

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA  
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT : GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du Diplôme de Master Génie mécanique

**Option : Energétique**

*Thème :*

**Développement et Caractérisation des nouveaux matériaux  
cathodiques pour la production d'hydrogène par électrolyse  
de l'eau**

*Présenté par :*

BEN MADANI Maroua

**Soutenu le: 13/06/ 2023 Devant le jury composé de :**

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>		
<i>HAIHEM Ammar</i>	<i>Prof</i>	<i>UAMO Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>AZZOUG Mohammed Oubelkacem</i>	<i>MCB</i>	<i>UAMO Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>MESSAI Tarek</i>	<i>MAA</i>	<i>UAMO Bouira</i>	<i>Examineur</i>
<i>ABERKANE Sofiane</i>	<i>MCB</i>	<i>UAMO Bouira</i>	<i>Examineur</i>
<i>AMROUCHE Ahmed</i>	<i>Docteur</i>	<i>USTHB</i>	<i>Co-Promoteur</i>

**Année Universitaire : 2022/2023**



## نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيدة(ة).....**بن ممداني مروحة**.....الصفة: طالب، اسكاذ، باحث  
الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية:.....**120.25.168.1**.....والصادرة بتاريخ.....**02.04.2021**  
المسجل(ة) بكلية / معهد.....**العلوم والعلوم التطبيقية**.....قسم.....**الهندسة الميكانيكية**  
والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).  
عنوانها:.....**Développement et Caractérisation des nouveaux**  
.....**matériaux cathodiques pour la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau**  
تحت إشراف الأستاذ(ة):.....**عزروني محمد أوبلقاسم**  
أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة  
في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ:.....**2023 / 04 / 09**.....

توقيع المعني(ة)

### رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:

Turnitin

% **29**

النسبة:

الامضاء:



## Résumé

Dans ce travail, trois catalyseurs (nickel, cobalt, cuivre) avec trois épaisseurs différentes sont déposés électro-chimiquement sur des substrats en acier inoxydable AISI 430 et leurs performances en tant que cathodes dans la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau alcaline sont étudiées. Ces cathodes, ont été caractérisées par microscopie optique et diffraction des rayons X (DRX) et microdureté Vickers des substrats, ont fait l'objet d'une étude de leur performance dans une solution de 1M KOH à 25°C à l'aide des tests de performance (production de l'hydrogène). Les résultats ont montré que le meilleur rendement déduit du comportement des trois dépôts est celui d'électrode en Nickel (Ni) présentant l'épaisseur de 30 µm. L'étude du test de production en hydrogène a révélé que pour les trois types de dépôts, l'épaisseur visée de 30µm donne l'électrode la plus performante. Par ailleurs, le dépôt en Nickel présente la meilleure production en hydrogène, Ces résultats sont en corrélation parfaite avec les surfaces spécifiques mises en évidence par les observations métallographiques

**Mots clés :** Hydrogène, électrolyse alcaline, dépôts électrolytiques, acier inoxydable.

## Abstract

In this work, three catalysts (nickel, cobalt, copper) with three different thicknesses are electrochemically deposited on AISI 430 stainless steel substrates, and their performances as cathodes in the production of hydrogen by alkaline water electrolysis are studied. These cathodes were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction (DRX) and Vickers micro hardness of substrates and their performance was studied in a 1M KOH solution at 25°C using hydrogen production performance tests. The results showed that the best performance was obtained with a nickel (Ni) electrode with a thickness of 30 µm. The hydrogen production test study revealed that for all three types of deposits, the targeted thickness of 30 µm gives the best electrode performance. Additionally, the nickel deposit exhibited the best hydrogen production. These results are in perfect correlation with the specific surfaces highlighted by metallographic observations.

**Keywords:** Hydrogen, Alkaline electrolysis, Electrolytic deposition, Stainless steels.

## ملخص

في هذا العمل، يتم إيداع ثلاثة محفزات (النيكل، الكوبالت، والنحاس) بثلاثة سماكات مختلفة كهر وكيميائيا على أسطح فولاذية مقاومة للصدأ من نوع AISI 430 و يتم دراسة أدائها ككاثودات في إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء. يتم توصيف هذه الكاثودات بواسطة المجهر الضوئي و تشتت الأشعة السينية (DRX) و صلابة فيكرز الميكرونية للأسطح. و تم دراسة أدائها في محلول 1M KOH عند 25 درجة مئوية باستخدام اختبارات الأداء (إنتاج الهيدروجين). أظهرت النتائج أن أفضل كفاءة يتم الحصول عليها من سلوك الثلاثة إيداعات هي كاثود النيكل (Ni) التي تتميز بسمك 30 ميكرون. كشفت دراسة اختبار إنتاج الهيدروجين أن السمك المستهدف للإيداعات الثلاثة هو 30 ميكرون يعطي أفضل أداء للكاثود علاوة على ذلك يعرض إيداع النيكل أفضل إنتاج للهيدروجين. هذه النتائج متوافقة تماما مع الأسطح الخاصة المبرزة من خلال الملاحظات الميتالوغرافية.

## **Remerciements**

*Avant tout nous remercions notre Dieu le tout puissant d'avoir nous donner la force et le courage de mener à terme le présent travail.*

*C'est avec une grande émotion que je m'adresse aussi à mon cher Promoteur Mr **AZZOUG Mohammed Oubelkacem** pour lui présenter mes remerciements les plus distingués du fond du coeur du fait qu'il n'a jamais cessé de suivre l'avancement de ce travail de très près durant toute la période de sa réalisation par ses discussions fructueuses, sa constante disponibilité, sa qualité d'écoute, le transfert de sa expérience, ses orientations pour mener à bien les objectifs fixés, sa patience devant mes questions, son aspiration et son énergie pour le travail et son aide . Vos qualités humaines et professionnelles, cher Monsieur, sont devenues pour moi un exemple de conduite. Encore une fois, un grand MERCI !*

*Je remercie mon cher Co-Promoteur Mr **A. AMROUCHE**, Docteur à la Faculté de Génies Mécanique et Génie des Procèdes USTHB, pour son grand aide pour la réalisation de ce travail, je lui exprime ma reconnaissance.*

*Je remercie profondément Mr **S. MANSOUR**, Maître de Conférence A à la Faculté de Génies Mécanique et Génie des Procèdes de l'USTHB, pour son soutien moral et sa sympathie.*

*A Notre chère **Fellak Hassina** Je tiens à prendre un moment pour t'exprimer toute ma gratitude et te remercier du fond du coeur pour ton soutien moral précieux. Ta présence et ton réconfort ont été d'une valeur inestimable pour moi, et je suis profondément reconnaissante de t'avoir comme amie. Avec toute ma gratitude et mon amour sincère.*

*A nos chers enseignants du département de génie mécanique, un remerciement particulier et sincère pour tous les efforts que vous avez fournis pour nous encadrer tout au long de ces années, vous nous avez enrichis avec vos connaissances et savoirs, nous avons beaucoup appris avec vous, vos remarques et conseils ont contribué à notre progression et amélioration au cours de notre cursus.*

*Notre gratitude va également aux Président et Membres de jury pour avoir jugé et noté notre modeste travail*

## *Dédicaces*

*Au nom du dieu clément et miséricordieux*

*Je dédie ce mémoire a :*

*Mes chères parents surtout : a ma très chère mère "que dieu ait son âme" et mon cher père qui n'a jamais cessé de m'encourager tous le long de mon parcours et qui a toujours tout sacrifié pour faire de moi ce que je suis a présent que dieu le protège.*

*Et bien sur sans oublier Mon frère Taki Eddine et ma sœur Khaoula*

*Veillez accepter, l'expression de mes gratitudes et de ma grande estime.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

RDH: Réaction de dégagement de l'hydrogène  
H : hydrogène  
PEMFC : proton exchange membrane fuel cells  
 $\Delta H$  : l'enthalpie  
Ch<sub>4</sub> : Méthane  
CO : Monoxyde de carbone  
H<sub>2</sub>O : Eau  
T : température  
P : pression  
PSA : Pressure Swing Adsorption  
Co<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone  
NaOH : hydroxyde de Sodium  
PEM : électrolyseurs à membrane polymère  
KOH : Hydroxyde de potassium  
NaCl : Chlorure de sodium  
SPE : électrolyte polymère solide  
SO<sub>3</sub>H : acide sulfonique .  
HTE : l'électrolyse à haute température  
SOE : l'électrolyseur d'oxyde solide  
ZrO<sub>2</sub> : Céramique oxydée.  
MgO : Oxyde de magnésium.  
CaO : Oxyde de calcium.  
CVD : Chemical Vapour Deposition.  
PVD : Physical Vapour Deposition.  
AgNO<sub>3</sub> : Nitrate d'argent.  
Cu : Cuivre.  
Co : Cobalt.  
Ni : Nickel.  
HNO<sub>3</sub> : Acide nitrique.  
HCl : Chlorure d'hydrogène.  
HV : Vicker's hardness.  
DRX : Diffraction des rayons X.

CFC : Cubique à faces centrées.

HER: Hydrogen Evolution Reaction.

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Schéma des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Figure I.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur alcalin

Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur à membrane échangeur de protons (PEM)

Figure I.4. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur d'oxyde solide (SOE)

Figure I.5 : les types de stockages d'hydrogène

Figure II.1: Schéma du montage d'une cellule destinée à la réalisation de dépôt par électrolyse

Figure II.2 : Stades initiaux intervenant lors de l'électro-cristallisation Figure II.3 : Processus de nucléation/croissance et coalescence des grains

Figure III.1: Substrats en acier inoxydable de type AISI 430.

Figure III.2: Appareil d'ultrason utilisé pour nettoyage des substrats.

Figure III.3: Dispositif expérimental de montage de la réalisation des dépôts.

Figure III.4 : Microscope optique utilisé pour les observations.

Figure III. 5: Diffractomètre Marque BRUCKER, Model D2PHASER 2G

Figure III.6 : Microduromètre de marque Wilson hardness.

Figure III.7: Schéma d'indenteur type Vickers.

Figure III.8 : Schéma de l'électrolyse de production d'hydrogène.

Figure IV. 1 : Microstructure optique du substrat en acier inoxydable AISI 430.

Figure IV.2 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée de 10 µm.

Figure IV. 3 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée à 20 µm.

Figure IV. 4 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée à 30µm.

Figure IV.5: Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode Cu/inox revêtu électrolytiquement .

Figure IV.6 : Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 10µm.

Figure IV.7 : Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 20µm.

Figure IV. 8 :Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 30µm.

Figure IV. 9 : Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode Co/inox revêtu électrolytiquement .

Figure IV.10 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 10 µm.

Figure IV.11 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 20 µm.

Figure IV.12 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 30  $\mu\text{m}$ .

Figure IV. 13: Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode

Ni/inox revêtu électrolytiquement.

Figure IV.14 : Résultats des tests de performance de (INOX/ Co- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1 M) à 25 °C.

Figure IV.15: Résultats des tests de performance de (INOX/ Cu- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

Figure IV.16 : Résultats des tests de performance de (INOX/ Ni- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

Figure IV.17 : Résultats des tests de performance de (INOX/ Ni, Cu et Co-30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

Figure IV.18 : Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en cobalt (en solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

Figure IV.19 : Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en cuivre (solution de KOH 1 M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

Figure IV.20 : Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en nickel, (solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

Figure IV.21: Production de l'hydrogène dans le cas des trois types d'électrodes en aciers inoxydables revêtues en Cu, Co et Ni-30, (solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

Figure IV.22 : Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Co10, Co-20 et Co-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.

Figure IV.23: Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Cu10, Cu-20 et Cu-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.

Figure IV.24 : Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Ni-10, Ni--20 et Ni-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau I.1 : Caractéristiques de l'hydrogène

Tableau I.2 : Comparaison entre les technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients de chaque mode de stockage d'hydrogène

Tableau III.1 : Composition du bain et conditions expérimentales adoptées pour le dépôt des revêtements électro-catalytiques.

Tableau III.2 : Les réactifs d'attaque chimique

Tableau IV.1 : Valeurs des indentations Vickers effectuées sur le substrat en acier inoxydable 430.

# Sommaire

<b>CHAPITRE I L'HYDROGENE ET LES PROCEDES DE PRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
I-HYDROGENE.....	3
I.1.Définition : .....	3
I.2.Caractéristique de l'hydrogène :.....	3
I.3.Domaines d'application .....	4
I.4.Risques.....	5
I.5.L'hydrogène vecteur d'énergie .....	5
II. PROCEDES DE PRODUCTION DE L'HYDROGENE .....	5
II.1.Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles .....	6
II.2. Production de l'hydrogène à partir de la biomasse .....	7
II.3.Production de l'hydrogène à partir de l'eau : .....	7
II.3.1.Principe .....	8
II.3.2.Différents techniques d'électrolyse .....	9
II.3.2.1.Electrolyseur alcalin.....	9
II.3.2.2.Electrolyseur à membrane échangeur de protons PEM .....	10
II.4.2.3.Electrolyseur à haute température.....	12
II.3.3.Comparaison entre les différentes technologies .....	14
III.LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE.....	15
<b>CHAPITRE II REVETEMENT ET LES TECHNIQUES DE DEPOT .....</b>	<b>19</b>
I.REVETEMENT .....	19
II. Techniques de dépôt.....	20
II.1 Dépôts par voie sèche.....	20
II.1.1 Dépôts chimiques en phase vapeur.....	20
II.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur .....	21
II.2.Dépôts par voie humide .....	22

II.2.1 Dépôts chimiques .....	22
II.2.2 Dépôts par immersion dans un métal fondu.....	22
II.2.3 Dépôts électrolytiques.....	22
II.2.3.1. Mécanisme de la formation des dépôts électrolytiques .....	24
II.2.3.1.1.Nucléation.....	26
II.2.3.1.2.Croissance cristalline.....	26
II.2.3.2. Influence des paramètres .....	26
II.2.3.2.1. Nature de l'électrolyte.....	26
II.2.3.2.2. Concentration de l'électrolyte.....	26
II.2.3.2.3. Agitation de l'électrolyte .....	27
II.2.3.2.4 Conductibilité de l'électrolyte .....	27
II.2.3.2.5. pH du bain.....	28
II.2.3.2.6. Température .....	28
II.2.3.2.7 La densité du courant .....	28
II.2.3.2.8. Métal de base .....	29
II.2.3.2.9. Additifs .....	29
<b>CHAPITRE III METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>32</b>
I.ELABORATION DES ELECTRODES.....	32
I.1 Préparation du substrat.....	32
I.2.Réalisation des dépôts.....	33
II. Caractérisations métallographiques et structurale .....	35
II.1.Polissage du substrat .....	35
II.2.Attaque chimique du substrat.....	35
II.3. Microscopie optique .....	36
III.ESSAI DE MICRODURETE.....	37
IV. ETUDE DES PERFORMANCES DES ELECTRODES EN SERVICE.....	39
IV.1 Montage expérimental.....	39

IV.2.le principe de l'expérience .....	40
IV.3.Tests de performance .....	40
<b>CHAPITRE IV RESULTATS ET INTERPRETATIONS .....</b>	<b>43</b>
I.CARACTERISATIONS SUBSTRAT .....	43
I.1 Microstructure .....	43
I.2 Micro dureté Vickers .....	44
II.MICROSTRUCTURE DES DEPOTS.....	44
II.1.Caractérisation du couple Cu/AISI 430.....	44
II.1.1. Caractérisations microstructurales.....	44
II.1.2. Caractérisation par diffraction des RX .....	46
II.2.Caractérisation du couple Co/AISI 430.....	46
II.2.1.Caractérisations microstructurales.....	46
II.2.2.Caractérisation par diffraction des RX .....	48
II.3.Caractérisation du Couple Ni/AISI 430.....	48
II.3.1.Caractérisations microstructurales.....	48
II.3.2.Caractérisation par diffraction des RX .....	50
III. ETUDE DES PERFORMANCES DES ELECTRODES EN SERVICE .....	50
III.1.Tests de performance .....	50
III.1.1.Dépôt en Cobalt.....	50
III.1.2.Dépôt en Cuivre .....	51
III.1.3.Dépôt en Nickel.....	52
III.1.4.Comparaison des performances des trois types d'électrodes revêtues .....	53
III.2.Tests de production d'hydrogène.....	54
III.2.1 Dépôt en Cobalt.....	54
III.2.2.Dépôt en cuivre .....	54
III.2.3.Dépôt en nickel .....	55

III.2.4.Comparaison de la Production en hydrogène des trois types d'électrodes revêtues .....	56
III.3.Tests de stabilité.....	57

**INTRODUCTION**  
**GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

L'hydrogène présente un grand potentiel en tant qu'alternative énergétique, offrant des avantages environnementaux et économiques [1]. Depuis sa découverte en 1789, L'industrie utilise couramment la méthode bien établie de l'électrolyse alcaline de l'eau pour produire de l'hydrogène [2]. La méthode d'électrolyse alcaline de l'eau est essentielle en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de la qualité élevée du produit obtenu, avec une pureté atteignant entre 99,7% et 99,9% [3]. Cependant, malgré ses avantages, cette technique n'a pas encore atteint le stade de compétitivité par rapport aux méthodes de production traditionnelles. Elle rencontre divers obstacles, notamment le coût élevé de l'énergie consommée [4].

La production actuelle d'hydrogène repose principalement sur le reformage du gaz naturel ou des hydrocarbures, qui sont des sources fossiles polluantes et limitées dans le temps [5]. Cependant, les chercheurs sont confrontés au défi de trouver des sources alternatives afin de garantir un approvisionnement énergétique sûr et durable [6]. La production d'hydrogène par électrolyse alcaline de l'eau, bien que prometteuse, représente actuellement une faible proportion par rapport à celle provenant de sources fossiles. Cette disparité est principalement attribuable au coût élevé de fabrication, à la fois en termes d'énergie requise et de pouvoir catalytique des électrodes utilisées [7].

L'objectif de cette étude était de se concentrer sur l'amélioration des performances de la cathode en optimisant plusieurs paramètres. Tout d'abord, les conditions de fonctionnement ont été améliorées, notamment la température, la concentration en électrolyte, l'effet de l'agitation et l'état de surface des électrodes. Dans une deuxième étape, des catalyseurs à base de nickel (Ni), de cuivre (Cu) et de cobalt (Co) ont été préparés et déposés sur un substrat en acier inoxydable AISI 430. Deux techniques ont été utilisées pour préparer ces catalyseurs : l'électrolyse et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). L'objectif était d'améliorer leurs activités catalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH).

Le choix des revêtements a été basé sur certaines caractéristiques catalytiques spécifiques. Par exemple, le nickel a été choisi en raison de son potentiel élevé pour l'absorption d'hydrogène, tandis que le cobalt a été sélectionné pour sa forte adsorption de l'hydrogène [8]. De plus, le cuivre a été retenu en raison de sa bonne conductivité électrique. Les techniques de dépôt utilisées dans cette étude offrent l'avantage d'utiliser des plaques bipolaires plus minces, ainsi

que la possibilité de réaliser des dépôts sur des surfaces d'électrodes tridimensionnelles au lieu de simples plaques plates. Ces améliorations permettent d'obtenir un rendement de production d'hydrogène plus élevé.

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre commence par une définition de l'hydrogène, puis se poursuit avec une étude approfondie de ses propriétés et de ses caractéristiques. Il se conclut par une analyse générale des différents modes de production d'hydrogène.

Nous entamons le deuxième chapitre par un premier volet consacré différentes méthodes de réalisation des revêtements métalliques. Le second volet de ce chapitre sera dédié à des techniques de dépôts

Le troisième chapitre est consacré aux différentes méthodes expérimentales utilisées. Il aborde la préparation des surfaces des substrats, la réalisation de leurs dépôts, ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons préparés.

Le quatrième chapitre présente et discute l'ensemble des résultats obtenus concernant la caractérisation des revêtements synthétisés. Ce dernier chapitre est également consacré aux résultats obtenus lors de l'étude électrochimique des électrodes revêtues, ainsi qu'à leurs performances dans la production d'hydrogène.

Enfin, une conclusion générale.

CHAPITRE I :  
L'HYDROGENE  
ET LES PROCEDES DE  
PRODUCTION

## **CHAPITRE I**

### **L'HYDROGENE ET LES PROCEDES DE PRODUCTION**

Le chapitre initial débute par une définition de l'hydrogène, suivi d'une étude approfondie de ses propriétés et caractéristiques. Enfin, il se clôt par une analyse générale des différentes méthodes de production d'hydrogène.

#### **I-HYDROGENE**

##### **I.1.Définition :**

L'hydrogène (H) est l'élément le plus léger, le plus simple et le plus abondant dans l'univers. Sa découverte en tant qu'élément chimique remonte à 1766, grâce aux travaux de Henry Cavendish [9]. Le mot "hydrogène" trouve son origine dans les éléments linguistiques "hydro", qui fait référence à l'eau, et "gène", qui signifie générateur. Le terme "hydrogène" peut être interprété de manière littérale comme étant "générateur d'eau". Il est essentiel de souligner que l'hydrogène prédomine dans l'univers, représentant environ 75% de la masse totale de la matière présente au sein des étoiles et des galaxies. [10]. Dans des conditions ambiantes, il est un composant majeur de l'eau ainsi que des combustibles fossiles [11].

L'hydrogène est un vecteur d'énergie polyvalent qui peut être stocké, transporté et utilisé comme combustible ou converti en énergie électrique. Ce qui le rend avantageux sur le plan environnemental, c'est qu'il peut être produit à partir de l'eau et se reconstitue en eau lorsqu'il est oxydé [12].

L'hydrogène a pour formule chimique  $H_2$  et se présente sous forme de gaz diatomique dans les conditions normales de pression et de température. Sa structure atomique est très simple, composée d'un proton et d'un électron ( $1s1$ ) [13].

##### **I.2. Caractéristiques spécifiques de l'hydrogène:**

L'hydrogène est un gaz qui présente les caractéristiques suivantes : il est incolore, inodore et non toxique. Il est également le gaz le plus léger dans des conditions normales de température et de pression, avec une densité environ quatorze fois plus faible que celle de l'air. En effet, sa densité relative par rapport à l'air est de 0,07 [14].

**Tableau I.1** : Caractéristiques de l'hydrogène [14]

Caractéristique	Donnée numérique
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	119930kj/kg
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	141860kj/kg
Densité du gaz à 20.3K	1.34kg/m <sup>3</sup>
Densité du gaz à 273K	0.08988kg/Nm <sup>3</sup>
Densité du liquide à 20.3K	7.79kg/m <sup>3</sup>
Énergie de vaporisation	445.4kj/kg
Conductivité thermique de gaz	0.1897w/(m.K)
Capacité thermique spécifique (Cp)	14 266j/kg.K
Capacité thermique spécifique (Cv)	10 300j/kg.K
Énergie de liquéfaction théorique	14 112j/g
Électronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique relative	1.0079
Constante spécifique des gaz	4124.5 j/kg.K
Température de solidification	14.01K
Température de vaporisation à pression atmosphérique standard (1013 mbar)	20.268K
Température critique de substance	33.30K
Température de combustion spontanée dans l'air	858K
Température de combustion dans l'air	2318K
Limite supérieure et inférieure d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75
Limite de détonabilité dans l'air (vol%)	13-65
Énergie d'inflammation minimale	20j
Énergie théorique de détonation	2.02 (kg de TNT/m <sup>3</sup> de gaz)
Pression de détonation	14.7 bar
Vitesse de diffusion atmosphérique	0.61 cm/s
Vitesse de flammation dans l'air	260 cm/s
Vitesse de propagation explosive dans l'air	2 km/s
Composition stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53%

### I.3.Domains d'application

Grâce à ses propriétés intéressantes, l'hydrogène intervient dans plusieurs domaines tels que :

- ✓ La production de l'ammoniac.
- ✓ La production de méthanol.
- ✓ La production d'acide chlorhydrique.
- ✓ L'hydrogénation des graisses et des huiles.
- ✓ La production des carburants.
- ✓ La réduction de minerais métalliques.
- ✓ Dans les recherches à très basses températures.
- ✓ Dans les applications nucléaires comme modérateur pour ralentir les neutrons.
- ✓ Dans le stockage dans les systèmes de conversion (énergies renouvelables)
- ✓ Utilisé comme combustible dans les piles à combustible de type PEMFC (Membrane Échangeuse de Protons), également connues sous le nom de piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Fuel Cells). [15]

#### **I.4.Risques**

On peut distinguer trois types de risques associés à l'utilisation de l'hydrogène :

1. Physiologiques : problèmes respiratoires.
2. Physiques : changement de phase, fragilisation.
3. Chimiques : brulure, allumage.

Dans la plupart des cas, les trois risques se produisent en même temps [15].

#### **I.5.L'hydrogène vecteur d'énergie**

En raison de son potentiel énergétique élevé et de son impact environnemental limité (sa combustion ne produit que de la vapeur d'eau), l'hydrogène est considéré comme le combustible de l'avenir. Un avantage majeur de l'hydrogène est sa capacité à être produit par électrolyse de l'eau, en utilisant un courant électrique. Lorsque ce courant provient de sources d'énergie renouvelables telles que des panneaux solaires ou des éoliennes, la production d'hydrogène devient durable et propre. Cela fait de la production d'hydrogène un défi énergétique majeur du XXI<sup>e</sup> siècle. Cependant, la production, le stockage et le transport de l'hydrogène restent des domaines qui nécessitent encore des améliorations pour permettre un déploiement à grande échelle dans l'industrie. Actuellement, ces aspects demeurent à un stade expérimental, ce qui limite la progression de l'hydrogène à l'échelle industrielle [16].

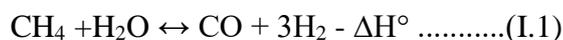
## II. PROCÉDES DE PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant sur Terre, il ne se trouve généralement pas à l'état libre et doit être extrait à partir de sources spécifiques. Il peut être produit à partir de diverses ressources, telles que l'eau, les combustibles fossiles et la biomasse [17]. Actuellement, la majeure partie de l'hydrogène (96 %) est produite par reformage d'hydrocarbures. Le choix de la méthode de production d'hydrogène dépend de plusieurs paramètres tels que la disponibilité de l'énergie primaire, la pureté requise et les débits de production [18]. Les principales méthodes de production d'hydrogène utilisées aujourd'hui sont les suivantes :

1. Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles.
2. Production de l'hydrogène à partir de la biomasse.
3. Production de l'hydrogène à partir de l'eau.

### II.1. Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles

À l'heure actuelle, environ 96% de la production mondiale d'hydrogène provient du reformage d'hydrocarbures tels que le gazole, l'essence, le propane, l'éthanol, le méthanol ou le gaz naturel [19,20]. Le gaz naturel, principalement composé de méthane (représentant entre 80 et 97% selon les gisements), est utilisé comme matière première pour la production d'hydrogène. Ce processus repose sur le vaporéformage (ou reformage à la vapeur), qui implique l'interaction entre le méthane et la vapeur d'eau. Cette réaction se déroule sur un support d'anneaux d'alumine, un catalyseur contenant du nickel a été déposé chargé de nickel (représentant entre 10 et 16% en poids). Il s'agit d'une réaction endothermique qui nécessite des conditions spécifiques [21,22].

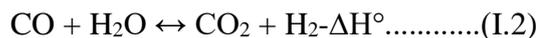


Température requise (840 à 950 °C)

Pression spécifiée (20 à 30 bars)

$\Delta H^\circ$  (298 K) = 206.2 kJ / mol pour (H<sub>2</sub>O gaz).

La réaction (2) décrit la réaction entre le monoxyde de carbone (CO) produit lors du reformage à la vapeur et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O). Cette réaction, connue sous le nom de réaction de conversion du CO, est une étape importante dans le processus de production d'hydrogène à partir de gaz naturel. Voici la réaction chimique équilibrée :



$\Delta H^\circ = -41.1 \text{ kJ/mol}$  dans le cas où tous les réactifs sont gazeux à température et pression standard ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ).

$\Delta H^\circ = -5 \text{ kJ/mol}$  dans le cas où l'eau est à l'état liquide.

Les gaz provenant des réactions antérieures sont soumis à un processus de traitement dans un réacteur Proxy, connu sous le nom d'oxydation préférentielle, dans le but d'éliminer les résidus restants de CO en le transformant en CO<sub>2</sub> par oxydation. Le gaz résultant se compose principalement de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, avec une petite quantité de CO et de CH<sub>4</sub>.

La purification du gaz peut être réalisée de différentes manières. L'une d'entre elles est le procédé de « PSA » (Pressure Swing Adsorption), qui consiste à adsorber les impuretés à l'aide d'un tamis moléculaire « PSA ». Une autre méthode consiste à utiliser des procédés cryogéniques, où le gaz est refroidi dans des échangeurs pour éliminer les impuretés. Une troisième option est la méthanisation, où la principale élimination du CO<sub>2</sub> se fait en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) : le CO<sub>2</sub> réagit avec le NaOH pour former l'ion carbonate. Les résidus de CO et de CO<sub>2</sub> réagiront ensuite avec le H<sub>2</sub> pour former du méthane.

## **II.2. Production de l'hydrogène à partir de la biomasse**

La méthode principale pour produire de l'hydrogène à partir de la biomasse consiste en la gazéification thermique de composés organiques similaires au bois sont présents, notamment des matières végétales et des déchets organiques d'origine naturelle. Ce processus de décomposition génère à la fois de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

La matière végétale est traitée en utilisant les résidus et les déchets agricoles, ce qui permet d'exploiter la biomasse à des fins énergétiques. Par ailleurs, l'hydrogène peut également être obtenu à partir de la biomasse par le biais de la pyrolyse ou de la gazéification. La pyrolyse génère un produit appelé bio-huile, qui présente des similitudes avec le pétrole. Cette bio-huile contient des composants énergétiquement actifs qui peuvent être utilisés comme produits chimiques et carburants.

Contrairement au pétrole, la bio-huile renferme des composés oxygénés hautement réactifs qui sont principalement dérivés des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants offrent une opportunité de conversion en divers produits, dont l'hydrogène. Cette coproduction simultanée permet la production de produits chimiques tels que les résines

phénoliques ainsi que de l'hydrogène. Il convient de souligner que cette technique en est encore au stade de la recherche [22].

### **II.3. Production de l'hydrogène à partir de l'eau :**

L'électrolyse de l'eau est une méthode utilisée pour produire de l'hydrogène en décomposant l'eau à l'aide d'un courant électrique. C'est une technologie propre car l'hydrogène produit est pur, sans émission d'impuretés gazeuses. Cependant, il convient de noter que cette technique est énergivore, ce qui limite actuellement son utilisation à grande échelle [23].

#### **II.3.1. Principe**

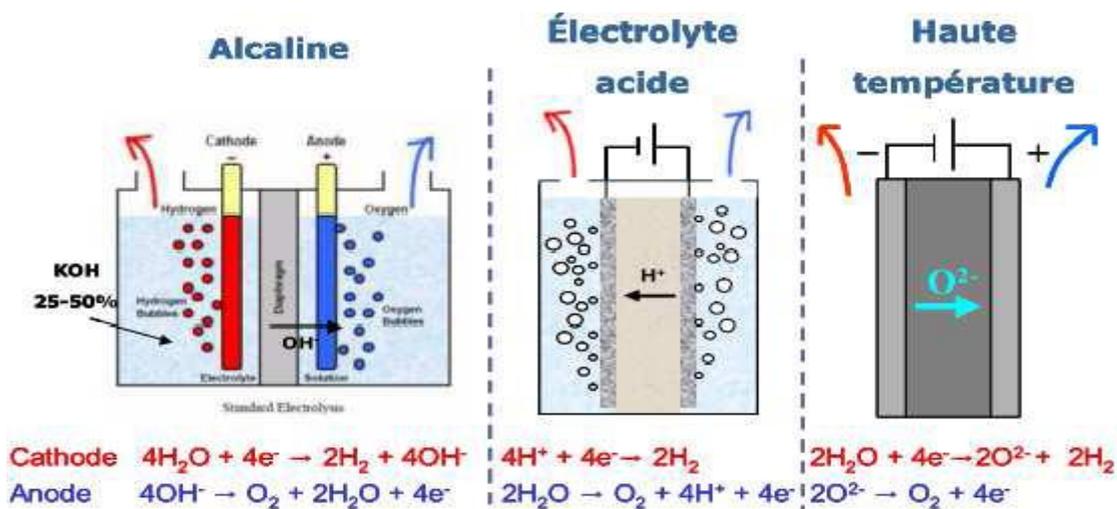
La décomposition de l'eau par électrolyse se produit selon la réaction chimique suivante :



Une cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes (l'anode, chargée négativement, et la cathode, chargée positivement) qui sont connectées à une source de courant continu, et séparées par un électrolyte (un milieu conducteur d'ions).

L'électrolyte peut prendre différentes formes selon l'application : il peut s'agir d'une solution aqueuse acide ou basique, d'une membrane polymère échangeuse de protons ou d'une membrane céramique conductrice d'ions. Chacun de ces électrolytes présente des avantages et des inconvénients spécifiques.

En fonction du type d'électrolyte utilisé, les demi-équations électrochimiques se produisant à chaque électrode diffèrent. La Figure I.1 présente ces réactions. Chaque procédé électrochimique a ses propres caractéristiques et peut être choisi en fonction des applications spécifiques [24].



*Figure I.1: Schéma des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [24].*

### II.3.2. Différents techniques d'électrolyse

Effectivement, les technologies courantes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau se basent sur deux principaux types d'électrolyseurs à basse température : les électrolyseurs alcalins et les électrolyseurs à membrane polymère (PEM), ainsi que les électrolyseurs à haute température [25, 26].

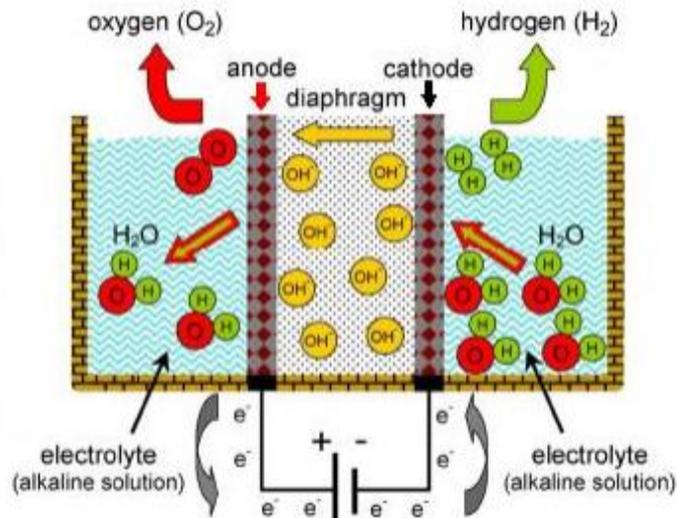
#### II.3.2.1. Electrolyseur alcalin

En effet, dans le contexte actuel où la demande d'énergie propre est croissante, la production d'hydrogène par électrolyse alcaline est considérée comme l'un des procédés les plus respectueux de l'environnement. Lorsque cette méthode est associée à des sources d'énergie renouvelables, elle permet une production d'hydrogène sans émission de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) [27]. Les électrolyseurs d'eau alcaline sont également appréciés pour leur fiabilité et leur sécurité, et ils ont une durée de vie pouvant atteindre 15 ans [28]. Cela en fait une option attrayante pour la production d'hydrogène durable et respectueuse de l'environnement.

L'électrolyseur alcalin est une technologie bien établie qui utilise deux électrodes, généralement en nickel, séparées par un diaphragme étanche aux gaz. Cet ensemble est immergé dans un électrolyte liquide, souvent une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dans l'eau qui est très concentrée à environ 25-30 % de poids. L'électrolyte présente une conductivité très élevée par rapport à d'autres électrolytes alcalins tels que l'hydroxyde de

sodium (NaOH) ou le chlorure de sodium (NaCl). Les températures de fonctionnement typiques se situent entre 65 °C et 100 °C, et la densité de courant peut varier de 100 à 300 mA/cm<sup>2</sup> [28, 29].

Le fonctionnement d'une cellule d'électrolyse d'eau alcaline est illustré dans la figure I.2. Pendant l'électrolyse, deux molécules d'eau sont réduites en une molécule d'hydrogène (H<sub>2</sub>) et deux ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) à la cathode, selon la réaction (I.3). L'hydrogène est libéré sous forme gazeuse à la surface de la cathode, tandis que les ions hydroxyde se déplacent sous l'influence du champ électrique à travers le diaphragme poreux vers l'anode. À l'anode, les ions hydroxyde sont déchargés en oxygène (O<sub>2</sub>) et en eau, conformément à la réaction (I.4) [29, 30].



**Figure I.2:** Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur alcalin

Effectivement, la durée de vie du système d'électrolyse alcaline est un critère important et dépend en grande partie de la qualité des matériaux utilisés. Les matériaux doivent être capables de résister aux fortes concentrations d'électrolyte alcalin ainsi qu'aux conditions de fonctionnement telles que la pression et la température. Les connexions et les joints sont particulièrement sujets à la corrosion en présence de l'électrolyte alcalin.

Il est recommandé d'utiliser des matériaux d'étanchéité qui sont également stables dans cet environnement afin de minimiser les problèmes de corrosion et d'assurer une durée de vie plus

longue pour le système d'électrolyse. Le choix judicieux des matériaux est donc crucial pour garantir la fiabilité et la durabilité du système d'électrolyse alcaline [29].

### II.3.2.2. Electrolyseur à membrane échangeur de protons PEM

Une deuxième technologie d'électrolyseur disponible dans le commerce est appelée membrane à électrolyte polymère (PEM), membrane échangeuse de protons ou l'électrolyte polymère solide (SPE) [28].

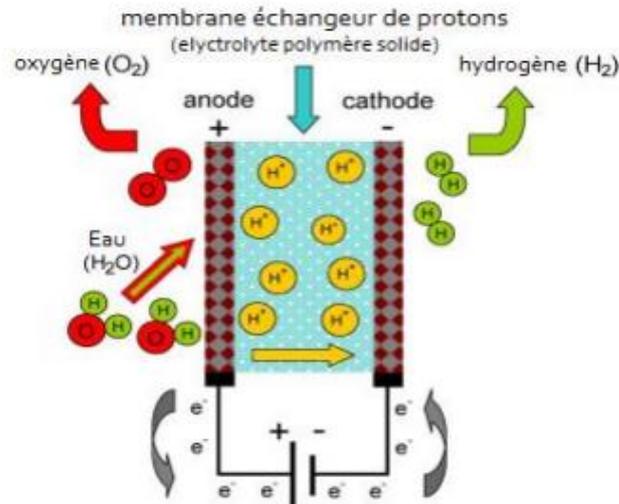
Les systèmes d'électrolyse basés sur les membranes polymères échangeuses de protons (PEM) présentent plusieurs avantages par rapport aux systèmes d'électrolyse alcaline traditionnels. Parmi ces avantages, on retrouve la haute pureté des gaz produits, la possibilité de fonctionner à des pressions élevées, des coûts d'énergie réduits et un niveau de sécurité accru.

Dans les électrolyseurs PEM, l'électrolyte est une fine membrane polymère qui possède des groupes fonctionnels acides sulfoniques ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), ce qui lui confère un caractère fortement acide. Ces groupes acides sont responsables de la conduction des protons ( $\text{H}^+$ ) à travers la membrane, selon un mécanisme d'échange d'ions. La membrane la plus couramment utilisée dans les électrolyseurs PEM est le Nafion, qui est une marque déposée de Dupont.

Les électrolyseurs PEM fonctionnent à des densités de courant plus élevées, dépassant généralement  $1600 \text{ mA/cm}^2$ . La présence de la membrane polymère limite les températures d'électrolyse à des valeurs inférieures à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  en général. Le fonctionnement de l'électrolyse de l'eau avec une membrane PEM est illustré dans la figure I.3.

Lors de l'électrolyse, l'eau se décompose à l'anode en protons et en oxygène moléculaire, selon la réaction (I.5). L'oxygène est évacué par le flux d'eau, tandis que les protons migrent vers la cathode sous l'effet du champ électrique. À la cathode, les protons sont réduits pour former de l'hydrogène moléculaire, selon la réaction (I.6) [11].





*Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM) [28].*

Effectivement, malgré leur disponibilité commerciale, les électrolyseurs à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) présentent certains inconvénients qui nécessitent une attention particulière à court terme.

Le principal inconvénient des électrolyseurs PEM est leur coût d'investissement élevé, en particulier lorsqu'ils sont associés à des membranes et des électrodes à base de métaux nobles. Ces matériaux coûteux peuvent représenter une part importante du coût total du système, ce qui peut rendre l'utilisation de cette technologie moins économiquement viable.

De plus, les électrolyseurs PEM ont une durée de vie plus courte par rapport à la technologie alcaline. Les matériaux utilisés dans les membranes et les électrodes peuvent se dégrader plus rapidement, ce qui limite la durabilité et la fiabilité à long terme de ces systèmes. Cela nécessite donc une surveillance et un entretien réguliers pour maintenir leur performance optimale.

Enfin, la capacité de production d'hydrogène des électrolyseurs PEM devra augmenter de manière significative à l'avenir pour répondre à la demande croissante en hydrogène propre. Des améliorations technologiques et des avancées dans la conception des électrolyseurs PEM seront nécessaires pour accroître leur efficacité et leur productivité.

Ces aspects doivent être pris en compte lors de l'évaluation et de la mise en œuvre des électrolyseurs PEM, et des efforts de recherche et développement sont nécessaires pour surmonter ces défis et améliorer la performance et la compétitivité de cette technologie [28].

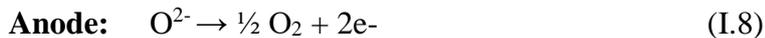
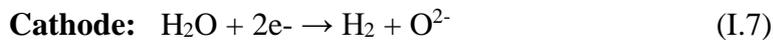
#### II.4.2.3.Électrolyseur à haute température

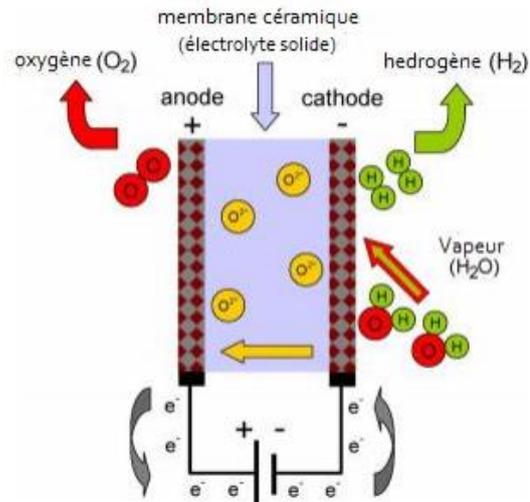
Parmi les nombreux procédés actuellement étudiés, l'électrolyse à haute température (HTE) a suscité un intérêt particulier en raison de sa perspective de rendements plus élevés pour la production à grande échelle d'hydrogène, à un niveau massif.

En effet, l'électrolyse à haute température permet une réduction de la consommation électrique en exploitant l'apport supplémentaire d'énergie thermique. Cela permet d'obtenir des rendements opérationnels élevés dans les électrolyseurs d'oxyde solide (SOE).

Les SOE sont des dispositifs avancés conçus pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (entre 600 et 900 °C), ce qui permet d'atteindre des rendements plus élevés par rapport aux électrolyseurs alcalins ou PEM. Le fonctionnement d'une cellule SOE est illustré dans la Figure I.4. À la cathode, à la fois la vapeur et l'hydrogène recyclé sont introduits, où l'eau est réduite pour produire de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) selon la réaction (I.7). Les anions d'oxyde générés à la cathode migrent à travers l'électrolyte solide vers l'anode, où ils se recombinaient conformément à la réaction (I.8), produisant de l'oxygène et bouclant le circuit avec les électrons libérés [31].

L'électrolyse à haute température et les SOE sont des domaines de recherche prometteurs pour une production plus efficace et rentable d'hydrogène à grande échelle. Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour améliorer les performances et réduire les coûts de ces technologies afin de les rendre plus compétitives sur le marché de l'hydrogène.





**Figure I.4.** Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur d'oxyde solide (SOE) [31].

En effet, dans le système d'électrolyse à haute température, des céramiques conductrices d'ions oxygène sont utilisées comme électrolyte, telles que le  $ZrO_2$ , le  $MgO$  ou le  $CaO$ . L'eau est chauffée à environ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pour produire de la vapeur à la cathode. La cellule d'électrolyse fonctionne ensuite à une température élevée de  $800\text{ à }1000\text{ }^\circ\text{C}$ , permettant ainsi la conduction de l'électrolyte solide.

Le principal avantage de ce procédé est que l'apport d'une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur réduit considérablement la quantité d'énergie électrique nécessaire. Cette chaleur supplémentaire provient souvent de sources externes, telles que des résidus de chaleur industriels ou des réacteurs nucléaires, ce qui rend l'électrolyse à haute température plus rentable que l'électrolyse à basse température. Par conséquent, l'efficacité de l'électrolyse à haute température est généralement supérieure à celle obtenue à basse température [29].

### II.3.3. Comparaison entre les différentes technologies

Le tableau I.2 résume les principaux avantages et inconvénients des diverses technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

**Tableau I.2 : Comparaison entre les technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [24].**

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

### III.LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

En raison de sa haute volatilité et de son inflammabilité, le stockage de l'hydrogène présente des défis complexes. Il est essentiel de garantir la sécurité et de permettre une utilisation pratique en termes de densité d'énergie et de dynamique de stockage/déstockage afin de répondre aux exigences spécifiques des différentes applications.

Actuellement, il existe principalement trois modes de stockage de l'hydrogène, chacun présentant ses propres avantages et inconvénients en fonction de critères tels que l'aspect économique, énergétique, la capacité massique et volumique, ainsi que la sécurité du stockage et du déstockage.

1-Stockage gazeux comprimé : L'hydrogène est comprimé à des pressions élevées et stocké dans des réservoirs adaptés. Ce mode de stockage est largement utilisé car il est relativement simple et permet une récupération facile de l'hydrogène. Cependant, il nécessite des réservoirs solides et résistants à la pression, ce qui peut entraîner une augmentation du poids et du volume du système.

2-Stockage liquide cryogénique : L'hydrogène est liquéfié à une température très basse, généralement autour de  $-253^{\circ}\text{C}$ , pour réduire son volume et faciliter son stockage à long terme. Cependant, la liquéfaction de l'hydrogène nécessite une grande quantité d'énergie et les réservoirs doivent être bien isolés thermiquement pour maintenir la basse température, ce qui peut entraîner des coûts supplémentaires.

3-Stockage solide : Cette méthode implique l'adsorption de l'hydrogène sur des matériaux solides, tels que des hydrures métalliques ou des matériaux poreux à grande surface comme les charbons actifs, les nanotubes de carbone ou les nano-fibres. Le stockage solide offre des avantages potentiels en termes de capacité massique élevée et de sécurité, mais il peut présenter des limites en termes de capacité volumique et de facilité de stockage/déstockage.

Chaque mode de stockage présente des avantages et des inconvénients spécifiques, et le choix dépendra des besoins et des contraintes de chaque application spécifique. Il est important de prendre en compte des aspects tels que la sécurité, l'efficacité, les coûts et la faisabilité technique lors du choix du mode de stockage d'hydrogène le plus approprié [14].



**Figure I.5 :** les types de stockages d'hydrogène [14]

**Tableau I.3 :** Avantages et inconvénients de chaque mode de stockage d'hydrogène [14].

Mode de stockage	Solide	Liquide	Gazeux
Avantage	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité (basse pression)</li> <li>-Capacité volumique</li> <li>-Géométrie flexible</li> <li>-Pas de perte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Commercial</li> <li>-Capacité volumique</li> <li>-Infrastructure existante</li> <li>-Cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Commercial a moyenne pression</li> <li>-Cinétiques</li> <li>-Coût</li> </ul>
Progrès indispensables	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Coût</li> <li>-Capacité massique</li> <li>-Cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité</li> <li>-Pertes</li> <li>-Liquéfaction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité (haute pression)</li> <li>-Capacité volumique</li> <li>-Compression</li> </ul>

CHAPITRE II :

Revêtement

Et

Les Techniques de dépôt

## CHAPITRE II

### REVETEMENT ET LES TECHNIQUES DE DEPOT

#### I.REVETEMENT

Le traitement de surface par déposition d'un revêtement mince à épaisseur variable est couramment utilisé pour améliorer ou apporter de nouvelles propriétés surfaciques à un matériau. Cette technique permet d'augmenter la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la résistance à la fatigue mécanique et thermique, la résistance au frottement et à l'usure, la résistivité thermique et électrique, ainsi que d'améliorer la couleur et l'aspect esthétique du matériau.

Un revêtement métallique est une couche mince de métal qui est appliquée sur une surface. Il est important que la surface du métal constituant le revêtement soit homogène et que les modifications des propriétés volumétriques du substrat soient négligeables lorsqu'il est appliqué. Les revêtements métalliques sont souvent utilisés pour protéger les aciers contre la corrosion atmosphérique [31].

Les revêtements métalliques peuvent être classés en deux types : les revêtements anodiques et les revêtements cathodiques. Dans le cas des revêtements anodiques, le métal utilisé pour la protection est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, une pile locale se forme et le revêtement se corrode en protégeant le métal de base. [31 La protection reste effective tant qu'une quantité adéquate de revêtement est présente. Outre l'absence de défauts, l'épaisseur du revêtement est un élément essentiel dans ce type de revêtement, généralement comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . [31].

Dans le cas des revêtements cathodiques, le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Cela peut être le cas, par exemple, pour un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

Les revêtements métalliques sont des couches métalliques déposées par des techniques chimiques, électrochimiques ou physiques. Ces techniques sont effectuées pour plusieurs raisons telles que la modification de l'apparence ou des propriétés de surface des matériaux. Ces revêtements représentent aujourd'hui, et même à l'avenir, le principal segment du marché

du traitement de surface des matériaux métalliques ; le principe de ce dernier consiste à déposer un film (revêtement), dans les buts [13] :

de renforcer la résistance et d'améliorer la résistance à la corrosion,

D'optimiser les caractéristiques physiques, notamment les propriétés catalytiques, ou encore un aspect décoratif,

Selon la nature des matériaux à revêtir et des matériaux de dépôt, différentes techniques de revêtement peuvent être employées. Dans ce paragraphe, nous fournirons un aperçu succinct des différentes méthodes utilisées pour la réalisation de revêtements métalliques [13].

### 1. Dépôt par voie humide :

Dépôts électrolytiques.

Dépôts chimiques.

Dépôts par immersion dans un métal fondu.

Peintures

### 2. Dépôt par voie sèche :

Projection thermique (flamme, arc électrique, plasma,...).

Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).

Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Rechargement par soudure (abrasion, usure...)

## **II. Techniques de dépôt**

### **II.1 Dépôts par voie sèche**

#### **II.1.1 Dépôts chimiques en phase vapeur**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique de dépôt utilisée sous vide dans laquelle un composé volatil d'un matériau à déposer réagit chimiquement avec des gaz pour former un solide non volatil qui se dépose sur un substrat. Cette méthode est souvent employée comme pré-revêtement pour améliorer la durabilité des substrats, réduire les frottements et améliorer les propriétés thermiques.

Dans les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer ainsi qu'un réducteur tel que l'hydrogène ou le méthane est utilisé. Lorsque ce mélange est introduit dans la chambre de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat, formant ainsi le dépôt. Ce type de réaction se déroule généralement à des températures élevées, favorisant ainsi la diffusion du matériau déposé.

### **II.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur**

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est une méthode de dépôt de couches minces dans laquelle le matériau est vaporisé à partir d'une source solide ou liquide, et transformé en vapeur d'atomes ou de molécules. Cette vapeur est ensuite transportée à travers un environnement gazeux ou plasma sous vide ou à basse pression jusqu'au substrat sur lequel elle se condense pour former le dépôt. C'est ainsi que les couches minces sont formées dans le procédé PVD [31]. Les couches minces ont généralement des épaisseurs allant de quelques couches atomiques à des films ou des revêtements multicouches de plusieurs microns [31]. Ce processus entraîne une modification des propriétés de la surface. D'autre part, les propriétés des films peuvent également être affectées par les propriétés du substrat. Ce procédé de dépôt atomique peut être réalisé dans un environnement sous vide, ce qui réduit la contamination gazeuse du processus de dépôt à un niveau très faible [31].

Les méthodes de revêtement de surface à l'état gazeux les plus courantes dans le procédé PVD sont l'évaporation et la pulvérisation cathodique. L'évaporation consiste à vaporiser le matériau cible à très basse pression, puis à le transporter vers le substrat pour former le dépôt. La pulvérisation cathodique, quant à elle, implique l'utilisation d'un plasma pour bombarder la cible, ce qui éjecte des particules qui sont ensuite déposées sur le substrat. Ces techniques permettent donc de transférer les particules de la cible vers le substrat pour réaliser le revêtement.

Le PVD offre des avantages réels et uniques qui apportent durabilité et valeur aux produits. Les techniques de dépôt sont d'une grande importance dans les processus d'usinage, notamment pour les outils d'usinage. Ces applications sont parmi les plus exigeantes, nécessitant des caractéristiques telles que la dureté à des températures élevées, une résistance élevée à l'abrasion, une stabilité chimique, une ténacité et une rigidité élevées. Le PVD permet de réaliser ces propriétés essentielles en déposant des couches minces de matériaux appropriés sur les surfaces des outils d'usinage, améliorant ainsi leur performance et leur durabilité.

En outre, le PVD est également capable de produire des revêtements présentant une excellente adhérence, des couches homogènes, des structures définies, des propriétés graduées, une morphologie contrôlée, une grande diversité de matériaux et de propriétés [31].

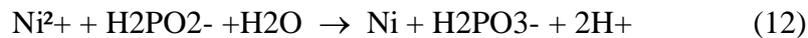
## **II.2. Dépôts par voie humide**

### **II.2.1 Dépôts chimiques**

Dans le dépôt chimique, les ions métalliques en solution sont réduits soit par réaction avec la surface du matériau à revêtir, soit par réaction avec un autre composant présent en solution. Par exemple, dans le premier cas, la réaction (11) permet le dépôt de cuivre sur un substrat en acier :



Cependant, dans le cas du dépôt chimique pour la réalisation d'un revêtement de nickel, un autre procédé est utilisé. Une solution contenant un sel de nickel et un agent réducteur tel que l'hypophosphite de sodium est utilisée. Le dépôt de nickel se produit par réaction selon l'équation suivante (12) :



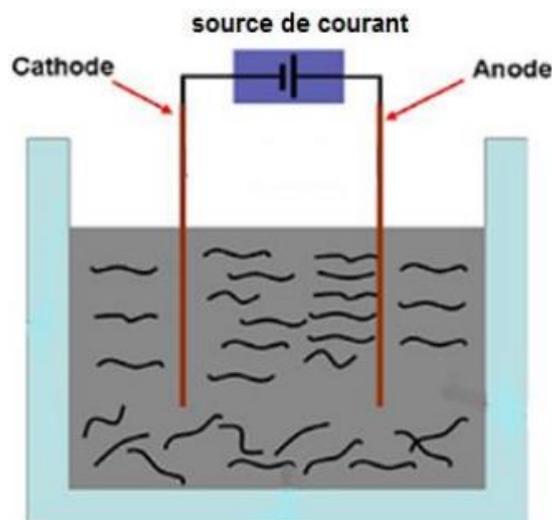
Contrairement à la méthode électrolytique, le dépôt chimique présente l'avantage d'être applicable à des matériaux non conducteurs tels que les polymères. Cela signifie que cette méthode permet de déposer des revêtements métalliques sur une large gamme de matériaux, y compris les polymères, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour améliorer les propriétés de surface dans diverses applications [31].

### **II.2.2 Dépôts par immersion dans un métal fondu**

Le dépôt par immersion est une méthode de revêtement dans laquelle le métal à revêtir est plongé dans un bain de fusion du métal de revêtement. Cette technique est largement utilisée pour la protection et le revêtement de l'acier avec du zinc, connue sous le nom de galvanisation. Elle est principalement appliquée sur des surfaces en fer ou en acier, car ces matériaux peuvent s'allier avec le métal de base pour former le dépôt. Le dépôt par immersion permet également de déposer des métaux à bas point de fusion tels que l'étain, le plomb ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu dépend du temps d'immersion et de la température du bain, qui favorisent la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat, assurant une bonne adhérence finale [31].

### II.2.3 Dépôts électrolytiques

Les dépôts électrolytiques sont des procédés de revêtement qui impliquent l'utilisation d'une solution contenant des ions métalliques, ainsi que des agents complexants, des agents tampons et des additifs organiques. Ces additifs sont ajoutés pour améliorer les propriétés des revêtements obtenus, tels que la brillance, la dureté et l'adhérence [32]. Le taux de dépôt dépend directement du temps et de la densité de courant appliquée dans la cellule d'électrolyse [32]. Le processus de dépôt électrolytique consiste à placer la pièce à revêtir dans un bain électrolytique en tant que cathode, tandis que l'anode peut être une plaque du métal à déposer (anode soluble) en contact avec la cathode, ou un matériau inerte [32], comme illustré dans la Figure II.1. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement l'électrolyte. L'électrodéposition est largement utilisée dans l'industrie car elle convient à de nombreux matériaux tels que le cuivre, le nickel, le chrome, le zinc, le cadmium, l'étain, l'or, l'argent, le palladium, le platine, etc. [32]. Les principaux inconvénients de cette technique sont la nécessité d'avoir une surface parfaitement polie pour obtenir un revêtement de qualité et parfois la nécessité d'utiliser des sous-couches d'accrochage pour certains cas spécifiques [32].



**Figure II.1 :** Schéma du montage d'une cellule destinée à la réalisation de dépôt par électrolyse [32].

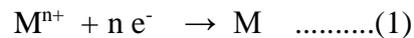
Effectivement, la technique de dépôt électrolytique présente certains avantages par rapport à d'autres méthodes de dépôt. Voici quelques-uns de ces avantages [33]:

- ✓ La haute cinétique de dépôt.
- ✓ Le dépôt est localisé exclusivement sur la cathode (pas de perte de la matière dans le réacteur).

- ✓ La possibilité de réaliser des dépôts sur des pièces de grandes tailles et de formes très variées.
- ✓ Le coût de l'équipement et de son fonctionnement est relativement faible.
- ✓ L'épaisseur de dépôt non limitée.

### II.2.3.1. Mécanisme de la formation des dépôts électrolytiques

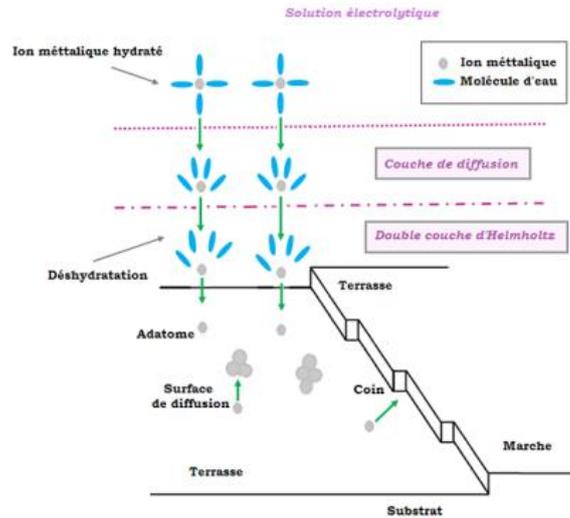
Lors de l'électrodéposition, les espèces métalliques  $M^{n+}$  présentes dans l'électrolyte sont transférées à la surface de la cathode grâce à la réaction (1), qui permet la formation du dépôt métallique :



Ce processus comprend généralement plusieurs étapes intermédiaires, illustrées dans la figure II.2. Les étapes les plus cruciales sont décrites ci-dessous [34] :

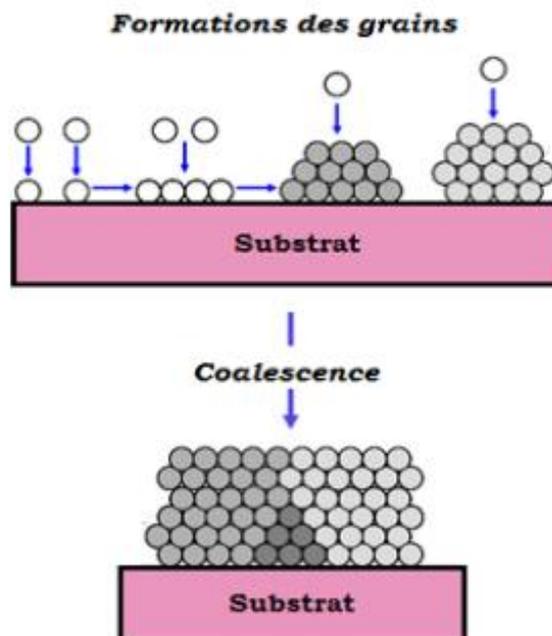
1. Déplacement de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
2. Échange de charge accompagné de la formation d'ad-atomes à la surface de la cathode.
3. Formation de germes à la surface de la cathode grâce à la diffusion des ad-atomes sur l'électrode.
4. Agrégation de plusieurs germes pour réduire l'énergie de surface et former des noyaux stables.

Dans le contexte d'une surface idéale, les ions métalliques présents dans la solution sont généralement hydratés ou complexés. Ils se déplacent vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche de Helmholtz. Lorsqu'ils approchent de la cathode, ces ions métalliques perdent leur hydratation ou leur complexation, puis se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux présents sur la cathode, formant ainsi des atomes métalliques (adatomes) à la surface de la cathode. En conséquence, ces adatomes se diffusent sur la surface à la recherche de sites stables tels que les marches, les coins ou les émergences de dislocations [35].



**Figure II.2 :** Stades initiaux intervenant lors de l'électro-cristallisation [35].

La formation du réseau cristallin résulte de deux processus, à savoir la nucléation et la croissance cristalline. Ainsi, la morphologie et la microstructure du dépôt sont principalement déterminées par l'interaction entre ces deux phénomènes, ainsi que par des phénomènes de coalescence, comme illustré dans la figure II.3. Les défauts, les marches et les coins présents à la surface de la cathode sont des sites propices à la formation des germes par nucléation [35].



**Figure II.3 :** Processus de nucléation/croissance et coalescence des grains [35].

### **II.2.3.1.1.Nucléation**

La nucléation constitue la première étape de la formation des dépôts et commence pendant le transfert de charge. Lorsque les espèces électro-actives atteignent la surface du substrat, elles s'y adsorbent, diffusent sous forme d'ad-atomes, puis se regroupent en petits amas appelés germes. Les germes du dépôt se forment par la combinaison des ad-atomes avec d'autres germes présents sur les défauts de surface du substrat, jusqu'à atteindre une taille critique. En raison de l'instabilité des ad-atomes, ces derniers diffusent à la surface pour former des agrégats ou des clusters [35].

La forme des germes est influencée par les paramètres suivants :

1. Le processus de transfert des atomes vers la surface.
2. L'énergie requise pour la formation de la surface des germes.

Quant aux ad-atomes qui ne diffuseront pas vers une couche en croissance, ils formeront de nouveaux germes [35].

### **II.2.3.1.2.Croissance cristalline**

Les cristaux existants se développent en incorporant de nouveaux atomes métalliques dans leur structure cristalline, s'insérant dans des sites spécifiques qui prolongent le cristal initial. Si la vitesse de croissance des germes dépasse leur vitesse de formation, le dépôt se forme sous forme de gros cristaux [35]. En revanche, si la vitesse de formation des germes est plus élevée, le dépôt est constitué de petits cristaux agglomérés [35]. La surtension élevée observée lors du dépôt peut s'expliquer par la théorie du blocage des centres actifs, qui postule que les atomes d'hydrogène se forment simultanément avec le dépôt et se fixent sur ces centres, les bloquant et rendant les atomes métalliques inaccessibles [35]. Par conséquent, ces atomes métalliques migrent vers d'autres points de la cathode [35].

### **II.2.3.2.Influence des paramètres**

Les dépôts électrolytiques et leurs caractéristiques sont influencés par plusieurs paramètres, notamment : Nature de l'électrolyte, Concentration de l'électrolyte, Agitation de l'électrolyte, Conductibilité de l'électrolyte, pH du bain, Température, La densité du courant, Métal de base et Additifs.

#### **II.2.3.2.1.Nature de l'électrolyte**

La composition de l'électrolyte joue un rôle crucial dans la structure des dépôts. En général, l'utilisation de sels complexes conduit à des dépôts plus cohérents et mieux adhérents

au métal [36]. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes produit des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir de sels simples [36]. Par exemple, lors de la formation d'un dépôt d'argent en électrolysant une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), celui-ci se présente sous forme de longues aiguilles peu cohérentes. En revanche, avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact, très adhérent et les cristaux sont de petite taille [37]. Cette observation met en évidence l'importance de la composition de l'électrolyte dans la structure et les propriétés des dépôts électrolytiques

#### II.2.3.2.2. Concentration de l'électrolyte

L'augmentation de la concentration de l'électrolyte entraîne une augmentation du nombre d'ions présents, ce qui, à son tour, accélère la vitesse de décharge des ions et favorise la formation de grains fins lors du dépôt. Cependant, si la concentration dépasse une certaine limite, le dépôt devient pulvérulent [37].

#### II.2.3.2.3. Agitation de l'électrolyte

Pendant le processus d'électrodéposition, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue progressivement. Il est donc important de maintenir une certaine agitation de l'électrolyte afin de favoriser les échanges entre la région adjacente à la cathode et le reste de la solution. Cette agitation facilite la diffusion des ions et prévient l'épuisement de la couche de diffusion près de la cathode [37]. De plus, l'agitation de l'électrolyte permet d'augmenter les densités de courant, ce qui favorise la formation du dépôt. En stimulant les mouvements des espèces chimiques à la surface de la cathode, l'agitation contribue à une meilleure adhérence du dépôt et favorise une distribution plus uniforme des particules métalliques.

#### II.2.3.2.4 Conductibilité de l'électrolyte

Afin d'améliorer le rendement de l'électrodéposition, l'électrolyte doit être un bon conducteur. La conductibilité spécifique  $\nu$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ) est définie par l'inverse de la résistivité  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [35].

$$\rho = R \cdot s \cdot \frac{L}{S} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

L : distance entre électrodes (cm).

S : section du conducteur électrolytique ( $\text{cm}^2$ ).

Rs : Résistance de la solution ( $\Omega$ ).

D'où :

$$\vartheta = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{L}{S} \quad \dots\dots (3)$$

L'incorporation de substances chimiques dans l'électrolyte, qui n'interagissent pas directement avec le processus électrolytique, a pour effet d'augmenter la conductibilité de l'électrolyte. En conséquence, la tension appliquée à la cellule électrolytique peut être réduite, ce qui permet de diminuer la consommation d'énergie nécessaire [36].

**II.2.3.2.5. pH du bain**

Le pH de l'électrolyte joue également un rôle essentiel. Dans les bains de nickelage, un pH élevé peut entraîner la formation d'un dépôt mat ou peu brillant. Pour éviter ces problèmes, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant en ajoutant des substances tampons. Cela permet de prévenir les variations d'acidité, ce qui pourrait altérer la qualité du dépôt [39].

**II.2.3.2.6. Température**

La température du bain d'électrolyte a deux effets opposés. D'une part, lorsque la température augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductivité du bain augmentent également, ce qui accélère le processus de microcristallisation [39]. Cependant, d'autre part, une augmentation de la température entraîne une diminution des surtensions, favorisant ainsi la croissance des grains [39]. En effet, à une température plus élevée, la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance est accrue, permettant aux atomes de rejoindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Cela favorise ainsi la croissance de petits cristaux [39].

**II.2.3.2.7 La densité du courant**

La densité de courant (J) est en effet définie comme le rapport entre l'intensité du courant électrique (I) en ampères (A) et la surface active (S) en décimètres carrés (dm<sup>2</sup>) à travers laquelle le courant passe. Elle mesure essentiellement la quantité d'ampères par unité de surface.[37] :

$$J=I/S \quad \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

J: La densité de courant ( $A/dm^2$ ).

I : l'intensité de courant (A).

S : la surface active de l'anode ( $dm^2$ ), c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode).

La densité de courant varie en fonction du métal à déposer et du type d'application souhaitée. Au début, l'augmentation de la densité de courant peut avoir un effet bénéfique, car elle accélère la formation des germes métalliques sans modifier leur vitesse de croissance [39]. En augmentant l'électrolyse grâce à une augmentation du courant, il est possible d'accélérer la diffusion des ions, ce qui favorise la formation des germes [39].

Cependant, il est important de noter que si la densité de courant dépasse une certaine limite, la croissance du dépôt devient irrégulière. En conséquence, le dépôt métallique peut se réduire en poudre et se désagréger facilement [39].

### **II.2.3.2.8.Métal de base**

La nature du substrat est un facteur crucial dans le processus d'électrodéposition. Une fois que le substrat est choisi, il est essentiel d'éviter toute présence de substances étrangères pour assurer une bonne adhérence du dépôt. En effet, la qualité du dépôt est souvent directement liée à l'état de surface du métal à recouvrir, ce qui est connu sous le nom d'effet épistatique [38].

Les propriétés de la couche déposée dépendent étroitement de celles de la surface métallique sur laquelle elle est appliquée. Il est donc nécessaire que la surface métallique soit très propre et parfaitement polie pour obtenir des résultats de qualité [39].

### **II.2.3.2.9.Additifs**

Pour améliorer les propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques des dépôts obtenus par électrodéposition, il est courant d'ajouter de faibles quantités d'additifs organiques ou inorganiques à la solution électrolytique. Ces additifs ont pour effet d'augmenter le nombre de sites de germination et de réduire la taille des grains du dépôt [35].

Les additifs peuvent avoir différents effets en fonction de leur nature, de l'environnement dans lequel ils se trouvent et du système électrochimique spécifique. Ils peuvent influencer les

cinétiques de réaction en accélérant ou en ralentissant les réactions électrochimiques. De plus, ils peuvent se lier ou former des complexes avec les espèces chimiques présentes dans le bain d'électrolyse, ce qui peut également avoir un impact sur le processus de dépôt [35].

CHAPITRE III :  
METHODES EXPERIMENTALES

## CHAPITRE III

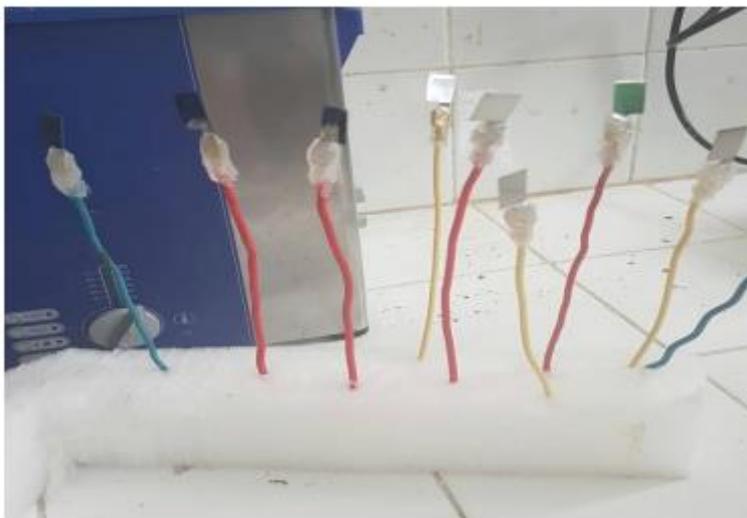
### METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre sera consacré aux différentes méthodes expérimentales utilisées allant de la préparation des surfaces des substrats et la réalisation de leurs dépôts aux techniques de caractérisations des échantillons préparés.

#### I. ELABORATION DES ELECTRODES

##### I.1 Préparation du substrat

Le substrat utilisé est un acier inoxydable de type AISI 430 de forme carré d'un 1cm<sup>2</sup> de surface (Figure III.1).



*Figure III.1: Substrats en acier inoxydable de type AISI 430.*

Les substrats ont été traités en surface pour éliminer les matières étrangères (par exemple : impuretés, poussière, huiles et graisses, sels...) susceptible d'interférer dans la reproductibilité des expériences.

Une série de polissage mécaniques successifs réalisée par un papier abrasif de différentes granulométries jusqu'à atteindre une certaine finesse à un grade de « 1200 » pour atteindre une rugosité acceptable qui favorise l'adhérence des dépôts sur le substrat.

Ensuite un dégraissage ultrasonique a été effectué avec une solution (d'acétone) pur durant 10 min à l'aide d'un appareil d'ultrason de marque EMMA de fréquence 60 Hz (figure III.2) au

niveau du laboratoire Technologie des matériaux (LTM) à l'USTHB qui consiste à transmettre des vibrations sous forme des ondes sonores pour faciliter le décollement des impuretés. Les échantillons sont ensuite rincés dans l'eau distillée, et séchés avec l'air.



*Figure III.2: Appareil d'ultrason utilisé pour nettoyage des substrats.*

### **I.2.Réalisation des dépôts**

La formation des dépôts de Cu, Ni et Co a été réalisée par voie électrochimique dans une cellule électrolytique de 100mL (Figure.III.3) équipée de trois électrodes. Deux d'entre eux forment les anodes qui sont bien spécifiés. Ces dernières sont installées de part et d'autre d'une troisième électrode (cathode) en acier AISI 430. Les trois épaisseurs de revêtement sont de 5, 10 et 15  $\mu\text{m}$ . Chacune a un temps de dépôt défini, déterminé à l'aide de la loi de Faraday. Les dépôts ont été réalisés au niveau du laboratoire LTM à l'USTHB. Le tableau III.1 résume les compositions du bain de dépôt et les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces dépôts.

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t$$

Avec  $m = \rho \cdot s \cdot e$

$\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) masse volumique

$s$  ( $\text{cm}^2$ ) surface du substrat,

$e$  (cm) épaisseur du revêtement,

$F$  : constante de Faraday (96500 C/mole)

n: valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

**Tableau III.1** : Composition du bain et conditions expérimentales adoptées pour le dépôt des revêtements électro-catalytiques.

Les électrodes revêtues		Le dépôt de cobalt	Le dépôt de cuivre	Le dépôt de nickel	
Composition de bain (mol/L)		CoSO <sub>4</sub> .....0.98 CoCl <sub>2</sub> .....0.28 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....0.20	CuSO <sub>4</sub> ,5H <sub>2</sub> O.....0.41 H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....0.54	NiCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O.....0.1 NH <sub>4</sub> CL.....0.4 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....0.3 NaCl.....0.1	
Condition expérimentale	Temperature (C°)	45	45	45	
	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	50	50	40	
	Temps (min) / Epaisseur (μm)	e <sub>1</sub> =10μm	t <sub>1</sub> =10	t <sub>1</sub> =10	t <sub>1</sub> =10
		e <sub>2</sub> =20μm	t <sub>2</sub> =20	t <sub>2</sub> =20	t <sub>2</sub> =20
		e <sub>3</sub> =30μm	t <sub>3</sub> =30	t <sub>3</sub> =30	t <sub>3</sub> =30
Anode		en cobalt	en cuivre	en nickel	

L'opération se déroule dans une cellule d'électrolyse (Figure III.3) constituée des éléments suivants :

- Une cuve contenant le bain d'électrolyse,
- Les électrodes immergées dans le bain,
- La cathode polarisée négativement constituée de la pièce à revêtir (en acier AISI 430), siège de la réaction de réduction conduisant au dépôt.
- L'anode, est le siège d'une ou des réactions d'oxydation. Elle est soluble, elle est constituée du métal à déposer et est soumise à la réaction.



*Figure III.3: Dispositif expérimental de montage de la réalisation des dépôts.*

## **II. Caractérisations métallographiques et structurale**

Dans le but de faire une caractérisation métallographique, le substrat a subit une préparation de surface par un polissage et une attaque chimique pour une bonne observation microscopique.

### **II.1. Polissage du substrat**

Le polissage est essentiellement une opération de lissage et de réduction de la rugosité de la surface. La vitesse tangentielle de l'outil de polissage est un paramètre essentiel pour que cette opération se déroule dans de bonnes conditions.

Le polissage mécanique du substrat a été effectué à l'aide d'une polisseuse rotative avec du papier abrasif de différentes granulométries (120, 240, 320, 600, 800, 1000 et 1200).

### **II.2. Attaque chimique du substrat**

Parmi les étapes de la préparation métallographique, l'attaque chimique a pour le but de révéler les différents de contraste des phases en présence.

Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau ci-dessous (tableau III.2).

*Tableau III.2 : Les réactifs d'attaque chimique*

Composition de la solution	Temps
100ml de HNO <sub>3</sub> 200ml de HCL	De 5 a 10s

### II.3. Microscopie optique

Le microscope optique présente plusieurs avantages, en plus d'être facile à utiliser. Il offre la possibilité d'observer de vastes surfaces, ce qui permet de recueillir des informations globales sur l'aspect de la surface observée

Le microscope utilisé au niveau du laboratoire LTM à l'USTHB est un microscope optique avec grossissement maximum de X1600 (Figure III.4) de marque MTI CORPORATION, muni d'une caméra numérique qui est contacté à un ordinateur par USB pour la saisie des images.



*Figure III.4 : Microscope optique utilisé pour les observations.*

### II.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X est une technique essentielle pour évaluer l'état de cristallinité et l'équilibre des phases présentes dans les échantillons. L'indexation des spectres obtenus permet d'identifier les différentes phases présentes dans l'échantillon. De plus, l'évaluation des intensités des pics de diffraction peut fournir des informations sur le pourcentage volumique des phases. Enfin, la largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

Pour caractériser les dépôts, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au Centre de Recherche des Technologies Industrielles (CRTI) à l'aide d'un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  à goniomètre vertical (Marque BRUCKER, Model D2 PHASER 2G). Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{Cu}=1,54 \text{ \AA}$ ), comme indiqué dans la Figure III.5.

En utilisant cette technique, il est possible d'obtenir des informations précieuses sur la structure cristalline des dépôts, les phases présentes et leur proportion, ainsi que la taille des grains. Cela contribue à une meilleure compréhension des propriétés et de la qualité des dépôts étudiés



*Figure III.5: Diffractomètre Marque BRUCKER, Model D2 PHASER 2G*

Les résultats sont directement donnés sous forme d'un spectre  $I = f(2\theta)$ . Le dépouillement de ce spectre est réalisé à l'aide de logiciel Highscore V3.0 et données bibliographiques relatives aux fiches ASTM des phases en présence.

### **III.ESSAI DE MICRODURETE**

Dans cette partie de l'étude, la microdureté du substrat sera caractérisée en utilisant des essais de pénétration. Les essais de pénétration sont couramment utilisés pour mesurer la dureté d'un matériau. Ils offrent l'avantage d'être relativement simples à réaliser et de fournir des résultats reproductibles.

Les mesures de dureté Vickers ont été réalisées sur l'échantillon au laboratoire LTM de l'USTHB. Ces mesures ont été effectuées en utilisant un micro-duromètre de type WILSON HARDNESS, équipé d'une charge maximale de 1 Kgf (figure III.6).

La méthode d'essai de dureté Vickers se base sur l'indentation d'une pointe pyramidale à base carrée dans la surface de l'échantillon. La charge appliquée est maintenue pendant une durée spécifiée, puis retirée. L'empreinte résultante a une forme caractéristique en forme de pyramide à base carrée, qui peut être mesurée et évaluée pour obtenir des informations sur la dureté du matériau.

Le micro-duromètre WILSON HARDNESS utilisé dans cette étude permet une mesure automatique de la taille de l'empreinte, ce qui améliore la précision et la reproductibilité des mesures de dureté Vickers.



*Figure III.6: Microduromètre de marque Wilson hardness.*

La tête de l'indentation Vickers est composée d'un diamant ayant une forme de pyramide à base carrée. Les faces opposées au sommet de la pyramide sont inclinées à un angle de 136 degrés. En conséquence, l'empreinte formée lors de l'essai de dureté Vickers a une forme pyramidale, comme illustré dans la Figure III.7.

Effectivement, la dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée lors de l'essai et de la longueur de la diagonale de l'empreinte formée sur la surface du matériau. selon l'équation :

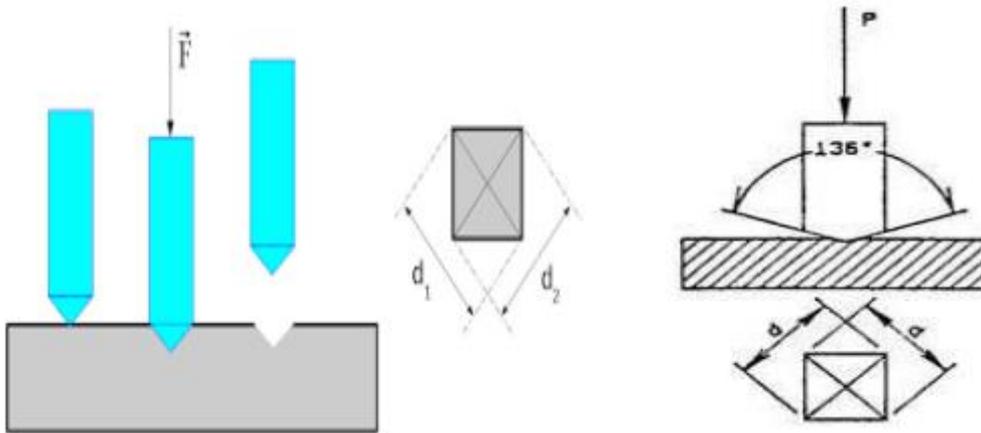
$$HV = 1,854F/D^2$$

Avec :

HV : la dureté Vickers,

F : la charge appliquée (en kgf),

D : la longueur de la diagonale de l'empreinte (en mm).



*Figure III.7: Schéma d'indenteur type Vickers.*

## IV. ETUDE DES PERFORMANCES DES ELECTRODES EN SERVICE

### IV.1 Montage expérimental

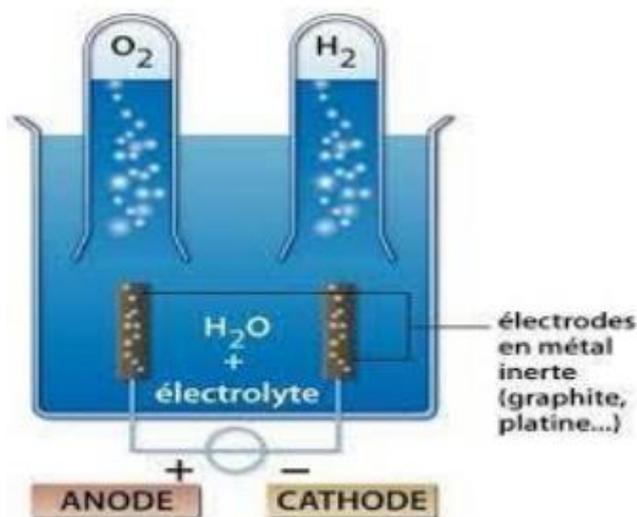
L'étude électro-catalytique des électrodes revêtues a été réalisée au laboratoire LTM de l'USTHB en utilisant un montage expérimental illustré dans la Figure III.8.

Ce montage expérimental permet d'évaluer les performances des electrocatalyseurs en mesurant la quantité de gaz produite. L'expérience consiste à utiliser un électrolyseur composé de deux tubes gradués qui mesurent la quantité de gaz libérée, à savoir l'hydrogène (H<sub>2</sub>) à la cathode et l'oxygène (O<sub>2</sub>) à l'anode.

Dans cet électrolyseur, l'espace anodique comporte une électrode en acier inoxydable 430 d'une surface de 2 cm<sup>2</sup>, tandis que l'espace cathodique est équipé d'une électrode revêtue de même surface (revêtement en Co, Cu ou Ni).

Le montage comprend également un thermomètre pour surveiller la température de l'électrolyte, et l'alimentation électrique est assurée par un générateur de tension continue.

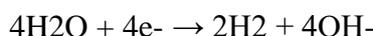
En mesurant la quantité de gaz (H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) libérée dans les tubes gradués, il est possible d'évaluer les performances de l'électrocatalyseur en termes de production de gaz. Cette étude permet d'analyser l'efficacité des électrodes revêtues dans le processus d'électrolyse et de mieux comprendre leur comportement électrochimique.



*Figure III.8 : Schéma de l'électrolyse de production d'hydrogène.*

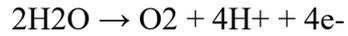
#### IV.2. le principe de l'expérience

Les ions positifs (K<sup>+</sup>) sont attirés vers la cathode, où chaque ion est entouré par un ensemble de molécules d'eau. Certains de ces molécules d'eau se dissocient en ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Les ions H<sup>+</sup> réagissent avec des électrons provenant de l'électrode formant ainsi des atomes d'hydrogène (H) qui se combinent ensuite en paires pour former des molécules d'hydrogène (H<sub>2</sub>). Cette réaction peut être représentée comme suit :



Les ions négatifs (OH<sup>-</sup>) sont attirés vers l'anode, où chaque ion est également entouré d'un cortège de molécules d'eau. Certains de ces molécules d'eau se dissocient en un ion O<sup>2-</sup> et deux ions H<sup>+</sup>. Les deux électrons présents sur chaque ion O<sup>2-</sup> sont arrachés par l'anode, formant ainsi des atomes d'oxygène (O). Ces atomes d'oxygène se combinent ensuite par paires pour former des molécules d'oxygène (O<sub>2</sub>). Les quatre électrons captés par l'électrode positive sont ensuite attirés vers la source de tension.

Les ions H<sup>+</sup> restants qui entourent les ions négatifs peuvent éventuellement réagir avec les ions OH<sup>-</sup> restants qui entourent les ions positifs pour former des molécules d'eau. La réaction à la surface de l'électrode (anode) peut donc être représentée par l'équation suivante :



### **IV.3. Tests de performance**

Les électrodes revêtues ont été caractérisées au moyen des essais de performance et des tests de stabilité. Pour les tests de performance, une tension progressivement croissante a été appliquée entre l'anode (acier inoxydable 304) et la cathode (électrode revêtue) dans une plage de 0V à 3,5V. Ce test a permis de déterminer et de contrôler expérimentalement le courant de la cellule et la production d'hydrogène de chaque électrode. Dans les tests de production d'hydrogène, un potentiel de 3,4 V a été imposé entre l'anode et la cathode pendant 15 minutes. Tous les tests ont été effectués à 298 K dans un électrolyte KOH 1.

**CHAPITRE IV :**  
**RESULTATS**  
**ET**  
**INTERPRETATIONS**

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

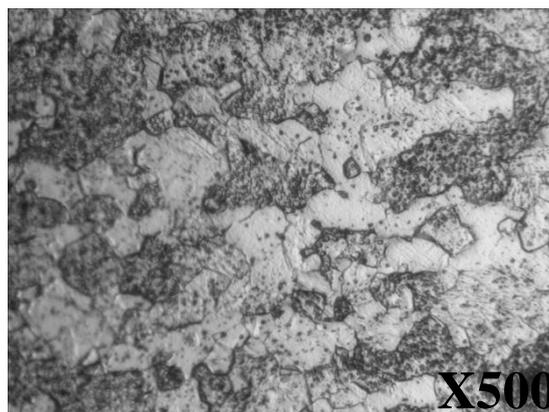
Ce chapitre présente une illustration des résultats obtenus, qui peuvent être résumés comme suit :

- Une étude de la microstructure du métal de base et de la morphologie des dépôts obtenue grâce à la microscopie optique.
- L'identification de la (ou les) phase(s) en présence dans le métal de base et mesure de sa dureté par microdureté Vickers.
- Etude du test de performance de l'électrode revêtue dans la production de l'hydrogène.

#### I.CARACTERISATIONS SUBSTRAT

##### I.1 Microstructure

Une observation minutieuse de la microstructure de l'acier inoxydable AISI 430 révèle une morphologie de grain caractéristique de la phase ferrite. De plus, la présence de deux contrastes, clair et gris, pouvant être attribués à des effets optiques, suggère une structure biphasée. Les mesures de dureté Vickers fourniront des informations supplémentaires pour clarifier ce point.



*Figure IV.1 : Microstructure optique du substrat en acier inoxydable AISI 430.*

## I.2 Micro dureté Vickers

Les mesures de microdureté ont été réalisées sur des grains présentant les deux contrastes mentionnés précédemment (Figure IV.1). Les valeurs d'indentation sont présentées dans le tableau 1, révélant que les valeurs obtenues pour les deux contrastes sont très similaires, autour de 185 HV<sub>0,05</sub>. Cette valeur est en accord avec celle de la phase ferritique [23]. Ainsi, il est évident que l'acier AISI 430 est constitué d'une seule phase ferritique. Les deux contrastes observés dans les micrographies optiques sont donc dus à des effets optiques et à des traitements chimiques.

**Tableau IV.1** : Valeurs des indentations Vickers effectuées sur le substrat en acier inoxydable 430.

Charge 50gf		
N°	Zone sombre	Zone claire
1	196	182
2	194	185
3	189	173
<b>HV<sub>0,05moy</sub></b>	<b>193</b>	<b>180</b>

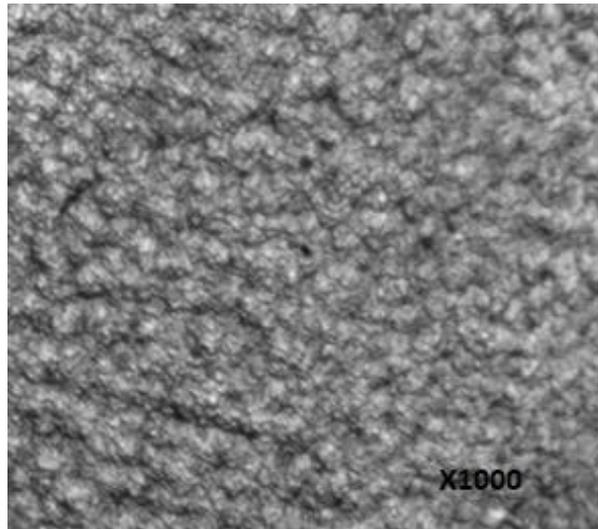
## II.MICROSTRUCTURE DES DEPOTS

Des dépôts en cobalt, cuivre et nickel ont été déposés à trois épaisseurs différentes de 10, 20 et 30 µm.

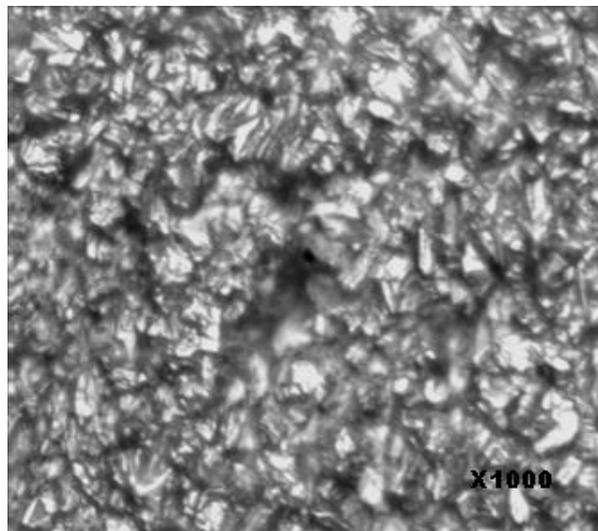
### II.1.Caractérisation du couple Cu/AISI 430

#### II.1.1. Caractérisations microstructurales

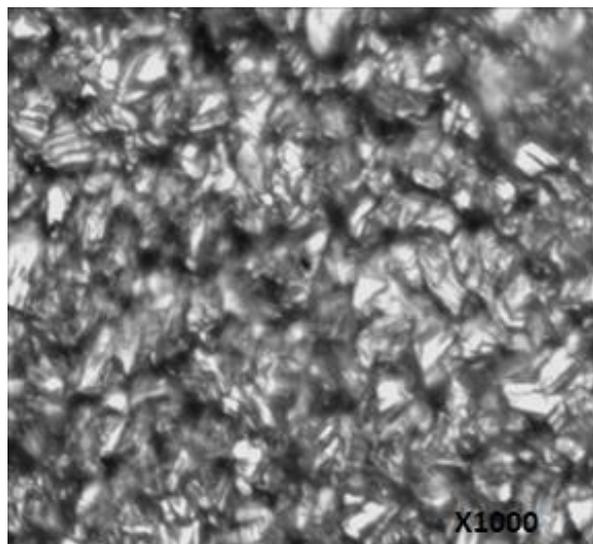
L'analyse par microscopie optique de la surface des dépôts de cuivre à trois épaisseurs différentes, INOX/Cu-10, INOX/Cu-20 et INOX/Cu-30 (figures : IV.2, IV.3 et IV.4), révèle une morphologie similaire caractérisée par une très grossière d'agglomération de grains formant une structure hémisphérique isolée. Cette morphologie est attribuée à la présence de bulles d'hydrogène libérées pendant le processus d'électrodéposition. L'espace ouvert entre les nanostructures adjacentes et l'agrandissement de la surface réelle grâce à cette structure favorisent la réaction de libération d'hydrogène [40].



*Figure IV.2 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée de 10  $\mu$ m.*



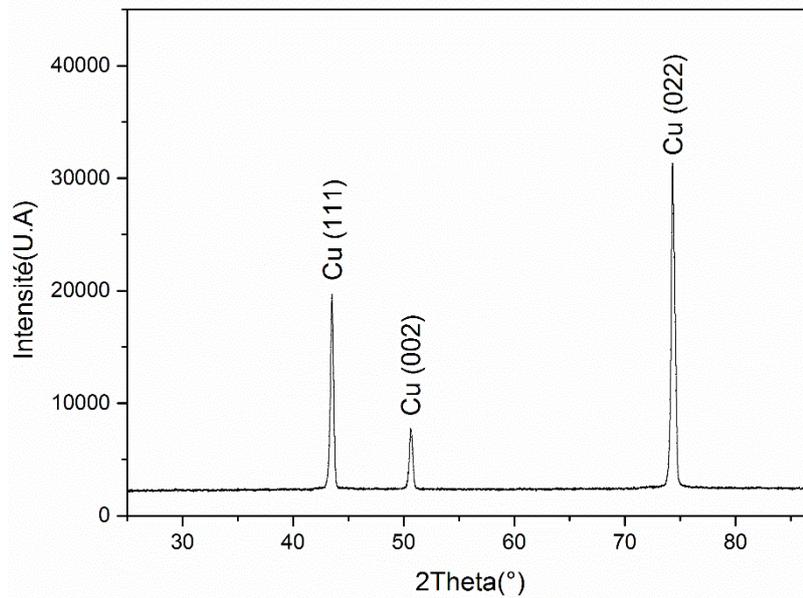
*Figure IV. 3 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée à 20  $\mu$ m.*



*Figure IV. 4 : Morphologie de la surface du dépôt en Cu pour une épaisseur visée à 30  $\mu$ m.*

### II.1.2. Caractérisation par diffraction des RX

L'analyse du spectre de diffraction des rayons X (DRX) de l'électrode revêtue Cu-30/inox (Figure IV.5) permet d'identifier exclusivement la présence de cuivre de structure cubique à faces centrées (CFC).



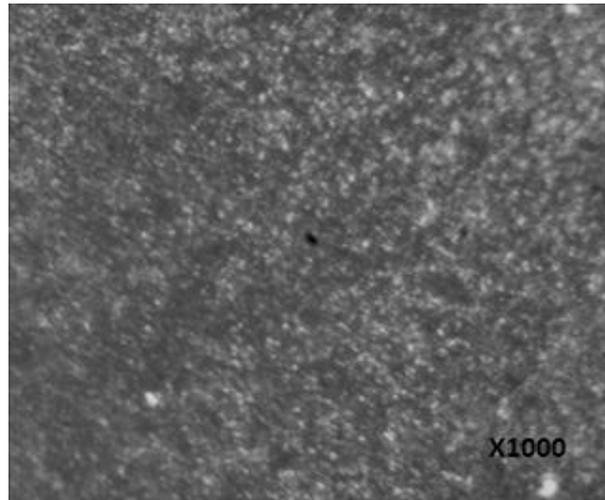
*Figure IV.5: Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode Cu/inox revêtue électrolytiquement.*

## II.2. Caractérisation du couple Co/AISI 430

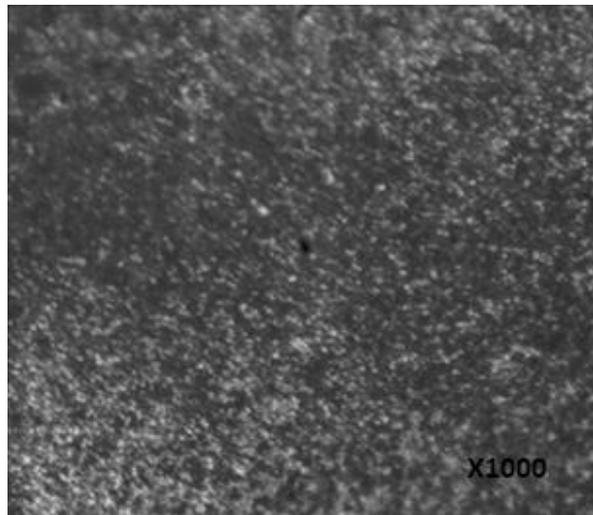
### II.2.1. Caractérisations microstructurales

L'observation de la surface du dépôt d'une épaisseur de 10 $\mu$ m (INOX/ Co-10) révèle une morphologie compacte et très fine, avec du cobalt aggloméré en de petits granulés arrondis (figure IV.6). Cette observation suggère une faible rugosité pour ce dépôt.

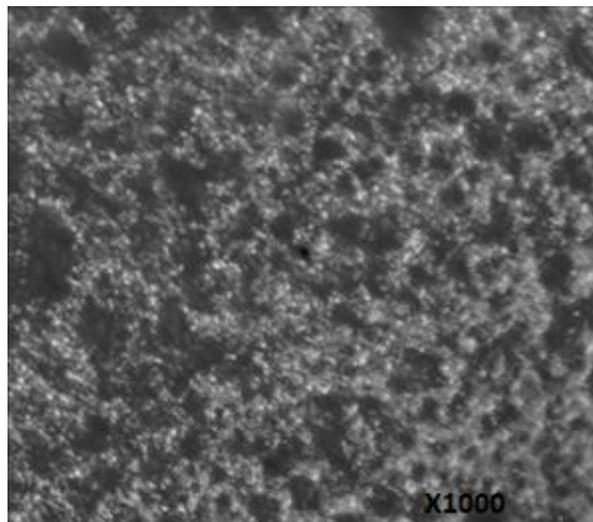
Pour les dépôts en cobalt (INOX/ Co-20) et cobalt (INOX/ Co-30), une morphologie similaire a été observée mais plus grossière, avec du cobalt aggloméré en des granulés arrondis bien nuancés (figure IV.7 et IV.8).



*Figure IV.6 : Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 10  $\mu\text{m}$ .*



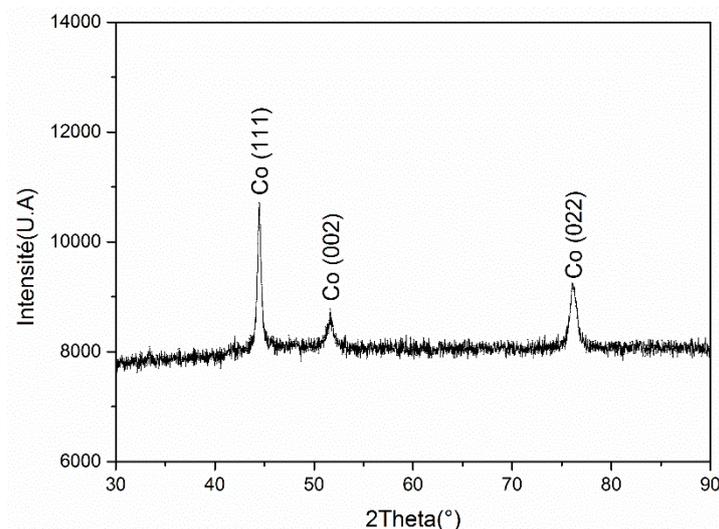
*Figure IV.7 : Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 20  $\mu\text{m}$ .*



*Figure IV. 8 : Morphologie de la surface du dépôt en Co pour une épaisseur visée de 30  $\mu\text{m}$ .*

## II.2.2. Caractérisation par diffraction des RX

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) de l'électrode revêtue Co-30/inox (Figure IV.9) révèle exclusivement la cristallisation du cobalt  $\beta$  (cubique à faces centrées, CFC).

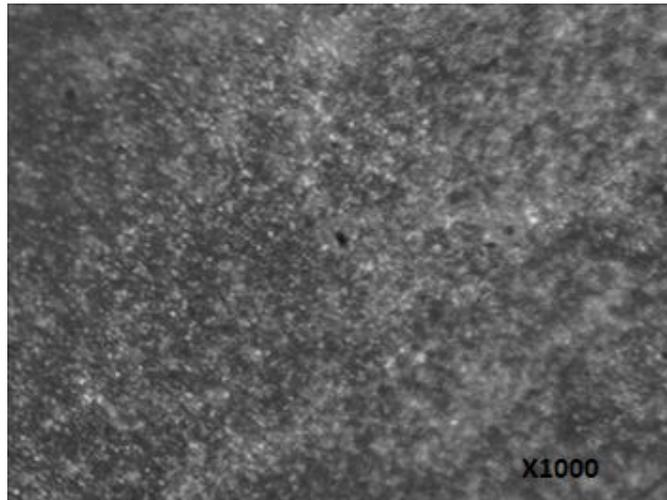


*Figure IV. 9 : Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode Co/inox revêtue électrolytiquement.*

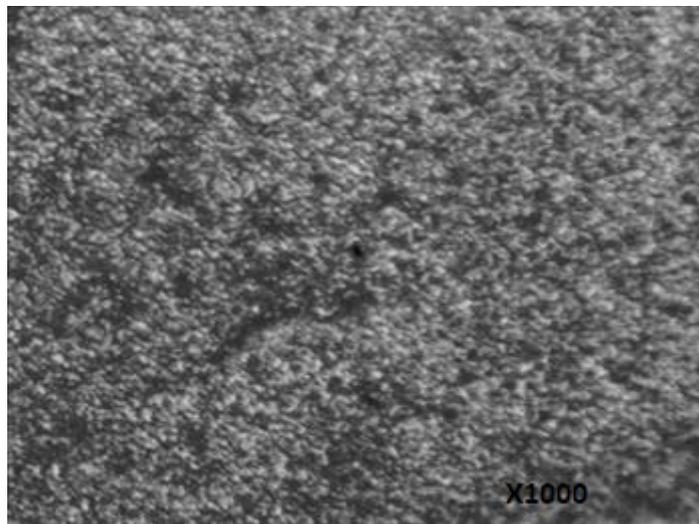
## II.3. Caractérisation du Couple Ni/AISI 430

### II.3.1. Caractérisations microstructurales

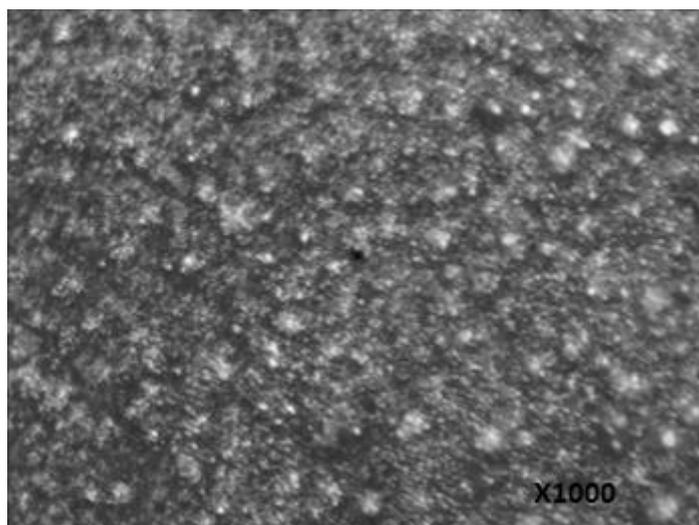
L'observation de la surface des dépôts de nickel à trois épaisseurs différentes, INOX/Ni-10, INOX/Ni-20 et INOX/Ni-30, révèle une morphologie similaire, mais plus fine et moins rugueuse que celle des dépôts de cobalt et de cuivre. Cette morphologie est caractérisée par la présence de grains assemblés pour former des particules de taille micrométrique, accompagnées de crevasses (Figure IV.10, IV.11 et IV.12). Cette observation suggère également une faible rugosité pour ces dépôts de nickel.



*Figure IV.10 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 10  $\mu\text{m}$ .*



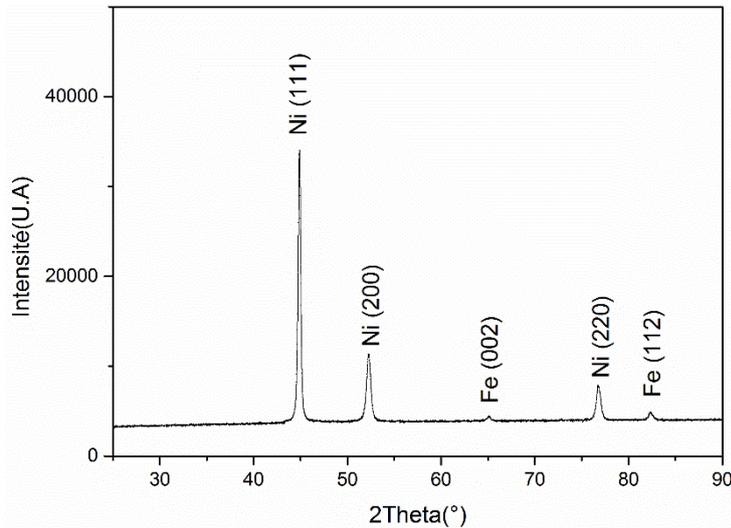
*Figure IV.11 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 20  $\mu\text{m}$ .*



*Figure IV.12 : Morphologie de la surface du dépôt en Ni pour une épaisseur visée à 30  $\mu\text{m}$ .*

### II.3.2. Caractérisation par diffraction des RX

La présence exclusive de nickel en surface est confirmée par la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX). En effet, les résultats (Figure IV.13) révèlent la présence des pics correspondant à la structure cubique à faces centrées (CFC) du nickel, ainsi que les pics (002) et (112) qui appartiennent au substrat (acier inoxydable de structure ferritique,  $\alpha$ ).



*Figure IV. 13: Spectre de diffraction de rayons X de l'électrode Ni/inox revêtu électrolytiquement.*

## III. ETUDE DES PERFORMANCES DES ELECTRODES EN SERVICE

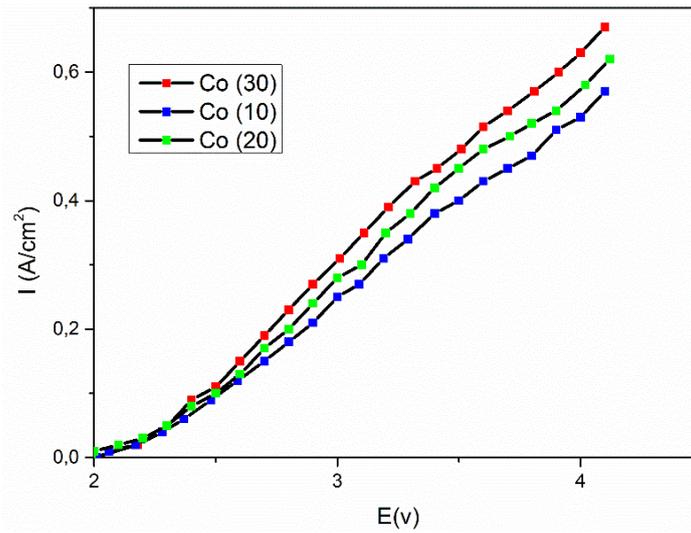
### III.1. Tests de performance

Les électrodes revêtues ont été soumises à des essais de performance afin de les caractériser. Une tension croissante progressive, allant de 0 V à 4,1 V, a été appliquée entre l'anode en acier inoxydable 430 et la cathode (les électrodes revêtues). Grâce à ces tests, nous avons pu expérimentalement déterminer et suivre le courant cellulaire pour chaque électrode.

#### III.1.1. Dépôt en Cobalt

Les tests de performance réalisés avec les électrodes revêtues en cobalt sur acier inoxydable pour les trois épaisseurs visées (Figure IV.14) ont donné des résultats positifs, car la performance augmente dans les trois cas, dans l'ordre croissant. Il est important de noter que le dépôt en cobalt (INOX/Co-30) présente une meilleure performance par rapport aux deux autres. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique, ce qui entraîne une augmentation de la performance. En effet, les observations

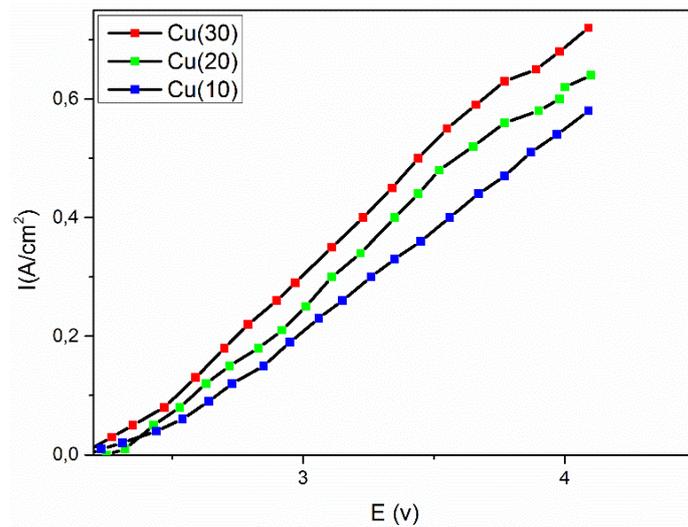
métallographiques de la surface ont révélé une rugosité bien marquée, ce qui confirme l'augmentation de la surface spécifique.



**Figure IV.14 :** Résultats des tests de performance de (INOX/ Co- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1 M) à 25 °C.

### III.1.2. Dépôt en Cuivre

Les tests de performance réalisés avec les électrodes en acier inoxydable revêtues de cuivre pour les trois épaisseurs visées (figure IV.15) donnent des résultats positifs. Le rendement augmente dans les trois cas dans l'ordre croissant avec l'augmentation des épaisseurs. Il est important de noter que la performance du dépôt en cuivre (INOX/ Cu-30) a la meilleure performance par rapport aux autres, on peut expliquer ceci par l'augmentation de la surface spécifique, Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique, en accord avec les observations microstructurales, ce qui conduit à une meilleure efficacité de la performance.

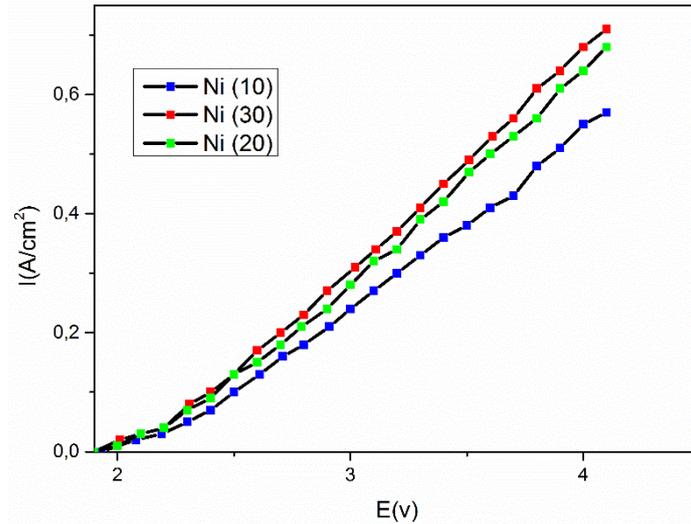


**Figure IV.15:** Résultats des tests de performance de (INOX/ Cu- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

### III.1.3. Dépôt en Nickel

Les tests de performance réalisés avec des électrodes revêtues de nickel sur de l'acier inoxydable pour les trois épaisseurs visées (Figure IV.16) ont donné des résultats positifs. L'efficacité augmente dans les trois cas, suivant l'ordre croissant des épaisseurs. Il est important de noter que le dépôt en nickel (INOX/Ni-30) présente la meilleure efficacité par rapport aux deux autres épaisseurs.

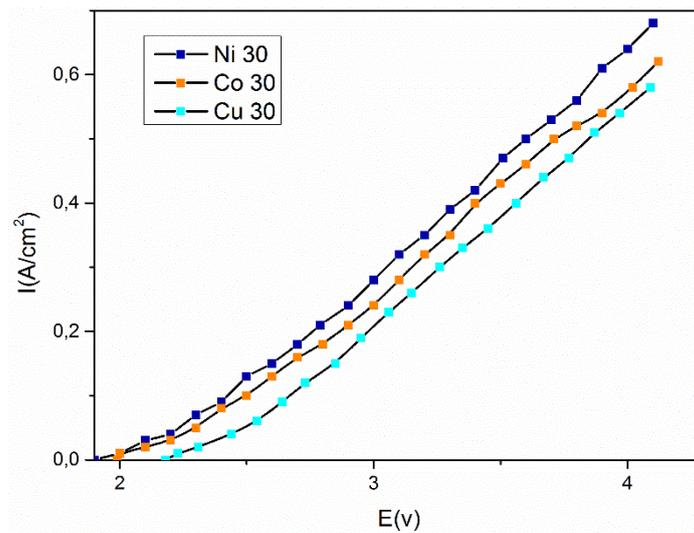
De plus, il existe une distinction claire entre les trois courbes de performance, potentiellement liée aux observations microstructurales. En particulier, l'examen de la surface du dépôt INOX/Ni-30 révèle une couche lisse sans aucun pore, contrairement aux deux autres dépôts (10  $\mu m$  et 20  $\mu m$ ). La plus grande surface spécifique dans le cas de l'électrode INOX/Ni-30 est susceptible de se traduire par une efficacité plus élevée.



**Figure IV.16 :** Résultats des tests de performance de (INOX/ Ni- 10, 20 et 30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

### III.1.4. Comparaison des performances des trois types d'électrodes revêtues

Nous avons reporté sur (la figure IV.17) l'évolution des performances des électrodes en aciers inoxydables revêtues de Co, Cu et Ni qui présentent une efficacité meilleure à savoir celles qui correspondent à l'épaisseur visée de 30 $\mu$ m. On constate que l'électrode qui présente une efficacité meilleure est celle en nickel. Les deux autres électrodes revêtues (en Cu et Co) présentent des rendements quasi-similaires. Ce résultat peut être corrélé aux observations microstructurales qui sont assez similaires du point de vue aspect (rugosité) dans le cas des dépôts en Cu et Co contrairement à celle en Ni.



**Figure IV.17 :** Résultats des tests de performance de (INOX/ Ni, Cu et Co-30) réalisés dans une solution de KOH (1M) à 25 °C.

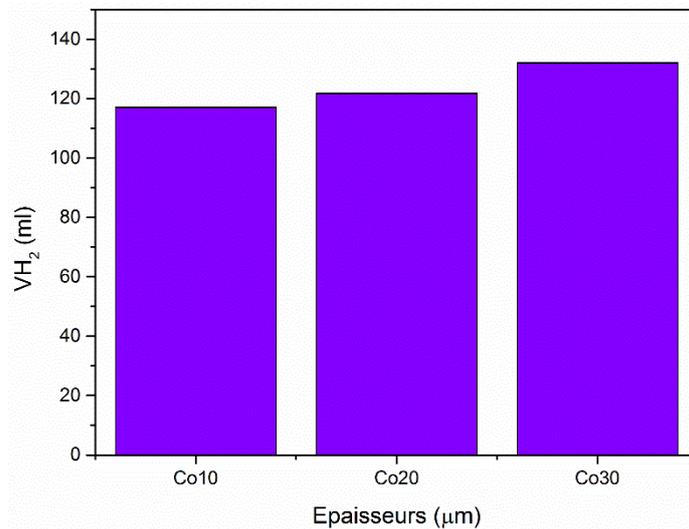
### III.2. Tests de production d'hydrogène

Pour les tests de production d'hydrogène, un potentiel de 3,4 V a été imposé entre l'anode en acier inoxydable 430 et la cathode (électrodes revêtues) pendant 30 min. Tous les tests ont été réalisés dans un électrolyte contenant une solution de KOH 1M à une température de 298 K.

Grâce à ces tests, le taux de production de l'hydrogène a été déterminé et suivi expérimentalement pour chaque type d'électrode.

#### III.2.1 Dépôt en Cobalt

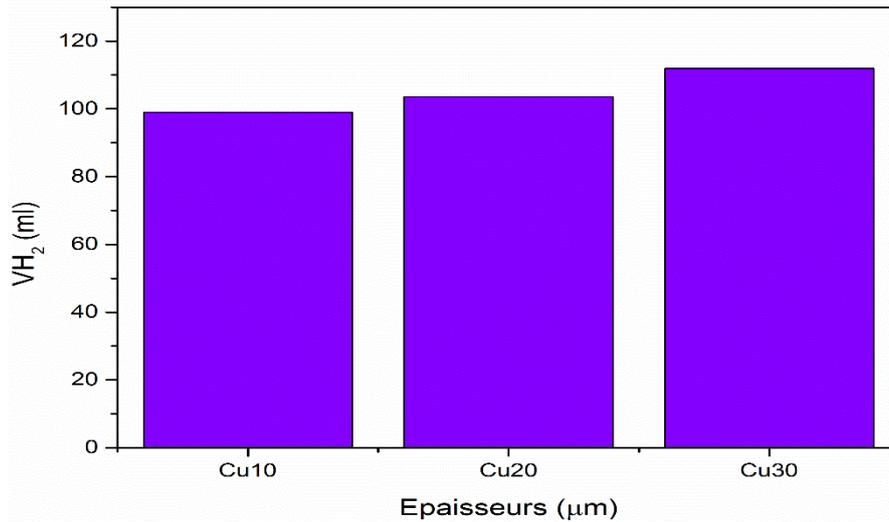
Pour les électrodes revêtues en cobalt, le meilleur rendement en volume d'hydrogène est produit pour l'épaisseur visée de 30 $\mu$ m. Le volume d'hydrogène produit dans ce cas est de 131 ml (figure IV.18).



**Figure IV.18 :** Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en cobalt (en solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

#### III.2.2. Dépôt en cuivre

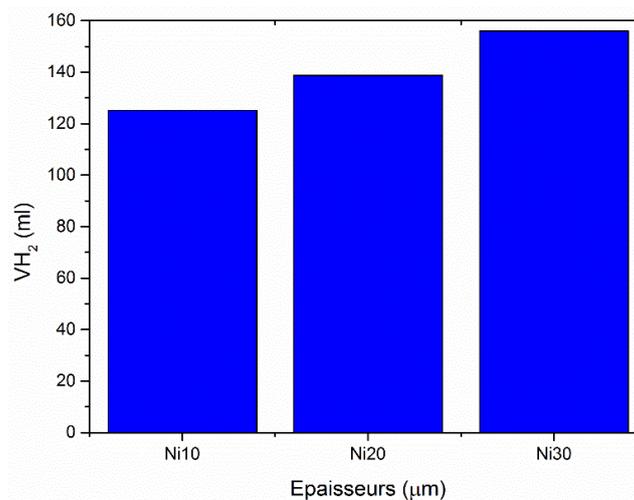
Pour les électrodes revêtues de cuivre, le rendement en volume d'hydrogène le plus élevé est obtenu pour l'épaisseur cible de 30 $\mu$ m. Dans ce cas, le volume d'hydrogène produit est de 110 ml (Figure IV.19).



**Figure IV.19 :** Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en cuivre (solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

### III.2.3. Dépôt en nickel

L'épaisseur idéale de 30  $\mu\text{m}$  des électrodes revêtues de nickel génère le rendement volumétrique le plus élevé en termes de production d'hydrogène. Cela se traduit par un volume de 158 ml d'hydrogène produit, comme indiqué dans la figure IV.20. Ces résultats confirment les performances supérieures observées lors des tests de performance, où le dépôt de nickel a présenté les meilleures performances, entraînant ainsi la production du plus grand volume d'hydrogène.

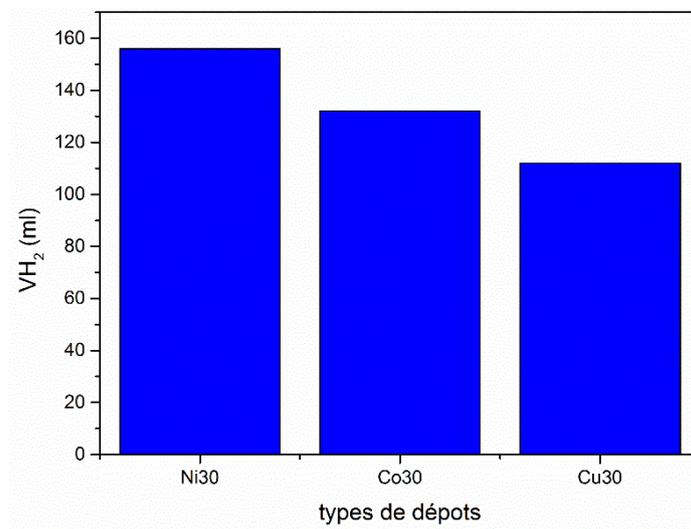


**Figure IV.20 :** Production de l'hydrogène dans le cas des électrodes en aciers inoxydables revêtues en nickel, (solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

### III.2.4. Comparaison de la Production en hydrogène des trois types d'électrodes revêtues

Nous avons reporté sur la figure IV.21 l'évolution de la production en hydrogène des électrodes en aciers inoxydables revêtues de Co, Cu et Ni pour l'épaisseur visée de 30 $\mu$ m. En comparant la production en hydrogène des trois types d'électrodes on confirme les résultats des tests de performance pour lesquels le dépôt en nickel était le plus performant, et par conséquent celui présentant par rapport aux deux autres électrodes en Co et Cu, le plus grand volume d'hydrogène produit.

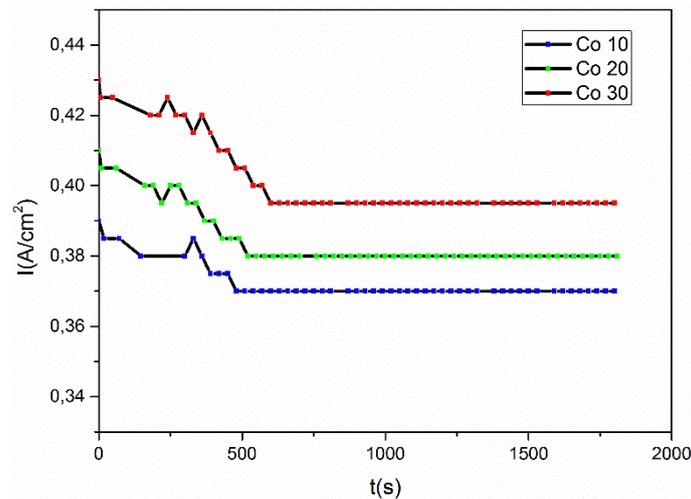
L'évolution de la production d'hydrogène des électrodes en acier inoxydable revêtues de cobalt (Co), cuivre (Cu) et nickel (Ni) de l'épaisseur cible de 30  $\mu$ m est représentée dans la figure IV.21. L'électrode revêtue de nickel produit un volume d'hydrogène plus important que les deux autres électrodes en cobalt et en cuivre. Cela confirme les résultats des tests de performance pour lesquels le dépôt en nickel était le plus performant, et par conséquent celui présentant par rapport aux deux autres électrodes en Co et Cu.



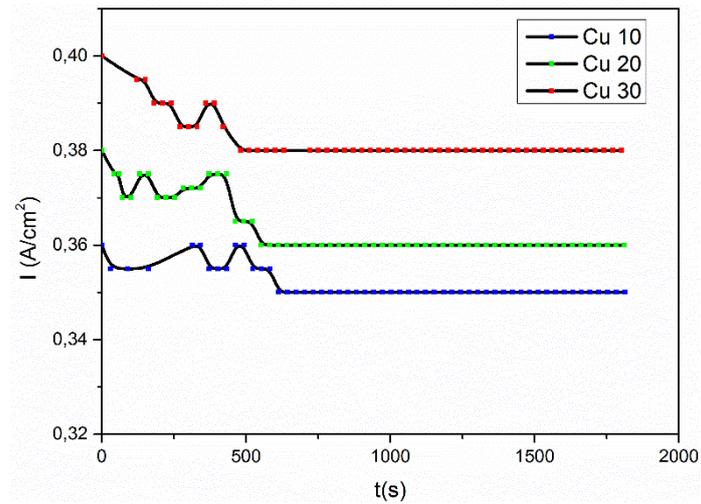
**Figure IV.21:** Production de l'hydrogène dans le cas des trois types d'électrodes en aciers inoxydables revêtues en Cu, Co et Ni-30, (solution de KOH 1M à 25 °C sous une tension de 3,4 V pendant une durée de 30 min).

### III.3. Tests de stabilité

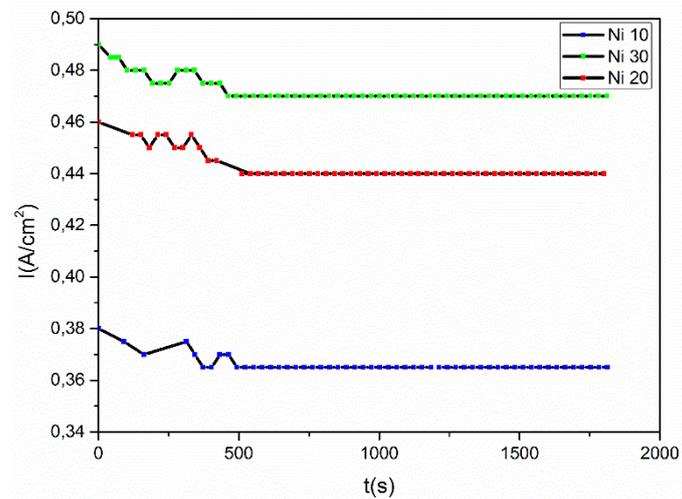
Des tests de stabilité ont été effectués sur la même cellule pour évaluer le comportement des cathodes revêtues lors d'expériences de longue durée pour la réaction de HER. Les résultats, présentés dans les figures IV.22, IV.23 et IV.24, ont démontré une stabilité significative sous des densités de courant élevées. Par exemple, en appliquant une tension constante de 3,4 V pendant 1800 secondes (soit 30 minutes), les électrodes revêtues ont maintenu des densités de courant stables avec de légères oscillations initiales, comme le montre la figure IV.22. Ces oscillations dans le courant électrique à travers l'électrolyte, observées pour les trois revêtements, peuvent être attribuées à la perte inévitable de matière de la cathode lors de la libération des bulles de gaz qui étaient fortement adhérentes [13]. Ce phénomène est plus marqué dans le cas du revêtement en nickel, notamment au cours des dix premières minutes. Cependant, une fois cette période dépassée, les catalyseurs ont maintenu des densités de courant stables. Cette stabilité peut être attribuée à une libération plus facile des produits gazeux lors de la mise en service des cathodes [13].



**Figure IV.22 :** Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Co10, Co-20 et Co-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.



**Figure IV.23:** Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Cu10, Cu-20 et Cu-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.



**Figure IV.24 :** Tests de stabilité pour les trois revêtements électrolytique (Ni-10, Ni--20 et Ni-30) avec un potentiel appliqué de 3,4V pendant 1800 S.

# **CONCLUSION**

## **GENERALE**

## Conclusion générale

L'objectif principal de notre étude est de développer et réduire le coût des matériaux utilisés dans les couches actives des cathodes utilisées dans la production d'hydrogène par électrolyse alcaline. Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé une étude expérimentale a été réalisée visant à examiner les matériaux utilisés dans les couches actives où se produisent les réactions électrochimiques.

Dans cette étude, en effectuant des dépôts métalliques en utilisant trois types de cathodes synthétisées : Ni/inox, Co/inox et Cu/inox. Les épaisseurs cibles des dépôts étaient de 10, 20 et 30  $\mu\text{m}$  respectivement.

Par la suite, nous avons procédé à la caractérisation métallurgique des couches déposées afin d'analyser leur structure, leur composition et leurs propriétés physiques. En parallèle, nous avons étudié la performance de ces cathodes dans la production d'hydrogène.

On peut résumer l'essentiel des résultats obtenus comme suit :

- L'étude de la microstructure du métal de base par microscopie et microdureté nous a révélé un substrat monophasé ferritique de dureté avoisinant les 185 HV.
- La morphologie en surface présente une porosité plus élevée dans les trois types de dépôt en ce qui confirme une bonne rugosité.
- Les résultats issus de l'étude des performances des électrodes en acier inoxydable revêtues montre que le meilleur rendement déduit du comportement des trois dépôts est celui d'électrode en Nickel présentant l'épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ .
- Les résultats issus des tests de production d'hydrogène des trois dépôts révèlent que le meilleur rendement en volume d'hydrogène est celui produit par d'électrode en Nickel ayant l'épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ , ce qui confirme les résultats des tests de performances.
- Les résultats issus des tests de stabilité montrent que les dépôts fournissent des densités de courant stables.

Ces résultats sont en corrélation parfaite avec les surfaces spécifiques mises en évidence par les observations métallographiques.

Par ailleurs, afin de compléter nos résultats, l'étude de la corrélation de l'effet du bullage, qui constitue un écran à l'électrolyse, en proposant d'autres formes géométriques de la cathode, est une voie intéressante à explorer.

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIE**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIE**

- [1] T.Veziroglu, F. Barbir (1992) Hydrogen-the wonder fuel. *Int J hydrogen energy* 17: 391–404
- [2] F.Palhares, R.Damasceno (2018) Hydrogen production by a low-cost electrolyzer developed through the combination of alkaline water electrolysis and solar energy use. *Int J hydrogen energy* 43: 4265–75
- [3] J.Kotowicz, M.Jurczyk (2016) Analysis of hydrogen production in alkaline electrolyzers. *J power technol* 96: 149–56
- [4] J.Ivy (2004) Summary of electrolytic hydrogen production: milestone completion report Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
- [5] F.Suleman, I.Dincer (2015) Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. *Int J hydrogen energy* 40: 6976–87.
- [6] M.Balat (2009) Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int J hydrogen energy* 34: 3589–3603.
- [7] G.Cipriani, F.Genduso (2014) Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int J hydrogen energy*: 1–13.
- [8] C.Lupi, M.Pasquali (2009) Nickel – cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *Int J hydrogen energy* 34: 2 1 0 1 – 6.
- [9] R.Saxena, D.Seal (2008) Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and sustainable energy reviews* 12: 1909-1927
- [10] CEA (Commissariat à l'énergie Atomique), *Le soleil – de l'étoile à l'énergie domestique*, ISSN 1637-5408, 2004
- [11] K.T.Møller, T.R.Jensen, E.Akiba & H.W.Li (2017). Hydrogen-A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International* 27(1): 34-40.
- [12] M.A.Rosen, S.Koohi-Fayegh (2016). The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment* 1(1): 10-29.
- [13] A.Amrouche (2021) Performances des électrodes revêtues et supportées par l'acier inoxydable dans la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, Thèse doctorat, Université USTHB.
- [14] K.Bassim, F.Boudid (2015) Etude d'une installation de production d'hydrogène photovoltaïque par électrolyse de l'eau. Diss. univ-bouira.

- [15] M.Oualid (2009) Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables, mémoire de magister, université de Tlemcen, p.16
- [16] J.Rodriguez (2014) Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, thèse de doctorat, université de Grenoble, p.50
- [17] M.H.McCay, S.Shafiee (2020). Hydrogen: An energy carrier. In *Future Energy* (pp. 475-493). Elsevier.
- [18] M.Banou (2018) Etude du procédé de production d'hydrogène par vaporeformage et par vaporéformage autotherme du bio-méthanol. Thèse de doctorat.
- [19] N.Meng (2007) A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. hydrogen energy* 32: 3238–3247.
- [20] J.Rostrup, J.Sehested (2002) Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv. Catal* 47: 65-139.
- [21] B.Sorensen (2005) Hydrogen and fuel cells. Emerging technologies and applications Elsevier – academic press, ISBN: 0-12-655281-9.
- [22] M.Sahli (2010) Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible, mémoire de magister, université de Constantine p14.
- [23] G.Naterer, J.Cotton (2008) Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermochemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada. *Int. J. hydrogen energy* 33: 6849–6857
- [24] R.Caroline (2013) Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, thèse de doctorat, université Paris Sud - Paris XI p.15
- [25] J. Turner, G. Sverdrup, et al (2008). Renewable hydrogen production. *International journal of energy research* 32(5): 379-407.
- [26] Y.Guo, G.Li, J.Zhou, & Y.Liu (2019, December). Comparison between hydrogen production by alkaline water electrolysis and hydrogen production by PEM electrolysis. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 371, No. 4, p. 042022). IOP Publishing.

- [27] M.D.Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, & M.Danish (2015). Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*.
- [28] A.Ursua, L.M.Gandia, & P.Sanchis (2011). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426.
- [29] Y.Naimi, A. Antar (2018). Hydrogen Generation by Water Electrolysis. *Advances In Hydrogen Generation Technologies*: 1.
- [30] W.Kreuter, and H. Hofmann (1998). Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *International journal of hydrogen energy* 23(8): 661-666.
- [31] I.Izouine (2020). Caractérisations des électrodes revêtus et supportées par l'acier inoxydable, destinés à la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, Diplôme PFE, université USTHB.
- [32] R.Slimani (2016) Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,
- [33] N.Maguy (2014) Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'une électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt, thèse de doctorat, Université de Grenoble,
- [34] J.Amblard (1976) Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux, techniques de l'ingénieur, D906
- [35] F.Bouzit (2018) synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni nanostructures, Thèse de doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, p29
- [36] B.Conway, J.Bockris (1961) On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition. *Electrochemical Acta* 3: 340-366
- [37] I.Rezgui (2010) Résistance à la corrosion des dépôts composites nickel-alumine en présence d'additifs, mémoire de magister, université Hadj Lakhdar de Batna.

- [38] L.Oniciu, L.Muresan (1991) Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *J. Appl. Electrochem* 21: 565-574
- [39] W.Herzallah (2006) Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques, mémoire de magister, université Mohamed Khider de Biskra
- [40] Siwek, K. I., Eugénio, S., Santos, D. M. F., Silva, M. T., & Montemor, M. F. (2019). 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1701-1709.