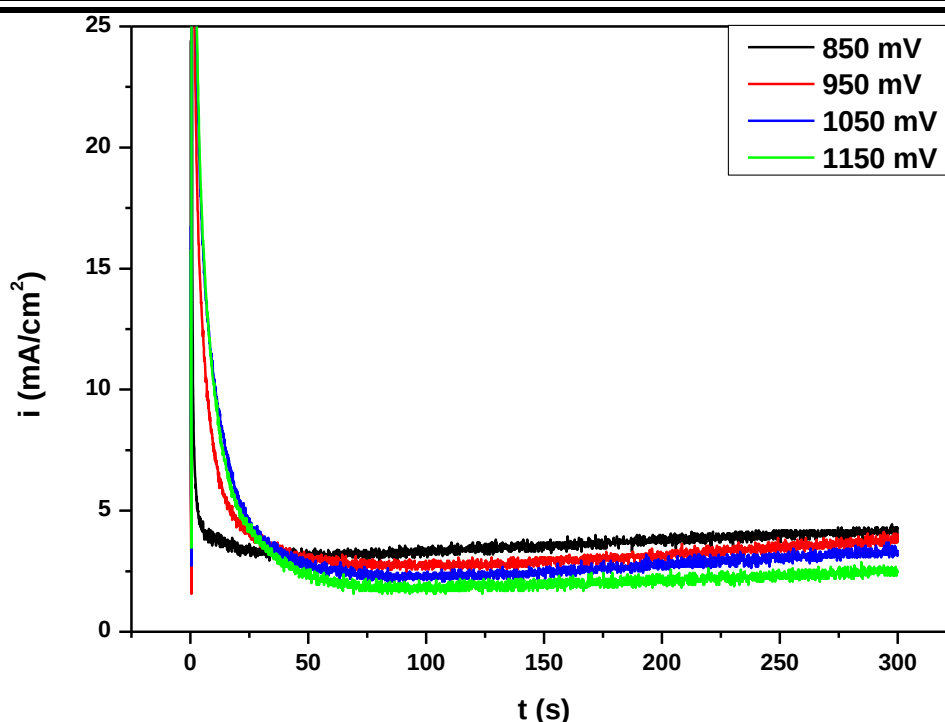


Figure III.9 : Courbes de chronoampérométrie de dépôt de la polyaniline sur le graphite dans une solution d'aniline 0.20M dans H_2SO_4 0.50M sous différentes valeurs de potentiel (temps de dépôt=5 min).

On observe que la densité de courant initiale est élevée puis diminue rapidement avec le temps pour toutes les valeurs de potentiel appliquées, en raison de la réduction de la surface active du substrat et de la diminution de la concentration des espèces électroactives à l'interface électrolyte-électrode. Dans cette zone, le courant de diffusion limite est alors régi par l'équation de Cottrell donnée comme suit [1] :

$$I_{(t)} = zFSC(D/\pi t)^{1/2}$$

Le courant devient plus stable après cette chute initiale, traduisant un dépôt plus homogène et contrôlé de la polyaniline.

Le potentiel de 850 mV a donné une densité de courant la plus élevée (4,2 mA/cm²) et apparaît comme le plus approprié pour obtenir un film de polyaniline régulier, adhérent et présentant de bonnes propriétés électrochimiques ainsi qu'une épaisseur contrôlée.

L'analyse des courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite sous différentes valeurs de potentiel puis transférée dans une solution H_2SO_4 0.50M ne contenant pas d'aniline ($v_b=50$ mV/s) (figure III.10) révèle une nette influence du potentiel de dépôt sur le

comportement électrochimique de la polyaniline. Les courbes montrent clairement les pics caractéristiques d'oxydation et de réduction associés aux transitions redox de la polyaniline.

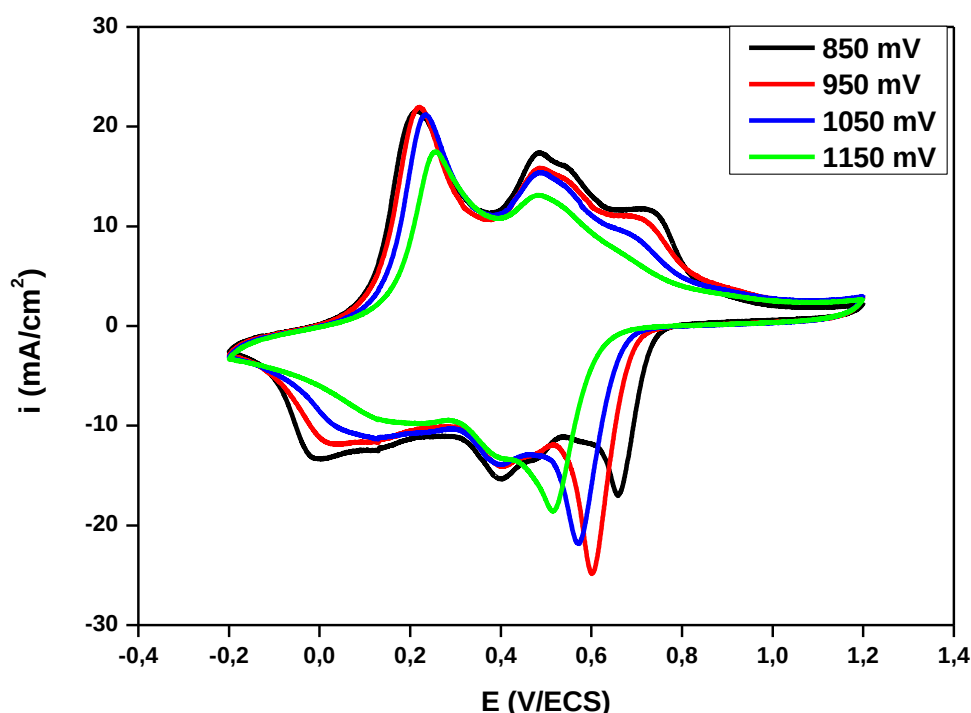


Figure III.10 : Courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite sous différentes valeurs de potentiel dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline ($v_b=50$ mV/s).

À 850 mV, la polyaniline présente une réponse électrochimique bien définie avec des pics ayant une valeur de densité de courant maximale indiquant une vitesse de déposition maximale de la polyaniline et une meilleure réversibilité du système redox. Lorsque le potentiel de déposition augmente (950 mV, 1050 mV, 1150 mV), on observe une diminution de densité de courant des pics, ce qui traduit une quantité moins importante de matière déposée. Le potentiel de 850 mV reste optimal pour obtenir un film électrochimiquement actif, stable et bien structuré et a été choisi pour la suite de l'étude électrochimique.

III.4.2. Influence du temps de déposition

La figure III.11 illustre les courbes de chronoampérométrie correspondant à la déposition de la polyaniline sur l'électrode de graphite sous un potentiel constant de 850 mV pour des durées de 5, 10 et 15 minutes. On observe que la densité de courant décroît rapidement dans les premières secondes, ce qui est caractéristique de la nucléation suivie d'une croissance progressive du film. En comparant les différentes courbes, on remarque qu'une durée de 5 minutes a permis l'obtention d'un dépôt relativement mince, avec une faible intensité de courant stabilisée. En revanche, pour 15 minutes, bien que le courant reste plus important, la croissance

prolongée peut entraîner une structure plus épaisse et potentiellement moins adhérente ou moins homogène.

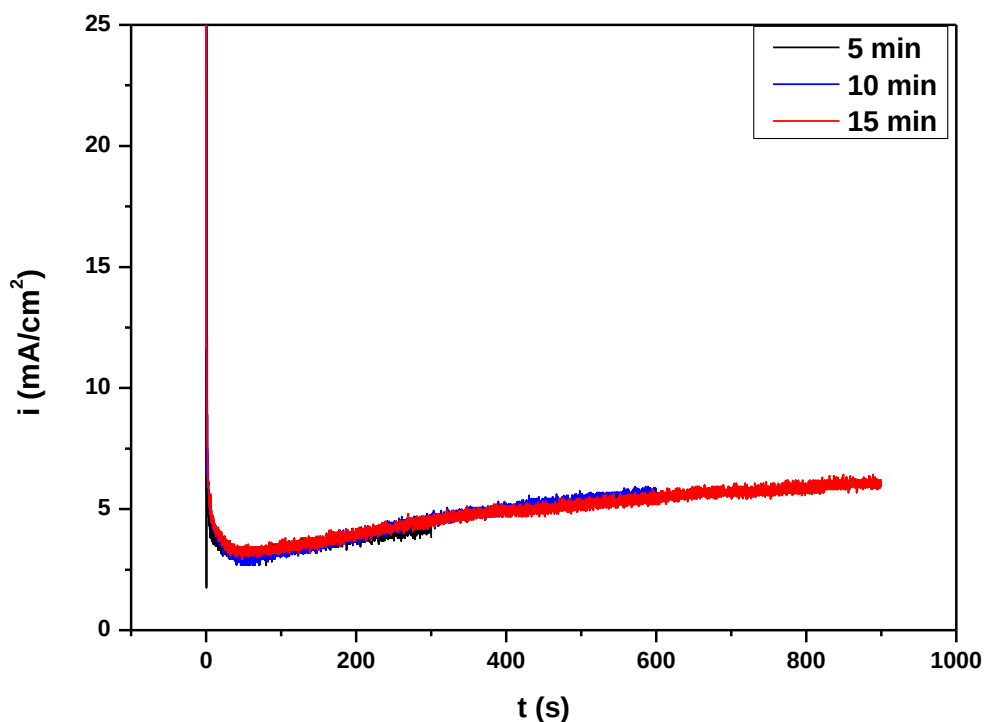


Figure III.11 : Courbes de chronoampérométrie de dépôt de la polyaniline sur le graphite dans une solution d'aniline 0.20M dissoute dans H_2SO_4 0.50M à différentes valeurs de temps de dépôt (potentiel de dépôt = 850 mV).

Le temps de 10 minutes représente donc un compromis optimal : il permet la formation d'un film de polyaniline suffisamment développé sans entraîner les inconvénients d'un dépôt excessif. C'est pourquoi cette durée de 10 min a été retenue pour la suite des expériences.

D'après la figure III.12 des courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite à différentes valeurs de temps de dépôt dans une solution H_2SO_4 0.50 M dépourvue d'aniline ($v_b=50$ mV/s), on observe clairement l'apparition des trois couples de pics redox caractéristiques de la polyaniline (PANI), ce qui témoigne de son comportement électroactif en milieu acide. La densité de courant d'oxydation et de réduction augmente avec le temps de dépôt de 5 à 15 minutes, indiquant une augmentation de la quantité de polyaniline déposée sur la surface de l'électrode ainsi que de l'épaisseur de film de polyaniline.

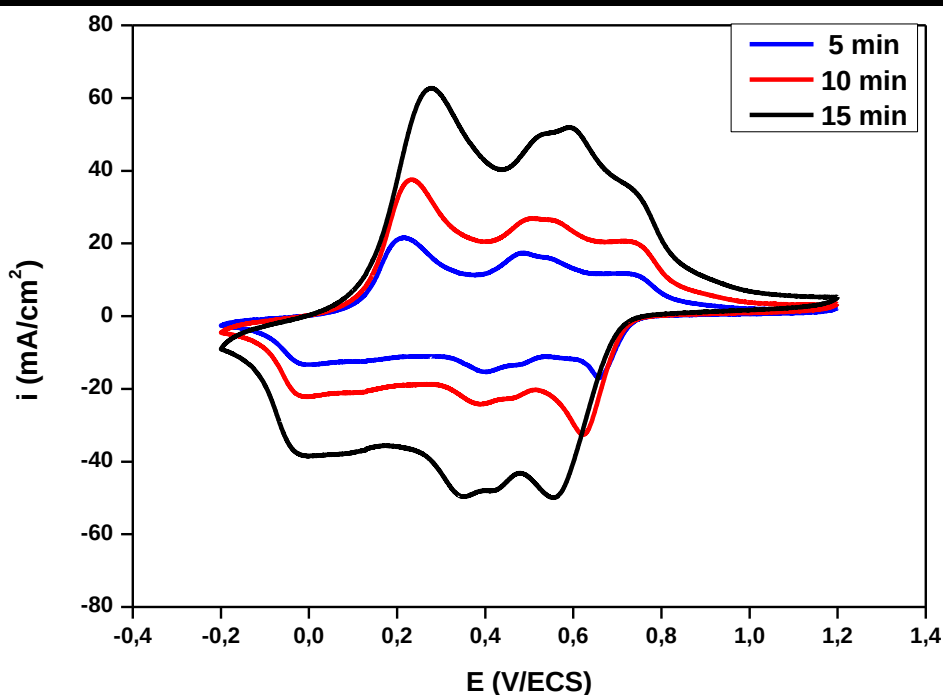


Figure III.12: Courbes de VC de la polyaniline déposée sur le graphite à différentes valeurs de temps de déposition dans une solution H_2SO_4 0.50M exempte d'aniline ($v_b=50 \text{ mV/s}$).

III.5. Etude électrochimique de la déposition du Nickel sur la polyaniline par chronoampérométrie

Afin de déterminer l'effet du potentiel sur la déposition du nickel sur le film de polyaniline, des expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans une solution de NiSO_4 0.20 M/ H_2SO_4 0.50 M sous différentes valeurs de potentiel appliquées, allant de -1100 mV à -1500 mV/ECS (temps de déposition = 5 min).

La Figure III.13 présente les courbes de courant en fonction du temps pour chacun de ces potentiels. On observe que plus le potentiel est négatif, plus le courant cathodique résultant est intense, ce qui indique une cinétique de réduction plus rapide des ions Ni^{2+} vers le nickel métallique. Cela s'explique par une force électromotrice accrue, qui favorise le transfert d'électrons. La densité de courant augmente graduellement, puis atteint un quasi-palier sans pic marqué. Cela traduit une apparition continue de nouveaux noyaux dans le temps et indique une nucléation progressive.

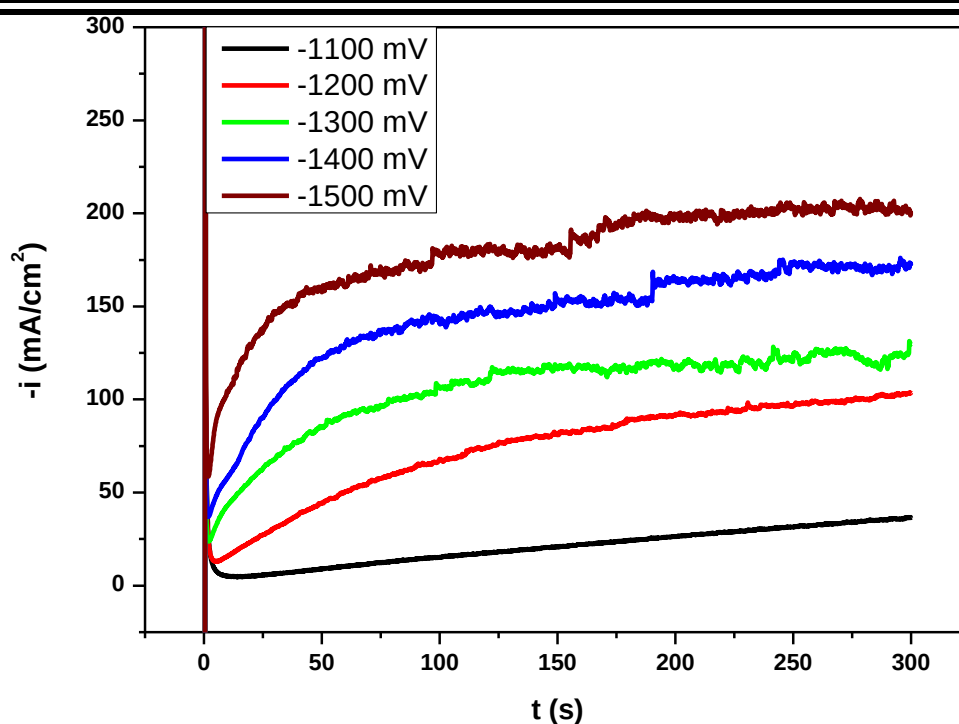


Figure III.13 : Courbes de chronoampérométrie de dépôt du Ni sur la polyaniline dans une solution de NiSO_4 0.20M/ H_2SO_4 0.50M sous différentes valeurs de potentiel (temps de dépôt = 5 min).

Parmi les potentiels testés, nous avons choisi -1500 mV dans les études ultérieures de comparaison. Bien que ce potentiel soit très négatif et puisse engendrer des réactions secondaires comme l'évolution de l'hydrogène, les résultats expérimentaux ont montré qu'il permettait d'obtenir un dépôt de nickel plus important et plus stable. Cela se traduit par un courant de dépôt plus soutenu au fil du temps, traduisant une croissance continue du film métallique. De plus, à ce potentiel, la surface active est probablement mieux couverte par le nickel, ce qui est avantageux pour les futures performances électrocatalytiques de l'électrode.

III.6. Etude électrochimique de la REH sur l'électrode du Nickel/Polyaniline/Graphite

III.6.1. Courbes de voltammétrie cyclique (VC)

Dans cette partie, nous avons évalué l'activité électrocatalytique de l'électrode élaborée Ni/polyaniline/graphite vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) en milieu acide (H_2SO_4 0.50 M) exempte de Ni^{2+} , en utilisant la voltammétrie cyclique dans une plage de potentiel allant de 0 à -1.0 V (Figure III.14), puis étendue jusqu'à -1.5 V (Figure III.15).

Les courbes obtenues montrent que la densité de courant cathodique augmente avec le potentiel de dépôt du nickel, ce qui témoigne d'une amélioration de la cinétique de la REH.

Cette amélioration est due à une meilleure couverture de la surface électrode par le nickel, augmentant ainsi la surface active pour la réaction.

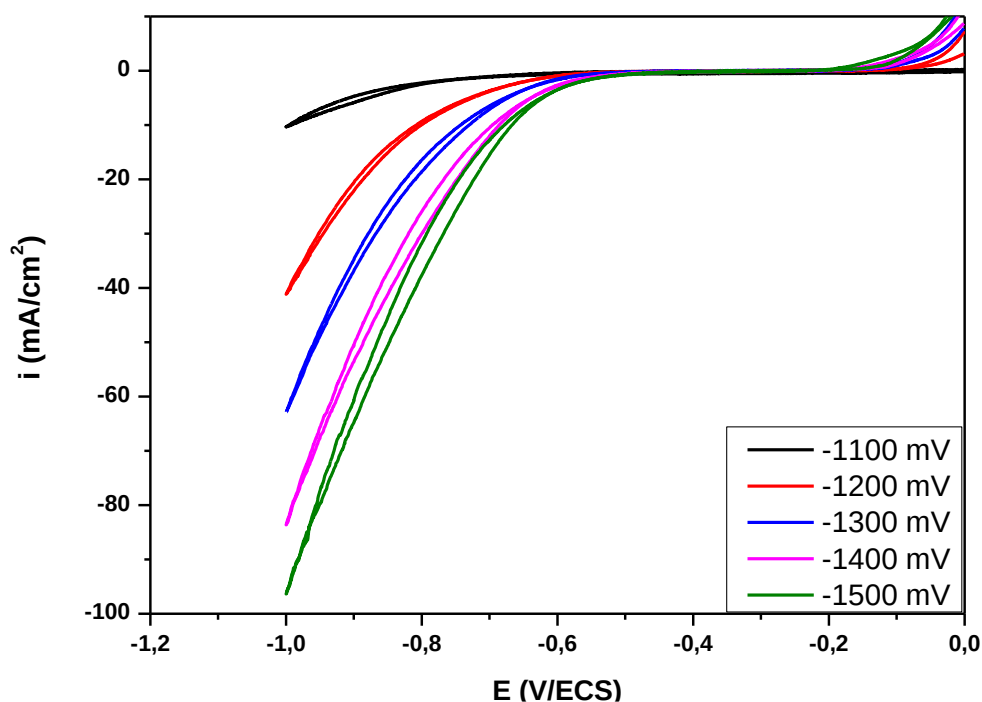


Figure III.14 : Courbes de VC (0 à -1.0 V) du Ni déposé sous différents potentiels sur la polyaniline dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b=50$ mV/s).

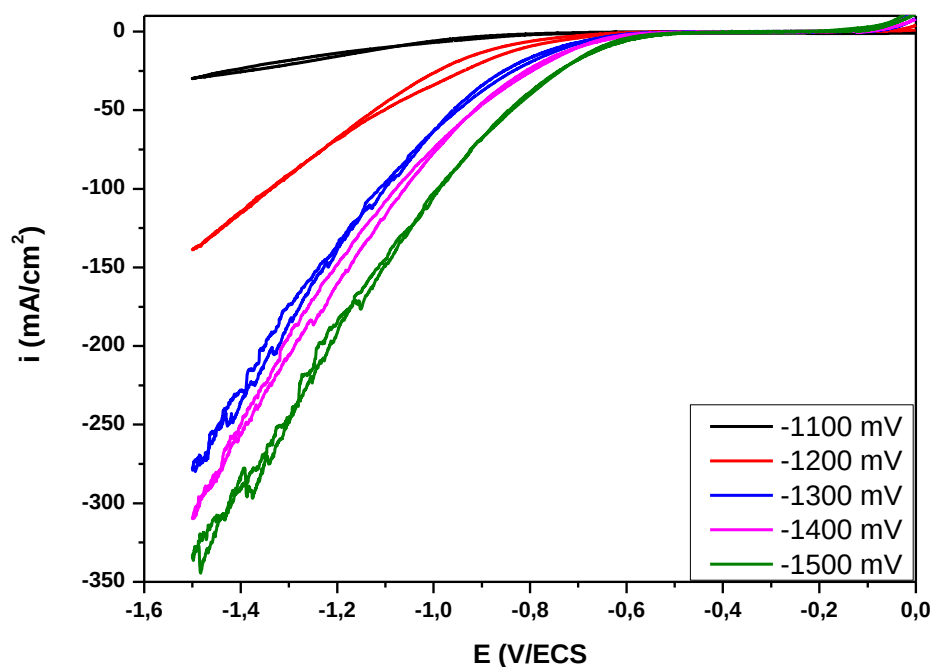
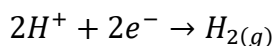


Figure III.15 : Courbes de VC (0 à -1.5 V) du Ni déposé sous différents potentiels sur la polyaniline dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b=50$ mV/s).

Figure III.14 et Figure III.15 mettent en évidence une nette différence de performance entre les électrodes selon le potentiel de dépôt. À mesure que ce potentiel devient plus négatif, la courbe voltammétrique présente un courant cathodique plus élevé, en particulier à -1500 mV, ce qui indique une activité catalytique accrue. Ce comportement est attendu, car une polarisation plus importante facilite la réduction des protons (H^+) en hydrogène moléculaire (H_2), selon la réaction :



Ainsi, l'électrode modifiée au potentiel de -1500 mV s'est révélée la plus efficace pour catalyser la REH, ce qui confirme le choix de ce potentiel comme une valeur maximale dans la section précédente.

III.6.2. Courbes de voltammétrie linéaire (VL)

La voltampérométrie linéaire est une méthode efficace pour étudier l'activité électrocatalytique des matériaux utilisés dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Elle permet d'analyser les performances électrochimiques d'un catalyseur en déterminant des paramètres cinétiques tels que la densité de courant d'échange (i^0), la surtension et la pente de Tafel qui sont essentiels pour comprendre la cinétique de réaction.

La figure III.16 présente les courbes de voltammétrie linéaire réalisées à une $vb=2\text{mV/s}$ des électrodes Ni/PANI/graphite préparées à différents potentiels de dépôt après une immersion de 30 mn dans une solution de H_2SO_4 0.5 M sans ions Ni^{2+} .

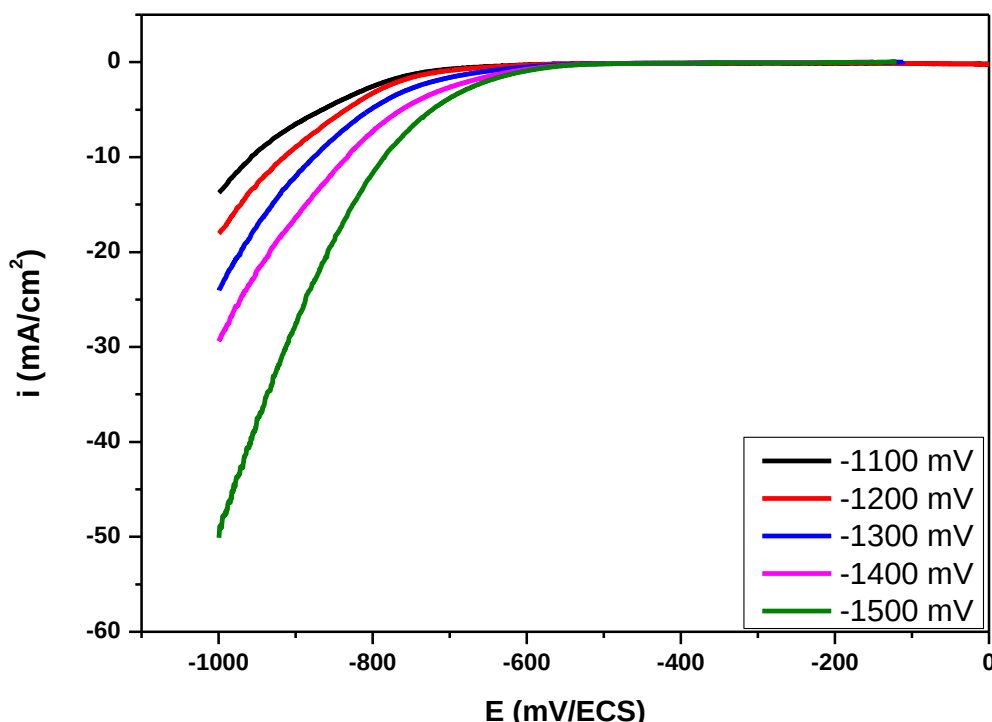


Figure III.16 : Courbes de VL (0 à -1.0 V) du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b=2$ mV/s).

On observe que la densité de courant cathodique augmente avec le potentiel de dépôt, ce qui traduit une amélioration de l'activité pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Cette amélioration peut être attribuée à une surface électrochimiquement active plus importante résultant de la déposition d'une quantité plus importante de nickel. Afin d'approfondir cette analyse, les courbes de Tafel correspondantes sont représentées dans la Figure III.17, permettant de déterminer les paramètres cinétiques de la HER.

Les courbes de Tafel

La figure III.17 présente les courbes de Tafel du dépôt de Ni sur PANI pour différentes tensions de dépôt. On observe une évolution linéaire dans la région de Tafel, confirmant un comportement cinétique stable.

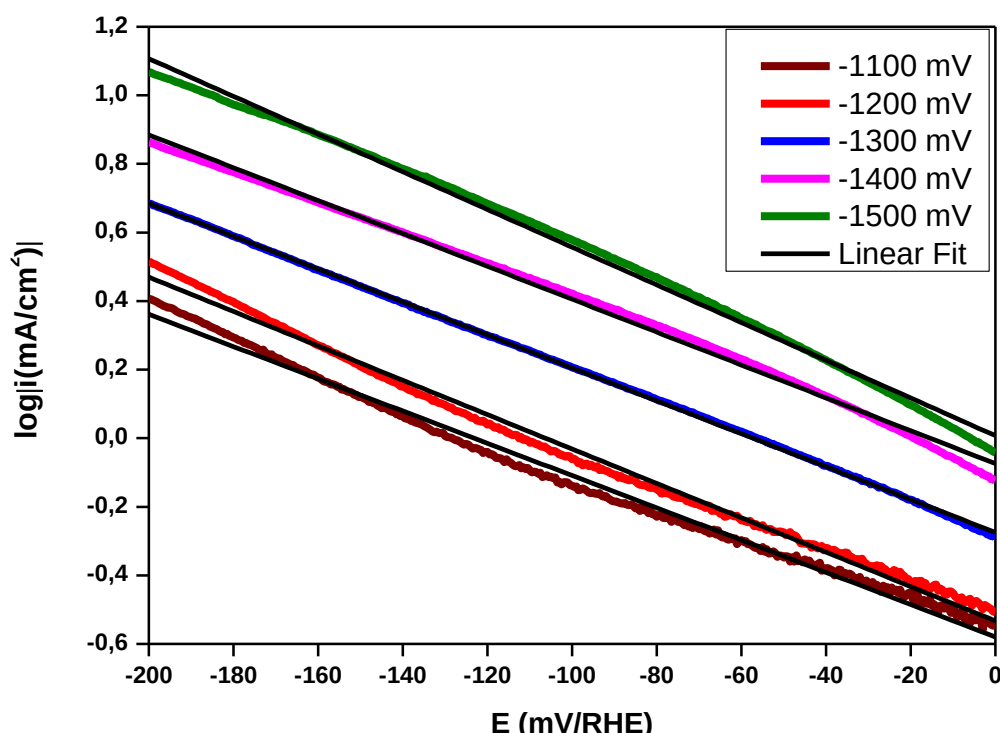


Figure III.17 : Courbes de Tafel du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b=2$ mV/s).

Le tableau III.1 regroupe les valeurs du coefficient de corrélation R^2 ainsi que du $\log(i^0)$ pour chaque électrode. Il ressort que la densité de courant d'échange $\log(i^0)$ augmente significativement avec le potentiel de dépôt, atteignant une valeur maximale de $\log(i^0)=1.11$ pour l'électrode élaborée à -1500 mV. Cette dernière montre également une très bonne linéarité ($R^2 = 0.9961$), soulignant la fiabilité des données obtenues.

Tableau III.1: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes élaborées (Ni/Pani/Graphite) obtenus par la méthode de Tafel.

Edépôt du Ni (mV/ECS)	R ²	Log(i ⁰) (mA/cm ²)
-1100	0.9927	0.36
-1200	0.9942	0.47
-1300	0.9997	0.68
-1400	0.9964	0.88
-1500	0.9961	1.11

Ces résultats suggèrent que le dépôt du nickel à un potentiel plus négatif favorise la formation de surfaces actives catalytiquement, possiblement via une meilleure dispersion du nickel et une interface Ni/PANI plus homogène. La tendance générale des données indique que l'électrode déposée à -1500 mV est la plus performante en termes de cinétique électrochimique. En résumé, plus le potentiel de dépôt est négatif, plus l'activité catalytique de l'électrode Ni/PANI/Graphite est élevée, faisant de l'électrode obtenue à -1500 mV/ECS l'électrode la plus prometteuse pour les applications de production d'hydrogène en milieu acide.

III.6.3. Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement des dépôts de nickel élaborés par la méthode potentiostatique a été aussi étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La tension sinusoïdale surimposée au potentiel d'abandon a une amplitude de 10 mV et une fréquence comprise entre 50 kHz et 10 mHz. Les diagrammes de Nyquist présentés ci-dessus (**Figure III.18**) du nickel déposé sur un film de polyaniline à différents potentiels compris entre -1100 mV et -1500 mV vs ECS et transféré dans une solution de H₂SO₄ 0.5M exempte d'ions Ni²⁺ ont été réalisés au potentiel d'abandon (OCP) après 30 minutes d'immersion. On observe que le diamètre des semi-cercles croît progressivement avec l'augmentation de la polarisation cathodique (potentiel plus négatif), indiquant une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Les diagrammes de Nyquist obtenus ont été modélisés par un circuit de Randles classique (**Figures II.6 et II.7**) et les valeurs de R_{tc} trouvées sont groupées dans le tableau **Tableau III.2**.

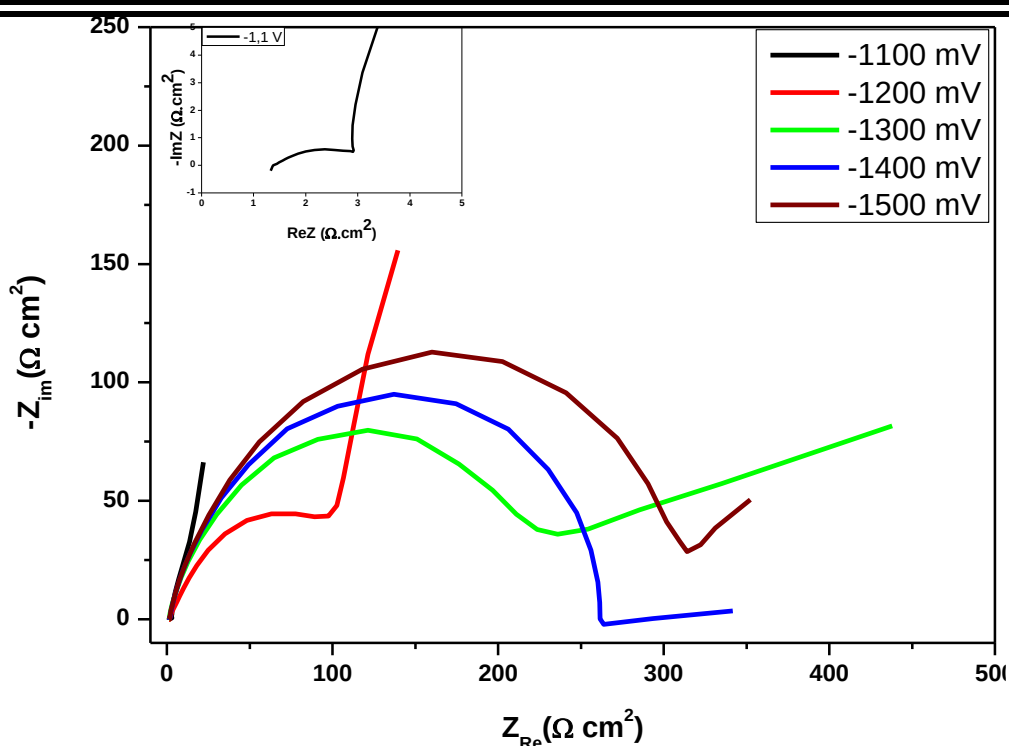


Figure III.18 : Diagrammes de Nyquist du Ni déposé sur la polyaniline sous différents potentiels dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} .

Tableau III.2: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes élaborées (Ni/Pani/Graphite) obtenus par la SIE.

E_{deposition} mV/ECS	R_s Ohm.cm²	R_{tc} Ohm.cm²
-1100	1,4	2,1
-1200	1,6	141,7
-1300	1.5	240.1
-1400	1.0	260.9
-1500	1.4	338.2

III.6.4. Tests de stabilité de l'électrode pour la REH

Dans le but d'évaluer la stabilité électrochimique de l'électrode Ni/polyaniline/graphite vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), des tests chronoampérométriques des électrodes élaborées ont été réalisés à différents potentiels cathodiques (-0.5 V, -0.8 V et -1.0 V/ECS) dans une solution d'acide sulfurique 0.50 M exempte de Ni^{2+} . Cette étape est essentielle pour juger la durabilité et l'efficacité à long terme de l'électrode sous des conditions d'utilisation simulées.

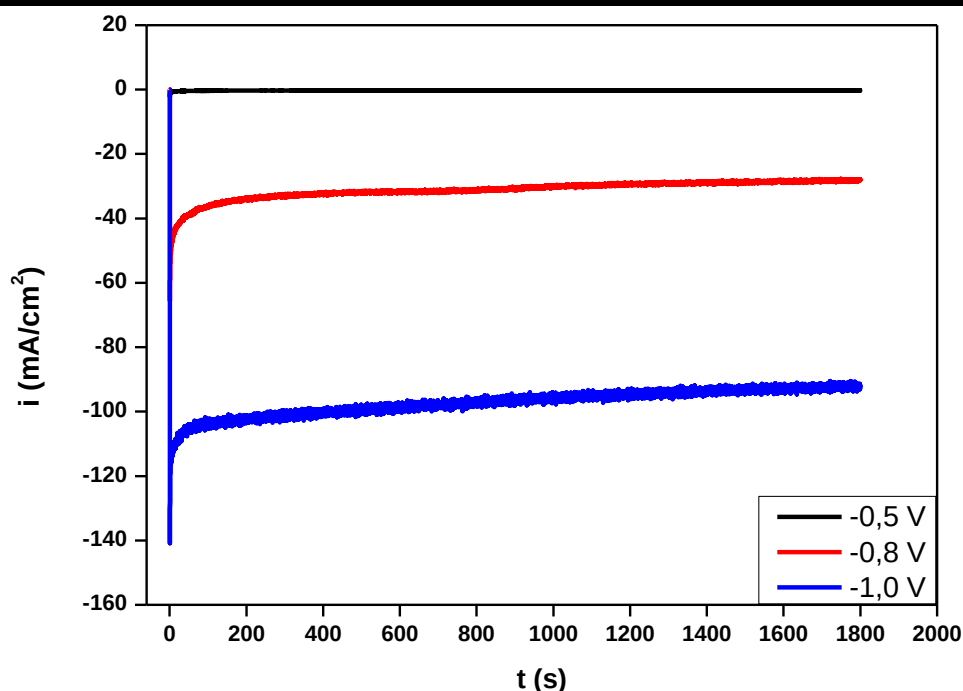


Figure III.19: Tests de stabilité de l'électrode Ni/polyaniline/graphite à la REH dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} à différents potentiels appliqués (-0.5 ; -0.8 et -1.0 V/ECS).

La Figure III.19 montre que, quel que soit le potentiel appliqué, la densité de courant reste globalement stable tout au long du temps d'expérimentation (30 minutes), ce qui témoigne d'une bonne stabilité opérationnelle du système électrochimique. Cependant, on remarque une différence notable dans les niveaux de courant enregistrés :

- À -0.5 V, le courant est très faible, indiquant une activité électrocatalytique limitée pour la REH.
- À -0.8 V, une amélioration significative de la densité de courant cathodique ($\approx -35 \text{ mA}/\text{cm}^2$) est observée, traduisant une meilleure activation du processus de réduction des protons.
- À -1.0 V, la densité de courant cathodique atteint sa valeur maximale ($\approx -95 \text{ mA}/\text{cm}^2$) tout en restant stable, ce qui reflète une cinétique de réaction rapide et une excellente réactivité électrochimique.

Ce comportement est attendu, car une polarisation plus négative favorise la cinétique de transfert d'électrons liée à la réduction des ions H^+ en H_2 . Ainsi, parmi les trois potentiels appliqués testés, le potentiel de -1.0 V s'avère être le plus performant en termes de production d'hydrogène et de stabilité à long terme.

III.6.5. Effet du substrat

L'effet du substrat sur l'activité électrocatalytique de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) a été étudié par la voltammétrie linéaire (VL) et les courbes de Tafel réalisées à une vitesse de balayage de $v_b = 2$ mV/s pour quatre électrodes : **PANI**, **Graphite**, **NiPANI**, et **Platine**, dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M exempte de Ni^{2+} .

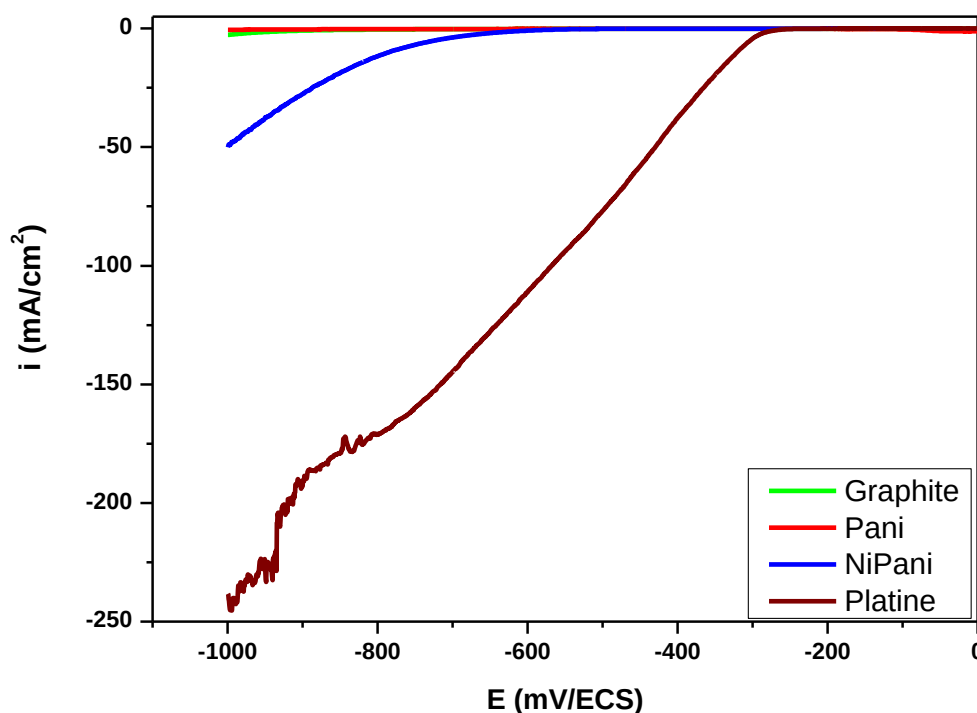


Figure III.20 : Courbes de VL (0 à -1.0 V) de différentes électrodes dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b = 2$ mV/s).

Les courbes de voltammétrie linéaire mettent en évidence les différences de performance des électrodes étudiées. On observe une densité de courant cathodique très faible pour le graphite et le PANI seule. L'électrode Ni /PANI affiche un courant cathodique significatif, bien supérieur à celui de PANI seule. Cela indique une amélioration de l'activité grâce à la synergie entre le nickel et la polyaniline, qui permet une meilleure adsorption des ions H^+ et facilite leur réduction. On remarque aussi que ce courant reste inférieur à celui de l'électrode de platine (Pt). Toute fois ce résultat est attendu vu la nature hautement électrocatalytique du platine qui constitue la référence idéale pour la HER, avec une très faible barrière d'activation.

Courbes de Tafel

Les courbes de Tafel permettent d'extraire les paramètres cinétiques et de comparer l'efficacité des électrodes.

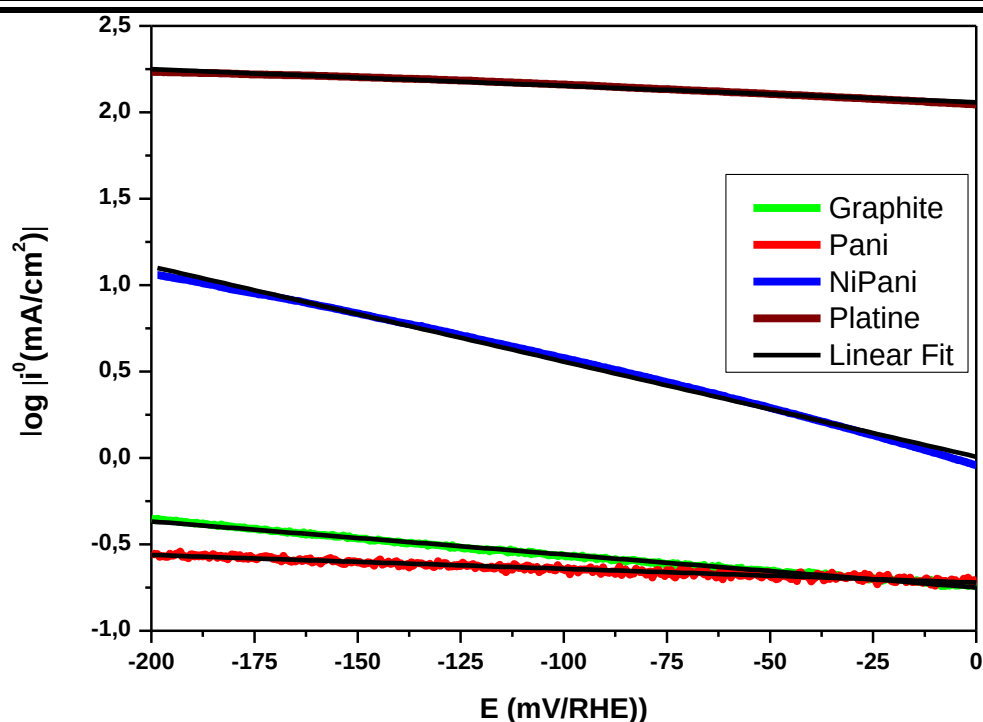


Figure III.21 : Courbes de Tafel de différentes électrodes dans une solution H_2SO_4 0.50 M exempte de Ni^{2+} ($v_b=2$ mV/s).

Le tableau III.3 regroupe les valeurs du coefficient de corrélation R^2 ainsi que du $\log(i^0)$ pour chaque électrode. L'électrode NiPANI affiche une très bonne performance avec $\text{Log}(i^0) = 1.1$, ce qui confirme que l'introduction du nickel dans la matrice de la PANI ($\text{Log}(i^0) = -0.56$) améliore considérablement les propriétés catalytiques vis-à-vis de la REH.

Tableau III.3: Paramètres cinétiques de la réaction d'évolution d'hydrogène des électrodes par la méthode de Tafel.

Electrodes	R^2	$\text{Log}(i^0)$ (mA/cm ²)
Pani	0.9366	-0.56
Graphite	0.9949	-0.37
NiPani	0.9961	1.11
Platine	0.9874	2.24

III.7. Caractérisation morphologique par AFM

Les images AFM en 2D et 3D (Figure III.22) illustrent clairement l'évolution de la morphologie de surface de la polyaniline (PANI) avant et après le dépôt de nickel (au potentiel -1100 mV/ECS). Une modification significative de la topographie est observée entre les deux échantillons, ce qui met en évidence l'effet du dépôt électrochimique de nickel sur la structure de surface du matériau.

La surface de la polyaniline (figure 22-a) présente une structure régulière, composée de grains relativement petits et répartis de manière assez uniforme. Cela indique la production d'une feuille de polymère relativement homogène et présente une rugosité modérée avec un RMS égale à $55,48$ nm. Un changement notable de morphologie est observé après le dépôt de nickel sur polyaniline (au potentiel -1100 mV/ECS) (figure 22-b). Avec l'apparition de structures colonnaires ou de grandes formations de hauteurs variables, la surface devient plus irrégulière. Ce changement est attribué à la croissance du nickel sous forme de grains plus gros résultant d'une nucléation hétérogène sur le substrat polymère, ce qui entraîne une croissance irrégulière. Dans ce cas, la rugosité RMS a augmenté et atteint $88,38$ nm, indiquant une surface plus irrégulière avec des aspérités prononcées. Ce comportement est en accord avec les observations rapportées par Mebarki et al , qui ont montré que la rugosité moyenne de surface (RMS) tend à augmenter avec l'intensité du dépôt électrochimique de nickel. Cela suggère que l'augmentation de la rugosité est un phénomène général influencé par les conditions de dépôt électrochimique, indépendamment des matériaux utilisés [3].

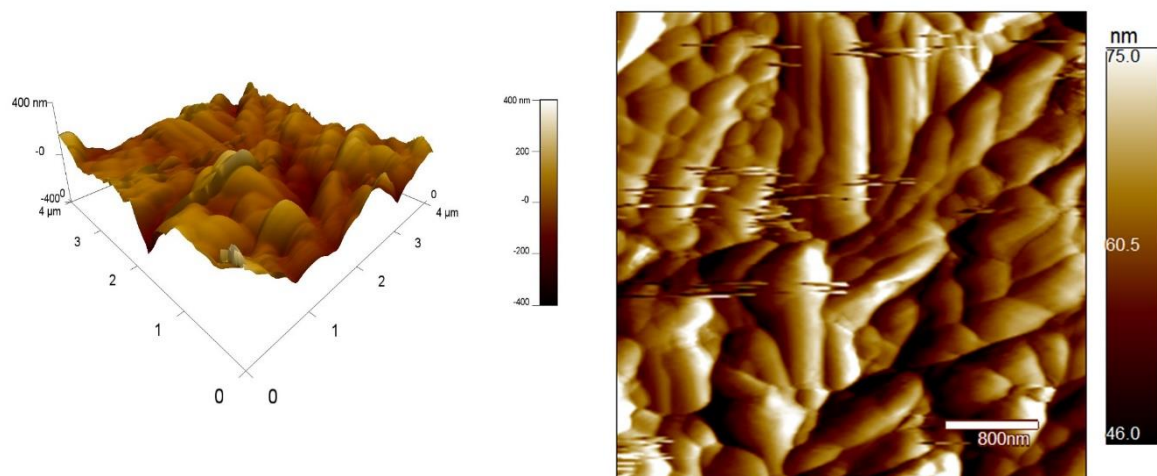
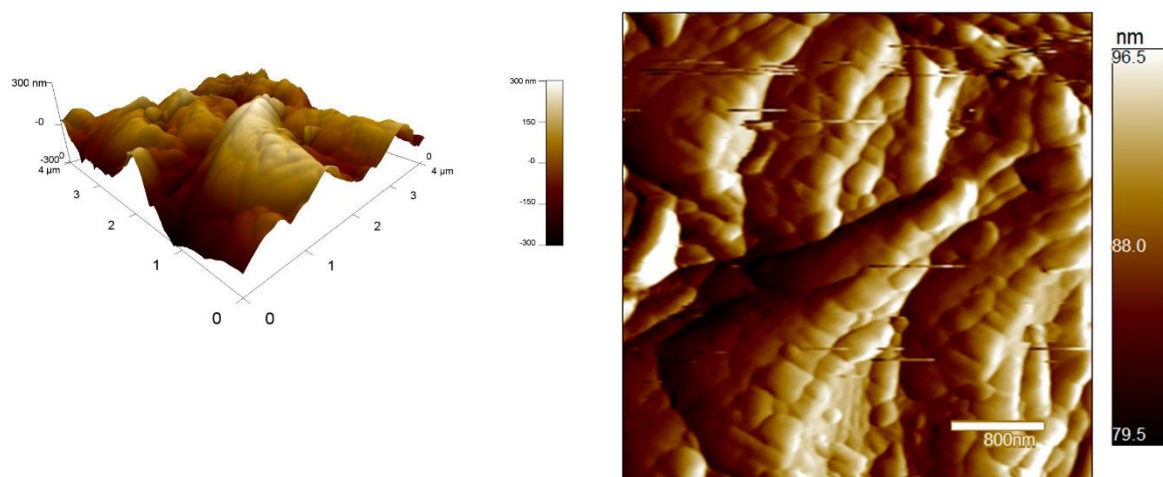
a-Pani**RMS:****55.48 nm****b-Ni/Pani****RMS:****88.38 nm**

Figure III.22: Images AFM en 2D et 3D de la polyaniline (a) et de nickel/polyaniline (b).

Références Bibliographiques

- [1] M.A. Brett, A.M.O Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [2] Lin Y, Selman JR. Electrodeposition of corrosion resistant Ni-Zn alloy: I. Cyclic voltammetric study. *J Electrochem Soc*. 1993;140:1299–1303.
- [3] Khelladi, M. R., Abid, I., Benferhat, N., Laidoudi, K., & Messaoudi, Y., Effet des paramètres d'électrodéposition des nanoparticules de cuivre sur une surface Ru/Si-n (100), Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2024. Accepté le 9 décembre 2024.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail a été l'élaboration par voie électrochimique d'une électrode composite à base de graphite recouverte de polyaniline (PANI) dopée au nickel, en vue d'améliorer l'efficacité de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) en milieu acide. Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La polymérisation électrochimique de la polyaniline sur graphite a permis d'obtenir un film homogène et conducteur servant de base au dépôt du nickel, ce qui a favorisé la stabilité et la conductivité de l'électrode.
- Le dépôt du nickel à différents potentiels a permis d'observer une amélioration progressive de l'activité catalytique de l'électrode, montrant l'influence notable du potentiel sur son comportement électrochimique.
- Les techniques utilisées, notamment la voltammétrie cyclique et linéaire ainsi que la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la caractérisation morphologique par AFM ont permis de bien caractériser les propriétés et les performances des électrodes élaborées.
- Les électrodes Ni/PANI/graphite ont présenté une meilleure stabilité et une réponse plus efficace vis-à-vis de la REH comparées aux électrodes non modifiées, ce qui confirme l'intérêt de combiner polymères conducteurs et métaux pour optimiser la production d'hydrogène.

Une perspective prometteuse de ce travail est l'étude de l'intégration de ces électrodes dans des systèmes hybrides bioélectrochimiques (type Cellule d'Electrolyse Microbienne ; CEM), où le potentiel d'électrolyse est fortement réduit, et où le Ni joue le rôle de catalyseur HER efficace et bon marché.

Résumé

Ce travail a porté sur l'élaboration d'une électrode composite graphite/polyaniline dopée au nickel par électrodéposition, dans le but d'étudier son efficacité pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) en milieu acide. Les performances électrochimiques de ces électrodes ont été évaluées à l'aide de techniques telles que la voltammétrie cyclique, linéaire, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que la caractérisation morphologique par AFM. Les résultats ont montré une nette amélioration de l'activité catalytique avec l'introduction du nickel, et notamment une meilleure stabilité de l'électrode Ni/PANI/graphite comparée aux électrodes de graphite et de polyaniline non modifiées. Le comportement de l'électrode dépend fortement du potentiel et du temps de dépôt appliqués.

Mots clés : polyaniline, nickel, électrodéposition, REH, électrode composite.

Abstract

This work involved the development of a nickel-doped graphite/polyaniline composite electrode by electrodeposition, with the aim of studying its efficiency for the hydrogen evolution reaction (HER) in acidic media. The electrochemical performance of these electrodes was evaluated using techniques such as cyclic and linear voltammetry, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy and morphological characterization by AFM. The results showed a clear improvement in catalytic activity with the introduction of nickel, and in particular better stability of the Ni/PANI/graphite electrode compared with unmodified graphite and polyaniline electrodes. Electrode behavior is highly dependent on applied potential and deposition time.

Key words: polyaniline, nickel, electrodeposition, REH, composite electrode.

ملخص

اشتمل هذا العمل على تطوير قطب كهربائي مركب من الجرافيت/البوليأنيلين المطعم بالنيكل عن طريق الترسيب الكهربائي، بهدف دراسة كفاءته في تفاعل تطور الهيدروجين (HER) في وسط حمضي. تم تقييم الأداء الكهروكيميائي لهذه الأقطاب باستخدام تقنيات مثل القياس الفولتامي الدوري والخطي، والقياس الكهروكيميائي الكرونو-بيرميرومتر، والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية، والتوصيف المورفولوجي بواسطة AFM. أظهرت النتائج تحسناً واضحاً في النشاط التحفيزي مع إدخال النيكل، وعلى وجه الخصوص استقرار أفضل للقطب الكهربائي Ni/PANI/الجرافيت مقارنة بالجرافيت غير المعدل وأقطاب البولي أنيلين. يعتمد سلوك القطب بشكل كبير على الإمكانيات ووقت الترسيب المطبق.

الكلمات الرئيسية: بوليأنيلين، نيكل، ترسيب كهربائي، ترسيب كهربائي، قطب كهربائي مركب..