

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

En Physique

Spécialité : **Sciences des matériaux**

Option : **Semi-conducteurs**

THEME

**Etude d'électro catalyseurs en carbone semi-graphitisé pour la
décomposition électrochimique de l'eau.**

Par :

Souad KENDOULI

Soutenu le : 02/11/2020

Devant le jury :

Président : D. HAMANA Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1

Rapporteur : S. ACHOUR Prof. Ecole nationale polytechnique de Constantine

Examineurs : S. BOUDJAADAR Prof. Université Frères Mentouri- Constantine 1

L. CHETIBI MCA. Ecole nationale polytechnique de Constantine

S. CHAGUETMI MCA. Université 20 août 1955-Skikda

Remerciements

Le présent travail a été réalisé en cotutelle entre l'université des Frères Mentouri à l'Unité de Recherche Sciences des Matériaux et Applications et l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine (ENPC).

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout Puissant, Clément et Miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenue tout au long de ce travail de recherche scientifique.

Je voudrais tout d'abord remercier Prof Slimane Achour d'avoir accepté si gentiment d'être mon directeur de thèse, sans qui cette thèse n'aurait vu le jour. Merci pour ton écoute, tes conseils, ton soutien et ton investissement. Je le remercie de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Djamel Hamana, pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury de thèse au point d'en être le président.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Smail Boudjaadar Professeur à l'Université de Constantine 1, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger. Je remercie Dr Loubna Chetibi, enseignante au ENPC et Dr Samiha chaguetmi, enseignante à l'Université 20 août 1955-Skikda pour avoir tous deux accepté d'être examinatrices de ce manuscrit.

Les nombreux résultats obtenus sont bien évidemment le fruit de nombreuses rencontres et de nombreuses interactions, à travers de collaborations extérieures. Un spécial merci va à : Dr Lazhar Foughali, de nous avoir permis d'effectuer des analyses BET, Dr Nadjah Sobti pour les mesures électrochimiques et Dr Régis Ravelle-Chapuis pour les analyses MET.

J'offre mes plus sincères remerciements à ma consœur Sobti Nadjah pour sa soutienne constant et sa appuie tout au long de cette recherche.

Aussi, je n'oublie pas de remercier mon marie et compagnon de vie sur son soutien à accomplir ce modeste travail.

Je suis également reconnaissante à mes nombreux amis. Je ne saurais les citer tous, non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront.

Enfin j'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de pré ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Table des matières

Introduction générale	01
<u>Chapitre I</u>	
I. Etude bibliographique	04
Partie A	
I.A.1 Historique de l'hydrogène	04
I.A.2 Production d'hydrogène	04
a) <i>Moyens actuels (La voie pétrochimique)</i>	04
* Le vaporeformage d'hydrocarbures.....	04
* Le reformage par oxydation partielle.....	05
b) Filières en recherche et développement.....	06
* l'électrolyse à haute température.....	06
* les cycles thermochimiques.....	06
* la photosynthèse.....	07
* la gazéification de la biomasse.....	07
I.A.3 Production de l'hydrogène à partir d'eau (La voie électrochimique)	07
I.A.3.1 Procédés photo-électrochimiques	07
I.A.3.2 Electrolyse de l'eau.....	07
I.A.3.2.1 Principe général.....	07
I.A.3.2.2 Tension de cellule.....	08
I.A.3.2.3 Analogie d'un circuit électrique d'une cellule d'électrolyse.....	09
a) Résistance électrique.....	09
b) Résistance de transport relative.....	09
c) Résistances des réactions électrochimiques.....	10
I.A.3.2.4 Les différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.....	10
a) Electrolyse alcaline.....	10
b) Electrolyse à haute température.....	11
c) Electrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons.....	12
I.A.3.2.5 Influence de la température sur l'électrolyse	12
I.A.3.2.6 Coût de production de l'hydrogène par électrolyse.....	12
I.A.3.2.7 Procédés de purification de l'hydrogène en sortie d'électrolyseur.....	13
I.A.4 Notions électrochimiques générales	13

Table des Matières

I.A.4.1 Introduction	13
I.A.4.2 Réactions électrochimiques	14
I.A.4.2.1 Électrodes.....	14
✓ Électrodes inattaquables.....	14
✓ Électrode attaquable.....	14
I.A.4.2.2 Cellules électrochimiques	14
I.A.4.2.3 Mécanisme des réactions électrochimiques.....	16
1) Transfert de masse.....	16
2) Réactions chimiques.....	16
3) Réactions de surface.....	16
4) Transfert de charge.....	16
I.A.5 Réactions mises en jeu et lois cinétiques.....	17
I.A.5.1 Les électrodes.....	17
a) A la cathode: Réaction de dégagement d'hydrogène (<i>en Anglais HER</i>).....	18
• <i>Mécanisme de la RDH</i>	19
b) A l'anode: Réaction de dégagement d'oxygène RDO (<i>en Anglais OER</i>).....	21
• <i>Mécanisme de la RDO</i>	21
I.A.6 Stockage de l'hydrogène.....	23
I.A.6.1 Stockage en phase gazeuse à haute pression	23
I.A.6.2 Stockage en phase liquide	23
I.A.6.3 Stockage solide sous forme d'hydrures.....	24
I.A.7 Les différentes utilisations actuelles d'hydrogène.....	24
Partie B	
I.B.1 Théorie-Propriétés du graphite.....	25
I.B.1.1 Les propriétés du graphène.....	25
I.B.1.2 Graphite.....	26
I.B.2 Différents types de catalyseurs à base de graphite et de carbone pour RDH et RDO.....	29
I.B.2.1 Electrocatalyseurs cathodiques pour l'électrolyse de l'eau.....	29
I.B.2.2 Électrocatalyseurs bifonctionnels.....	34
I.B.2.3 Électrocatalyseurs pour RDO.....	36
I.B.3 Objectifs de la thèse.....	37

Chapitre II

II. Partie expérimentale	38
II.1 Méthodes et conditions expérimentales	38
II.1.1 Matériaux en carbone.....	38
II.1.2 Synthèse des nanoparticules par chimie verte.....	38
II.1.2.1 Feuille d'olivier	38
II.1.2.2 Pourquoi les feuilles d'olivier ?	39
II.1.2.3 Procédure de synthèse des nanoparticules (NPs) d'hématite par chimie verte.....	40
*Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier.....	40
*Préparation des NPs d'oxyde de fer.....	40
II.1.3 Dépôt de nanoparticules d'hématite sur les tiges de carbone.....	40
II.1.4 Traitements thermiques	40
II.2 Techniques de caractérisation	41
II.2.1 Techniques de caractérisation physico-chimique.....	41
II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	41
II.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42
II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET).....	43
II.2.1.4 Mesure de la surface spécifique et la porosimétrie.....	44
II.2.1.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG)	47
II.2.1.6 La technique GD-OES (Glow Discharge- Optical Emission Spectrometry) ou SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente).....	47
II.2.1.7 Spectroscopie Raman	48
• <i>Spectroscopie de diffusion Raman dans les carbones sp^2</i>	48
a) <i>Bandes intrinsèques et bandes de défauts</i>	48
b) <i>Estimation du désordre structural des carbones au moyen des rapports d'intensités des bandes D, D' et G</i>	50
II.2.2 Techniques d'analyse électrochimique	51
II.2.2.1 Montage électrochimique expérimentale.....	51
II.2.2.1.1 Appareillage.....	51
II.2.2.1.2 Cellule électrochimique.....	51
• Contre-électrode.....	52
• Électrode de référence.....	52
• Électrode de travail.....	53
-Position des électrodes.....	53

-Préparation des électrodes de travail.....	54
• Electrolyte	54
II.2.2.2 Techniques de mesure.....	54
a. La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV).....	55
b. Chronoampérométrie(CA).....	55
c. Voltammétrie cyclique (VC).....	55
d. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	56
<u>Chapitre III</u>	
III. Résultats expérimentaux et discussions	58
III.1 Caractérisation des échantillons de graphite	58
III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
III.1.2 Spectroscopie Raman.....	60
III.1.3 Diffraction des rayons X.....	61
III.1.4 Spectroscopie dispersive d'énergie(EDS).....	63
III.1.5 La microscopie électronique en transmission.....	64
III.1.6 Adsorption d'azote gazeux et analyse thermogravimétrique.....	66
III.1.7 Caractérisations électrochimiques.....	69
III.1.7.1 Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) des matériaux de graphite.....	69
III.1.7.1.1 Comparaison des catalyseurs CND, PSG et NG	69
a) <i>Courbes de polarisation cathodique en milieu 1M NaOH</i>	69
b) <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	70
III.1.7.1.2 Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) du CND.....	71
a) <i>Effet de recuit</i>	71
b) <i>Effet de la vitesse de balayage</i>	72
c) <i>Effet de pH</i>	73
* <i>Courbes de polarisation cathodique et voltammétrie cyclique (VC)</i>	73
* <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	74
* <i>Etude par chronoampérométrie</i>	75
III.1.7.2 Réaction de dégagement d'oxygène (RDO) des matériaux de graphite.....	78
III.2 Caractérisation des échantillons décorés par Fe₂O₃	80
III.2.1 Mécanisme de Formation des nanoparticules de Fe ₂ O ₃	80
III.2.2 Spectroscopie Raman.....	82
III.2.3 Images de microscopie électronique en transmission (MET)	82
III.2.4 Images MEB	83

Table des Matières

III.2.5 Etude électrochimique.....	84
Conclusion.....	87
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	88

Table des Figures

Figure I.1: Circuit électrique équivalent des résistances dans un système d'électrolyse de l'eau [19].....	10
Figure I.2: Schéma des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [19].....	11
Figure I.3: Un exemple d'une cellule électrochimique à un compartiment et trois électrodes.....	14
Figure I.4: Cellules électrochimiques à deux compartiments et trois électrodes [26,27 et 28].....	15
Figure I.5: Schéma d'une réaction électrochimique [29].....	17
Figure I.6: (a) Structure cristalline du graphène. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120 °. Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins [41] et (b) Les liaisons σ et π sur un plan de graphène [42].....	26
Figure I.7: Maille élémentaire du graphite hexagonal. Ensemble de mailles élémentaires jointives [43].....	27
Figure I.8: Maille élémentaire du graphite rhomboédrique. Ensemble de mailles élémentaires jointives [43].....	27
Figure I.9: Courbes de polarisation pour Pt/C sur CC (courbe 1), CoP NAs/CC (courbe 2), Co(CO ₃) _{0,5} (OH). 0,11 H ₂ O NAs / CC (courbe 3) et CC vierge (courbe 4) avec une vitesse de balayage de 5 mV. s ⁻¹ pour la RDH [58].....	30
Figure I.10: Caractérisations du nano-FeS ₂ - OGR :(a) une image MET de nanoparticules de FeS ₂ sur des nanofeuilles OGR et (b) Image MET agrandie [59].....	30
Figure I.11: Courbes de polarisation pour la RDH du nano-FeS ₂ -OGR par rapport au micro-FeS ₂ -OGR à 2 mV. s ⁻¹ dans 0,5M H ₂ SO ₄ [59].....	31
Figure I.12: Test d'activité électrochimique d'évolution de l'hydrogène. (a) La comparaison de l'activité RDH du fil Pt et du Ni-Gr actif et (b) Photographie de l'évolution de l'hydrogène (bulles) lors des tests RDH par LSV (Linear sweep voltametry) [60].....	31
Figure I.13: (a) Courbes de polarisation RDH pour quatre électrocatalyseurs sans métal comparées à 20% Pt / C (électrolyte: 0,5M H ₂ SO ₄ , vitesse de balayage: 5 mV. s ⁻¹). La courbe se référant à C ₃ N ₄ @ NG a été enregistrée pour l'échantillon à 33 % en poids de g-C ₃ N ₄ dans l'hybride et (b) Spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'hybride C ₃ N ₄ @ NG et le mélange C ₃ N ₄ / NG dans H ₂ SO ₄ ; les données ont été collectées pour des électrodes sous une surtension de 200 mV [61].....	32
Figure I.14: Oxyde de graphène (OG) appliqué dans les cellules électrochimiques pour les réactions de dissociation de l'eau. (a) Image MET représentative du MoS ₂ /graphène et (b) Courbes de polarisation du 3D MoS ₂ /graphène à différentes charges de MoS ₂ [62].....	33

Figure I.15: (a) Spectres Raman de différents GO et (b) Courbes de voltammogramme à balayage linéaire (LSV) dans 0,5M H₂SO₄ pour différents électrocatalyseurs MoS_x / OG [63].	34
Figure I.16: (A, B) Images MEB de ONPPGC / OCC [64].	34
Figure I.17: Courbes LSV pour ONPPGC / OCC, CC et Pt / C avec une vitesse de balayage de 2 mV . s⁻¹ dans 1M KOH pour (a) la RDO et (b) la RDH [64].	35
Figure I.18: Courbes de polarisation de différents échantillons pour : (a) la RDO et (b) la RDH [66].	36
Figure I.19: Courbes de polarisation pour RDO sur un tissu en carbone CC (i), α-Fe₂O₃ nanotiges+CC(ii) et réseau de nanotiges α-Fe₂O₃/CC (iii)[68].	37
Figure II.1: Image des feuilles d'oliviers [69].	39
Figure II.2: Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [70].	39
Figure II.3: Image photographique de (a) : l'extrait de feuilles d'olivier et (b) : NPs d'oxyde de fer.	40
Figure II.4: Photographie du diffractomètre utilisé.	42
Figure II.5: Photographie du Microscope Electronique à Balayage.	43
Figure II.6: Photographie du Microscope Electronique en Transmission.	44
Figure II.7: Photographie de l'Analyseur de surface Micromeritics Tristar II 3020.	45
Figure II.8: Les 6 types d'isothermes d'adsorption [73].	46
Figure II.9: Photographie de l'Analyseurs thermogravimétriques (ATG).	47
Figure II.10: Photographie du spectromètre Raman.	48
Figure II.11: Spectres Raman de: a) HOPG et b) Graphite avec défauts [75].	50
Figure II.12: Photographie du potentiostat utilisé pour les expériences.	51
Figure II.13: Configuration de la cellule à 3 électrodes utilisée pour les expériences.	52
Figure II.14: Schémas des électrodes de références utilisées pour les expériences électrochimiques [77].	53
Figure II.15: Position des électrodes lors les études électrochimiques.	54
Figure II.16: Diagramme de Nyquist [15].	56
Figure II.17: Modèle représentant l'élément de constante de phase (EPC) [15].	57
Figure III.1: Images MEB des matériaux non-recuits et recuits: (a) NG non-recuit, (b) NG recuit, (c) PSG non-recuit, (d) PSG recuit,(e) CND non-recuit et (f) CND recuit.	59
Figure III.2: (a) Zone agrandie de CND montrant la morphologie des particules sphériques et (b) Zone agrandie de CND montrant la morphologie graphitique sous la forme de feuilles.	59
Figure III.3: Spectres Raman des matériaux carbonés: (a) avant recuits et (b) après recuits 1 h à 400 °C.	60
Figure III.4: Spectres DRX des matériaux carbonés avant et après recuits (1 h à 400 °C).	62

Figure III.5: Analyse par EDS du CND recuit sur: (a) une région de feuilles de graphite agglomérées et (b) une grande surface de CND.....	64
Figure III.6: MET du CND non-recuit: (a) image MET montrant des sphères de carbone et des feuilles de graphite et (b) diagramme de diffraction des électrons correspondant.....	64
Figure III.7: (a et b) Micrographies MET du CND recuit 1h à 400 °C montrant des sphères de carbone creuses, (c) Espacement interplanaire de la coque de la sphère de carbone creuse et (d) Espacement interplanaire des feuilles de graphite.....	65
Figure III.8: (a)Micrographie HAADF-MET montrant une sphère creuse de carbone dans le matériau CND et (b) La cartographie EDS correspondante du carbone.....	66
Figure III.9: Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ : (a) matériaux non-recuits, (b) matériaux recuits (Ads: adsorption, Des: désorption), (c) Diagrammes de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) de distribution de la taille des pores du CND non-recuit et recuit et (d) Isotherme thermogravimétrique des échantillons de graphite.....	68
Figure III.10: Courbes LSV enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV. s ⁻¹ dans 1M NaOH pour les catalyseurs au carbone: (a) avant le recuit, (b) après le recuit (1h à 400°C).....	70
Figure III.11: Diagrammes comparatives de Nyquist de CND, PSG et NG en solution alcaline (1M NaOH).....	71
Figure III.12: Courbes LSV utilisant des cathodes CND recuites à différentes températures pendant 1h et enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV. s ⁻¹ dans 1M NaOH.....	72
Figure III.13: LSV à différentes vitesses de balayage du catalyseur CND recuit.....	72
Figure III.14: (a) Courbes LSV pour la cathode CND dans différents électrolytes, enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV. s ⁻¹ , (b) Voltammogrammes cycliques pour la cathode CND, enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV. s ⁻¹ dans différents électrolytes et (c) Un schéma d'une éventuelle adsorption d'hydronium et d'eau sur un catalyseur au carbone dans des solutions acides et alcalines.....	74
Figure III.15: Diagrammes de Nyquist du CND recuit dans différents électrolytes.....	75
Figure III.16: Densité de courant en fonction du temps du CND recuit à 400 °C dans divers électrolytes pour la réaction cathodique.....	76
Figure III.17: (a) Chronoampérogrammes du CND à -0,7 V vs. ERH dans 1M NaOH (l'encart supérieur est une photo du CND après le processus d'électrolyse de l'eau montrant la partie non immergée (partie noire A) et la partie immergée (B) où le fer est clairement visible sous forme de couleur métallique grise. L'encart inférieur est une photo de la contre-électrode en fer montrant la partie non immergée (partie claire) et immergée (partie brune) et (b) Les profils GDOES.....	77
Figure III.18: (a) Courbes LSV enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV. s ⁻¹ dans 1M NaOH pour les catalyseurs aux carbones après recuit pour la RDO, (b) Courbes LSV d'électrolyse de l'eau utilisant le CND recuit à différentes températures pendant 1h pour la RDO et (c) Densité de courant en fonction du temps du CND recuit à 400 °C dans divers	

électrolytes pour la réaction anodique (la photo insérée montre l'aspect des électrolytes après les tests de stabilité anodique: (1) dans 1M H ₂ SO ₄ et (2) dans 1M NaOH).....	79
Figure III.19: Structure de l'hydroxytyrosol et de l'oleuropéine [110].....	81
Figure III.20: Mécanisme hypothétique de la formation d'oxyde de fer en utilisant l'extrait de feuilles d'olivier.....	81
Figure III.21: Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 à 70 °C pendant 2h avant et après traitement thermique à 400 °C pendant 1h.....	82
Figure III.22: Images MET des nanoparticules α-Fe ₂ O ₃ (points quantiques).....	83
Figure III.23: Images MEB des nanoparticules Fe ₂ O ₃ déposées sur le CND et traitées pendant 1h à 400 °C.....	83
Figure III.24: (a) Courbes de polarisation (I-V) pour CND et Fe ₂ O ₃ /CND, (b) Photographie visualisant l'évolution de H ₂ au niveau de l'électrode Pt, (c) Les courbes de courant-potential (I-V) pour Fe ₂ O ₃ / CND avec différents numéros d'immersion et (d) Diagramme de Nyquist pour l'échantillon Fe ₂ O ₃ /CND mesuré dans 1M NaOH à 25°C.....	85

Table des Tableaux

Tableau I.1: Anisotropie de certaines propriétés physiques du graphite [48].....	28
Tableau III.1: Valeurs I_D/I_G des matériaux carbonés avant et après recuit (à 400 °C pendant 1h).....	61
Tableau III.2: Analyse élémentaire (EDS) des matériaux non- recuits et recuits (1h à 400 °C).....	63
Tableau III.3: Surfaces spécifiques des échantillons CND, PSG et NG avant et après recuits.	69
Tableau III.4: Paramètres cinétiques du CND obtenus par SIE dans différents électrolytes.....	75
Tableau III.5: Performances des matériaux en graphite utilisés dans ce travail par rapport aux matériaux à base de carbone pour les réactions de décomposition électrochimique de l'eau.....	86

Liste des abréviations

NG: Graphite de qualité nucléaire

CND: Conradty Carbon Noris D

PSG: Panasonic

E_{rev}: Tension réversible

E_{th}: Tension thermoneutre

η_c: Surtension cathodique

η_a: Surtension anodique

η: Surtension

R₀: Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte

I: Intensité de cellules

RDH : Réaction de dégagement d'hydrogène (**HER:** Hydrogen evolution reaction)

RDO: Réaction de dégagement d'oxygène (**OER:** Oxygen evolution reaction)

ET: Electrode de travail

CE: Contre-électrode

ER: Electrode de référence

2D: Bidimensionnelle

OG: Oxyde de graphite

OGR: Oxyde de graphite réduit

NTC : Nanotubes de carbone

g-C₃N₄ : Nitrure de carbone graphitique

NPs : Nanoparticules

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

HAADF: Imagerie de champ sombre annulaire à grand angle (High angle annular dark field imaging)

ATG: Analyse thermo gravimétrique

BET: Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Barrett-Joyner-Halenda

EDS: Spectroscopie à dispersion d'énergie

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

GD-OES: Glow Discharge- Optical Emission Spectrometry

SDL: Spectrométrie à Décharge Luminescente

HOPG: Highly oriented pyrolytic graphite

ZB : Zone de Brillouin

ESH: Electrode standard à hydrogène

ERH: Electrode réversible à hydrogène

ECS: Electrode au calomel saturé au chlorure de potassium

LSV: Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel (linear sweep voltamétrie)

CA: Chronoampérométrie

VC: Voltammétrie cyclique

SIE: Spectroscopie d'impédance électrochimique

OLE1: Extrait aqueux de feuilles d'olivier (*Olea europaea* L)

PEM : Membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane)

EVHT: Electrolyse de la vapeur d'eau à haute température

EPC: l'élément à phase constante

C_{DC}: Capacité de la double couche

R_{TC}: Résistance de transfert de charge

R_s: Résistances série

Z_w: Impédance de Warburg

***Introduction
générale***

Introduction générale

De l'avis de beaucoup d'experts, l'hydrogène est l'une des sources d'énergie les plus importantes du futur. L'hydrogène représente la forme énergétique la moins nocive pour l'environnement. Muni d'un cycle énergétique fermé, il rentre dans divers applications, tels que la production d'électricité, le chauffage des habitats et la fourniture de carburant pour le transport. Les réserves d'énergies fossiles étant très limités, l'hydrogène se présente comme un excellent alternatif dans un premier temps et un substitut par la suite. Il peut jouer un rôle même plus important que les énergies conventionnelles. En effet, il présente l'avantage d'être non polluant et il peut utiliser les mêmes moyens de transport que les énergies conventionnelles. Non seulement il peut subvenir aux besoins énergétiques locales mais il peut aussi être une importante commodité d'exportation [1].

L'hydrogène est en effet une solution alternative très prometteuse tant sur le plan environnemental que du point de vue économique. Toutefois, sa production, son stockage et sa distribution demeurent des enjeux primordiaux à son développement industriel. Les principales méthodes de production actuelle, comme le reformage à la vapeur (vaporeformage) du méthane par exemple, sont polluantes. La recherche de sources alternatives de production est un autre défi auquel l'humanité doit répondre pour garantir un approvisionnement en énergie sûr et durable. L'électrolyse de l'eau est l'une des techniques les plus importantes pour répondre à ces défis, notamment de par son coût économique, la simplicité de sa mise en œuvre et la grande pureté du produit. Cependant, cette technique n'est pas encore au stade de compétitivité avec les procédés de production classiques et il est confronté à plusieurs obstacles, dont le principal est le coût élevé de l'énergie consommée [2].

Minimiser le prix par diminution de la tension aux bornes de l'électrolyseur ($U = E_{\text{rev}} + |\eta_c| + |\eta_a| + IR$, où E_{rev} : tension réversible (V) ; η_c : surtension cathodique (V) ; η_a : surtension anodique (V) ; IR représente la chute ohmique au sein de la cellule) permet de contribuer à la diminution du coût de production. La chute ohmique peut-être contrôlée par l'utilisation d'un bain de bonne conductivité, mais les surtensions sont étroitement liées à la nature des électrodes.

La diminution de la partie ($\eta_a - \eta_c$) de la tension globale aux bornes de l'électrolyseur peut être obtenue par un choix judicieux des matériaux d'électrode dans l'électrolyte envisagé. La rareté et le coût de ces électrodes sont des freins au développement de la filière hydrogène à long terme. Il s'en suit la nécessité de développer de nouveaux matériaux disponibles, moins

chers et ayant une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH) et de l'oxygène (RDO) [3].

Le but de nos études était de produire des électrodes actives pour l'électrolyse de l'eau, plus précisément, des électrodes en carbone pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Les réactions de dégagement d'hydrogène (RDH) et dégagement d'oxygène (RDO) sont étudiées à l'aide d'électrodes de différents matériaux de graphite commerciaux. L'analyse de diverses électrodes a été entreprise pour déterminer quel type de matériau serait le meilleur pour créer l'électrode la plus active. Nos recherches ont porté sur l'optimisation des performances d'électrodes en variant les conditions de traitement de recuit pour augmenter leur activité électrocatalytique. L'électrode la plus active pour la RDH et la RDO est celle qui possède la plus grande surface spécifique avec beaucoup de défauts. Par la suite, les électrodes traitées ont été décorées par des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_2O_3) synthétisées par voie verte afin d'améliorer l'électrolyse de l'eau. Le but était de déterminer les conditions optimales de l'électrode graphite/ Fe_2O_3 qui aurait la meilleure performance électrochimique. Il a été constaté que la densité de courant pour la réaction RDO peut être améliorée grâce à cette décoration.

Cette thèse comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie (partie A) présente les concepts de base sur les différents procédés de production de l'hydrogène en général, en détaillant particulièrement la technique électrochimique et en faisant une bref description des mécanismes des réactions RDH et RDO. La deuxième partie (partie B) présente les différents types de graphite avec un état de l'art sur des catalyseurs en graphite permettant de réduire la surtension et améliorer les performances en densité de courant. Ces catalyseurs sont utilisés dans le cadre de la RDH et la RDO.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et des protocoles de synthèse et de caractérisation qui ont été utilisés au cours de ce travail.

Le dernier chapitre reporte l'ensemble des résultats des caractérisations des différentes électrodes. Dans un premier temps, ce chapitre présente la caractérisation des électrodes par des méthodes physicochimiques, notamment par microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à Balayage (MEB), spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS), diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie (ATG) et méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Dans un second temps, le chapitre est dévoué à l'analyser des résultats obtenus par

Introduction Générale

électro catalyse en termes de surtension, de densité de courant et de stabilité pour les différents matériaux d'électrodes en graphite.

La conclusion générale, récapitule les principaux aspects de ce travail de thèse et présente les perspectives à venir.

Chapitre I:
Etude
bibliographique

I. Etude Bibliographique

Partie A

I.A.1 Historique de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz très explosif, inodore et incolore; c'est le plus léger de tous les éléments chimiques.

Dès le XVI^e siècle, les alchimistes savaient préparer l'hydrogène gazeux ou dihydrogène par l'action de certains métaux sur les acides. C'est en 1766 que le chimiste anglais Henry Cavendish, physicien et chimiste britannique, né en France, fondateur de l'électrostatique, démontra que l'hydrogène était un élément en mesurant sa densité et le volume de gaz dégagé à partir d'une quantité donnée d'acide et de métal (l'hydrogène était obtenu en faisant réagir de l'acide sulfurique sur du fer). Du point de vue historique, la réputation de l'hydrogène au niveau de la sécurité est très mauvaise.

De plus l'hydrogène, bien que très volatil, est très explosif. Pourtant, il fut utilisé comme gaz de ville au début du XX^e siècle. De plus il n'est pas polluant. L'hydrogène ne représente que 0,8 % de la masse de l'écorce terrestre; sur Terre, c'est l'eau qui constitue le composé d'hydrogène le plus abondant. En effet, l'hydrogène libre est rare, c'est un constituant des gaz rejetés par les volcans [4].

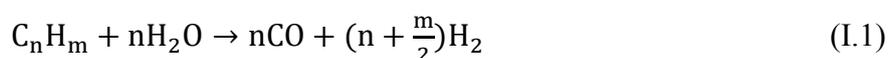
I.A.2 Production d'hydrogène

Puisque la molécule H₂ n'est pas disponible à l'état naturel, il faut donc la produire en extrayant l'atome H de composés qui en contiennent, c'est-à-dire essentiellement l'eau, les combustibles fossiles et les espèces biologiques. L'ensemble de ces voies de production sont détaillées ci-dessous.

a) Moyens actuels (La voie pétrochimique)

Actuellement, l'hydrogène est obtenu principalement à partir d'hydrocarbures et plus particulièrement à partir du gaz naturel, avec comme intermédiaire le gaz de synthèse (un mélange d'H₂ et de CO). Les technologies dominantes sont :

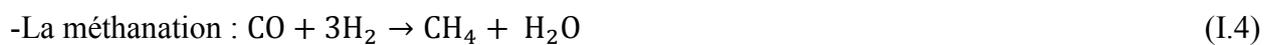
* **Le vaporeformage d'hydrocarbures:** le principe est de porter à haute température (850-950 °C) et à pression modérée (20-30 bar) un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau en présence d'un catalyseur (en général du nickel) pour déclencher la réaction endothermique suivante :



Le monoxyde de carbone est soumis à un traitement à la vapeur d'eau selon la réaction :



Dans le cas du reformage du gaz naturel, on obtient un gaz contenant jusqu'à 70 % d'hydrogène. Après ces deux étapes, le résidu de CO atteint encore 0,3 à 0,8 % ce qui est excessif si l'hydrogène est destiné à alimenter une pile à combustible. En effet, le monoxyde de carbone est un poison pour le catalyseur des électrodes. L'un des trois procédés suivants est alors utilisé pour achever la purification de l'hydrogène :



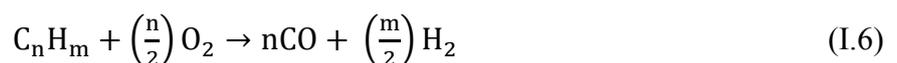
-L'adsorption sélective sur tamis moléculaire (Pressure Swing Adsorption: PSA)

La mise en œuvre de la réaction de vaporeformage est coûteuse car elle est fortement endothermique et demande par conséquent un apport d'énergie important. C'est pour cela, que de nombreuses recherches ont lieu sur l'oxydation partielle qui est une réaction exothermique [5].

* **Le reformage par oxydation partielle** : le principe est de porter à haute température (entre 1200 et 1500 °C), sous une pression comprise entre 20 et 90 bars, un mélange de gaz naturel et d'air. Un catalyseur (par exemple Ni/SiO₂) peut être utilisé :



Le traitement du monoxyde de carbone se fait d'une manière identique à celle décrite précédemment. On peut également produire de l'hydrogène à partir de l'oxydation partielle de «résidu sous vide». Un résidu sous vide est ce qu'il reste de la distillation sous vide du pétrole, lui-même résidu de la distillation fractionnée du pétrole brut :



Les technologies d'oxydation partielle utilisées dans l'industrie sont principalement le procédé Shell et le procédé Texaco. Ce sont des procédés d'oxydation partielle non catalytique. Une de leurs caractéristiques est qu'ils peuvent traiter une grande variété de charges allant du gaz naturel aux résidus pétroliers contenant des teneurs élevées en soufre et en métaux. La composition des

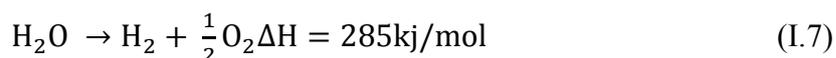
gaz de synthèse dépendent de la charge. Cependant, ils contiennent majoritairement CO et H₂ et des petites quantités de CO₂, CH₄, N₂ et H₂S [6, 7].

L'hydrogène est également le produit secondaire résultant de conversion chimique dans l'industrie pétrolière (craquage catalytique, vapocraquage...). Actuellement, l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures par les deux procédés décrits précédemment. Cependant, ils produisent de l'hydrogène avec une concentration en impuretés trop élevée pour une application directe dans les piles à combustibles.

De nombreuses recherches ont lieu sur la production d'hydrogène à partir d'eau car cette dernière est un composé chimique présent en très grande quantité sur terre (72 % de la surface de la Terre est recouverte d'eau) et qui est une matière peu chère.

L'eau a également l'avantage de produire de l'hydrogène avec moins d'impuretés. A l'heure actuelle, l'électrolyse est le seul procédé industrialisé.

L'électrolyse est la décomposition de l'eau par le passage d'un courant électrique:



Cette opération s'effectue dans une cellule constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Ce dernier peut être de différentes natures (liquide, solide) selon le type d'électrolyse. Grâce à ce procédé, on obtient de l'hydrogène d'une grande pureté (> 99,99 % en volume) mais à un coût élevé à cause du prix de l'électricité [8].

b) Filières en recherche et développement

Vu que les matières fossiles vont se faire de plus en plus rares, il est nécessaire de développer des nouvelles technologies pour la production d'hydrogène :

* **L'électrolyse à haute température** : la dissociation de l'eau se fait par apport d'énergie. Dans le cas de l'électrolyse, l'énergie est apportée sous forme électrique. Cependant il est possible d'apporter une part de l'énergie sous forme de chaleur. L'une des voies envisagées pour porter la vapeur d'eau à la température requise est d'utiliser la chaleur produite par les réacteurs nucléaires [9].

* **les cycles thermochimiques** : le principe consiste à faire réagir à haute température de la vapeur d'eau avec diverses substances chimiques pour parvenir à un autre composé hydrogéné plus facile à décomposer que l'eau. Le cycle le plus connu est le procédé iode-soufre. Le

rendement actuel de ce cycle est de 36 %. Des recherches sont encore nécessaires afin d'optimiser chaque étape du cycle dans le but d'obtenir de meilleurs résultats [10].

* **la photosynthèse :** certains organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes ou cyanobactéries, peuvent produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau [11].

* **la gazéification de la biomasse :** c'est une réaction thermo-chimique d'un solide combustible (le bois ou ses déchets, des composés cellulosiques) en présence d'un composé gazeux (vapeur d'eau, oxygène, air,...). On obtient un mélange gazeux contenant du gaz de synthèse, des cendres et des goudrons. Pour obtenir de l'hydrogène utilisable, il faut donc purifier ce mélange gazeux [12].

I.A.3 Production de l'hydrogène à partir d'eau (La voie électrochimique)

Les deux avantages de la voie électrochimique en comparaison de la voie pétrochimique résident dans la non-utilisation de carburants fossiles et la non-émission de gaz à effet de serre, excepté bien évidemment si l'électricité utilisée est générée par des combustibles fossiles (centrale électrique au charbon par exemple) [13].

I.A.3.1 Procédés photo-électrochimiques

L'hydrogène gazeux peut-être synthétisé par électrolyse couplé à un module photovoltaïque. De recherches récentes tentent de jumeler ces deux techniques (collecte du courant issu du solaire et l'utiliser en électrolyse) et d'utiliser l'énergie photonique de la radiation solaire pour la décomposition directe de l'eau sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire. C'est le cas notamment avec des photocatalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane TiO_2 . Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photocatalyseurs. En effet, le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbé par le dioxyde de titane. Le rendement de procédé photo-électrochimique est d'environ 12.4% par rapport au rayonnement solaire incident. Des recherches sont en cours afin de développer des semi-conducteurs plus performants [14].

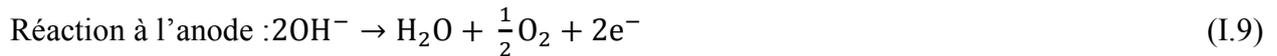
I.A.3.2 Electrolyse de l'eau

I.A.3.2.1 Principe général

En 1800, l'hydrogène fut obtenu pour la première fois par électrolyse de l'eau. Les pionniers de l'électrolyse furent Cavendish et Nicholson à Londres. Ils ont réalisé la production d'hydrogène

par électrolyse de l'eau en utilisant la pile de Volta. Au départ, dû aux mauvaises conditions expérimentales, ils ont observé uniquement l'hydrogène. Par la suite, en utilisant des électrodes d'or, Ritter a produit l'hydrogène et l'oxygène par voie électrochimique.

La réaction d'électrolyse de l'eau pour la réaction de dégagement d'hydrogène ou d'oxygène à partir de l'eau en milieu alcalin est décrite par [15]:



Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). Cet électrolyte peut être soit une solution aqueuse acide ou basique, soit une membrane polymère échangeuse de protons, soit une membrane céramique conductrice d'ions.

I.A.3.2.2 Tension de cellule

L'équation de Nernst exprime la tension de décomposition Réversible sous la forme:

$$E_{\text{rev}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

R: Constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T (K) température thermodynamique,

F: Constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

E_0 (V): Tension de décomposition réversible dans les conditions normales,

$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P$ (Pa): Pression de service de l'électrolyseur,

$a_{\text{H}_2\text{O}}$: Activité de la solution.

D'où cette tension de décomposition réversible s'établit à 1,229 V dans les conditions normales.

À température ambiante (20 °C), on a:

$$E_{\text{rev}} = 1.233 + 0.043 \log P \quad (\text{I.12})$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décomposition réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes lorsque la pression augmente.

La tension thermo-neutre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par:

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{2F} = 1.48 \text{ V (à 298K)} \quad (1.13)$$

Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition réversible. Cette diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut en général, constater un gain de 2 à 5 mV/ °C. On constate que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur:

$E_{rev} < U < E_{th}$: un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.

$U > E_{th}$: la chaleur est alors produite par la réaction [16].

Pratiquement, la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. La tension pratique d'un électrolyseur est présentée de la manière suivante [17]:

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + RI \quad (1.14)$$

Avec :

E_{rev} : Tension réversible (V) ;

η_a : Surtension anodique (V) ;

η_c : Surtension cathodique (V) ;

R: Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte (Ω) ;

I : Intensité de cellules (A).

I.A.3.2.3 Analogie d'un circuit électrique d'une cellule d'électrolyse

Les résistances dans les systèmes d'électrolyse sont classées en trois catégories (Figure I.1):

a) Résistance électrique:

Les résistances électriques sont calculées par loi d'ohm $R = U/I$ où I est le courant U est le voltage appliqué dans le circuit, on peut la calculer à partir l'équation: $R = L/K.S$, où L, K et S sont la longueur, la conductivité spécifique et la section de conducteur respectivement.

b) Résistance de transport relative

Il y'a des résistances physiques dans le procès d'électrolyse tels que les bulles des gaz de O_2 et de H_2 existants dans l'électrolyte qui couvrent les surfaces d'électrode, résistances de transfert ioniques et de la membrane (R_{O_2} , R_{H_2} , R_{ions} , $R_{membrane}$).

c) Résistances des réactions électrochimiques

Les résistances de réaction sont dues aux surtensions nécessaires pour vaincre les énergies d'activation de formation d'hydrogène et d'oxygène sur la surface de cathode et d'anode qui déterminent les cinétiques des réactions électrochimiques (R_{anode} , R_{cathode}). Il en résulte la nécessité de minimiser ces résistances pour améliorer l'efficacité de l'électrolyseur [18].

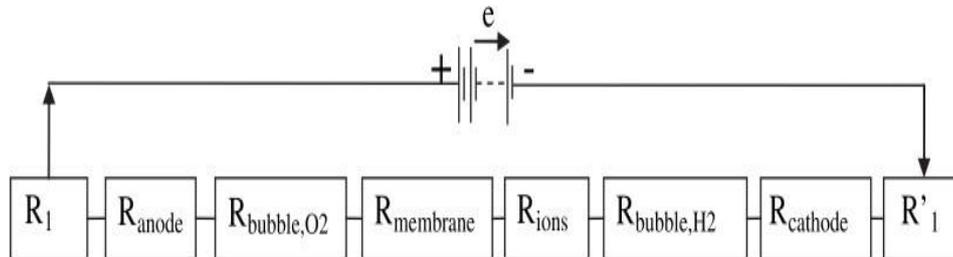


Figure I.1: Circuit électrique équivalent des résistances dans un système d'électrolyse de l'eau [19].

I.A.3.2.4 Les différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

a) Electrolyse alcaline

Depuis sa découverte en 1789, l'électrolyse alcaline est devenue un procédé mature employé massivement par l'industrie. Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25 % en masse à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C) ; les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui a pour fonction de séparer les gaz produits (Figure I.2). Ce diaphragme n'étant pas complètement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité. Du fait de la chute ohmique à travers le diaphragme et l'électrolyte liquide, les densités de courant applicables sont limitées, de l'ordre de 0,2-0,4 A. cm⁻². De plus, à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide, cette technique peut difficilement être couplée à une source d'énergie intermittente (problèmes liés à la gestion thermique et à la modification de la conductivité de l'électrolyte lors de la mise en régime dans les périodes d'arrêt/démarrage et de variation de charge) [19].

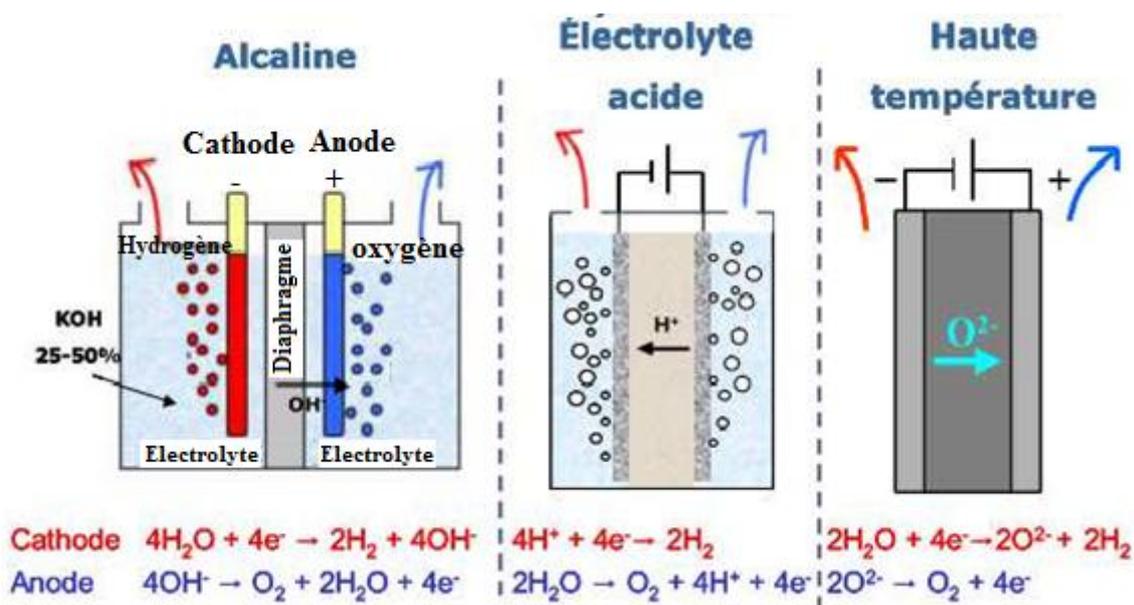


Figure I.2: Schéma des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau [19].

b) Electrolyse à haute température

Contrairement aux technologies d'électrolyse à basse température pour lesquelles le coût de production de l'hydrogène est constitué à 80 % par le coût d'approvisionnement en électricité, la technologie d'Electrolyse de la Vapeur d'Eau à Haute Température (EVHT) est basée sur l'apport d'une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule d'eau sous forme thermique, la chaleur étant a minima trois fois moins chère que l'électricité surtout lorsqu'elle provient des réacteur nucléaires. Au-delà de 600 °C, il existe des céramiques conductrices anioniques qui permettent de transporter les charges O^{2-} de la cathode vers l'anode (Figure I.2) ; contrairement aux autres techniques d'électrolyse, ce sont les ions O^{2-} qui traversent l'électrolyte pour se recombinaison sous forme d'oxygène à l'anode. A la cathode, le gaz s'enrichit progressivement d'hydrogène pour délivrer un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène. Il est alors nécessaire de séparer l'hydrogène et l'eau par condensation et faire recycler l'eau liquide qui doit de nouveau être vaporisée.

L'assemblage des cellules d'électrolyse est assez complexe dans le cas de la haute température du fait de l'utilisation des céramiques fragiles, d'inter-connecteurs rigides et de joints en verre ou en vitrocéramique (permettant d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène produit). La limitation intrinsèque à cette technologie provient alors du fonctionnement à ces niveaux de température ; les principaux enjeux identifiés sont la tenue des matériaux à ces

températures (fragilisation des céramiques, endommagement lié aux contraintes lors de la dilatation des matériaux), la durabilité pendant les cycles (cycles redox en cas d'arrêts) en plus du coût [20].

c)Électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons

Le principe de l'électrolyse PEM (Proton Exchange Membrane) diffère de celui de l'électrolyse alcaline par le fait que l'électrolyte est un électrolyte solide, composé d'une membrane conductrice de protons (Figure I.2); les électrodes sont déposées de part et d'autre de ce matériau polymère. Le premier électrolyseur basé sur un électrolyte solide a été développé dans les années 1960 par General Electric; le concept a ensuite été amélioré par W.T. Grubb avec l'utilisation d'une membrane de polystyrène sulfoné [21].

I.A.3.2.5 Influence de la température sur l'électrolyse

Dans les conditions standards de pression et température (1 atm et 298 K), le potentiel théorique de décomposition d'une mole d'eau vaut 1,229 V. Néanmoins, dans les cellules industrielles, les valeurs classiques de potentiels sont de l'ordre de 2 V afin de compenser les pertes ohmiques au niveau des électrodes (transport des ions, réactions électrochimiques, transport des gaz).

En se référant à la thermodynamique, il est intéressant de noter que l'augmentation de la température se traduit directement par une diminution de l'énergie électrique qu'il faut apporter à une mole d'eau pour en assurer la dissociation. Ainsi, l'énergie électrique qu'il faut fournir à une mole d'eau pour la dissocier passe de 405 kJ/mol à 298 K (nettement supérieure aux 286 kJ/mol théoriquement nécessaires en raison des pertes ohmiques) pour chuter à 165 kJ/mole à 1200 K, avec un apport d'énergie thermique de 122 kJ/mole. Une telle diminution s'explique par le fait que les pertes ohmiques à l'électrolyseur deviennent négligeables quand la température est supérieure à 700°C. Ceci explique le développement des procédés d'électrolyse à haute température (EHT). L'électrolyse conventionnelle est dite à basse température, par opposition aux techniques émergentes d'électrolyse à haute température [22].

I.A.3.2.6 Coût de production de l'hydrogène par électrolyse

A l'heure actuelle, en tenant compte des différences entre le coût de l'hydrogène par électrolyse issue d'une production locale ou d'une production par électricité verte, un large consensus a été trouvé autour des valeurs situées entre 5 et 30 €/kg d'hydrogène, selon la taille de l'installation. Néanmoins, le projet HyFrance 3 a permis d'établir un coût prospectif, en supposant une production massive d'hydrogène à partir d'un champ éolien couplée à un stockage en cavités

profondes dans les régions PACA et Rhône-Alpes, qui se situe entre 0,45 et 0,68 €/GJ (PCS) en 2050 soit entre 0,5 et 2 €/kg d'hydrogène [23].

I.A.3.2.7 Procédés de purification de l'hydrogène en sortie d'électrolyseur

Faiblement répandue à cause de son coût économique élevé, l'électrolyse a l'avantage de permettre la production d'un mélange gazeux très riche en hydrogène (de l'ordre de 99,5% en hydrogène, 5000 ppm d'oxygène et saturé en eau), c'est pourquoi cette technologie est aujourd'hui réservée aux utilisateurs ayant de fortes exigences en termes de pureté. Néanmoins, il arrive que la teneur en hydrogène soit insuffisante pour certains secteurs d'activité. En conséquence, plusieurs dispositifs peuvent être placés en sortie d'électrolyseur de façon à augmenter la pureté de l'hydrogène. La partie suivante présente une synthèse des dispositifs proposés par la société McPhyEnergy pour la purification de l'hydrogène en sortie d'électrolyseur.

Le premier dispositif qui peut être utilisé est désigné par l'appellation « DeOxo », puisque son rôle est d'éliminer l'oxygène présent dans le mélange gazeux produit par électrolyse. Pour ce faire, une partie de l'hydrogène est substitué afin de consommer l'oxygène selon la réaction inverse de l'électrolyse. Cette opération permet d'obtenir un mélange gazeux avec seulement 10 ppm d'oxygène mais toujours saturé en eau.

Le deuxième dispositif est un condenseur : il refroidit le mélange gazeux afin de condenser une partie de l'eau présente. La teneur en eau est alors d'environ 230 ppm (point de rosée jusqu'à - 35 °C).

Le troisième dispositif est un sécheur de gaz, installé en vue d'éliminer les résidus d'eau présent dans le mélange gazeux en sortie de condenseur. Le mélange gazeux passe ainsi à travers des sels qui absorbent l'humidité et ressort avec une teneur en eau de l'ordre de 5 ppm (point de rosée à - 70 °C) [24].

I.A.4 Notions électrochimiques générales

I.A.4.1 Introduction

L'électrochimie est tout simplement la modélisation du phénomène de la surtension. Cela fait intervenir un grand nombre de processus différents et complexes qui se superposent les uns aux autres: cinétique de transfert électronique, effet joule, transfert de matière, effets non faradiques (capacitif). La plupart de ces phénomènes ne sont pas linéaires ; c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas linéairement du courant qui circule dans la cellule électrochimique.

I.A.4.2 Réactions électrochimiques

I.A.4.2.1 Électrodes

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique. On distingue deux types d'électrodes:

✓ **Électrodes inattaquables** : (appelées aussi électrodes redox), sont constituées d'un métal inerte (Pt, Au, graphite) au contact d'un système oxydo-réducteur (deux degrés d'oxydation différents d'un même élément). Le métal de l'électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.

✓ **Électrode attaquable** : Lorsque le métal de l'électrode participe au couple redox, l'électrode est dite attaquable.

I.A.4.2.2 Cellules électrochimiques

Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'une solution d'électrolyte.

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique comporte trois électrodes (une électrode de travail (ET), une contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER)) associées par un ou plusieurs électrolytes. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle le composé étudié se réduit ou s'oxyde [25].

La cellule peut comporter un seul compartiment (Figure I.3). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ou les produits des réactions aux deux électrodes. Les deux compartiments sont alors séparés par l'intermédiaire d'un poreux, d'un verre fritté, d'un diaphragme ou d'une membrane perméable aux ions (Figure I.4).

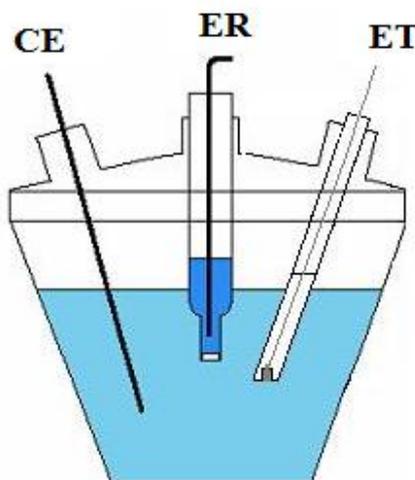


Figure I.3: Un exemple d'une cellule électrochimique à un compartiment et trois électrodes.

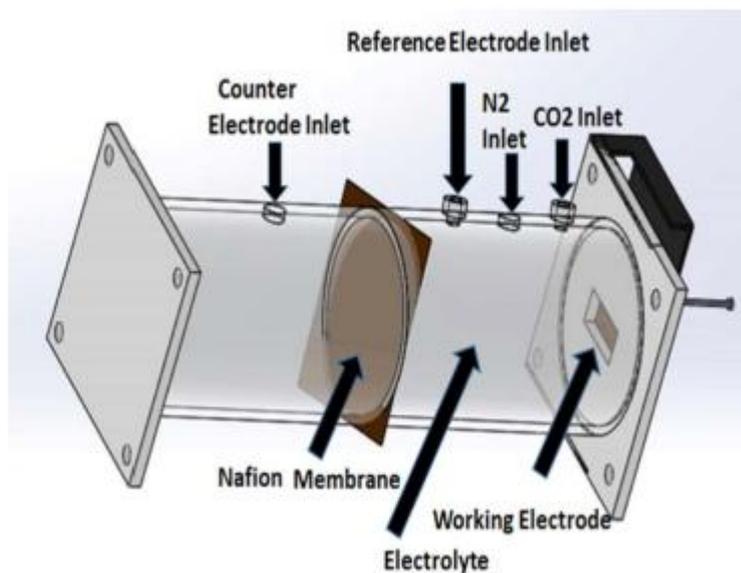
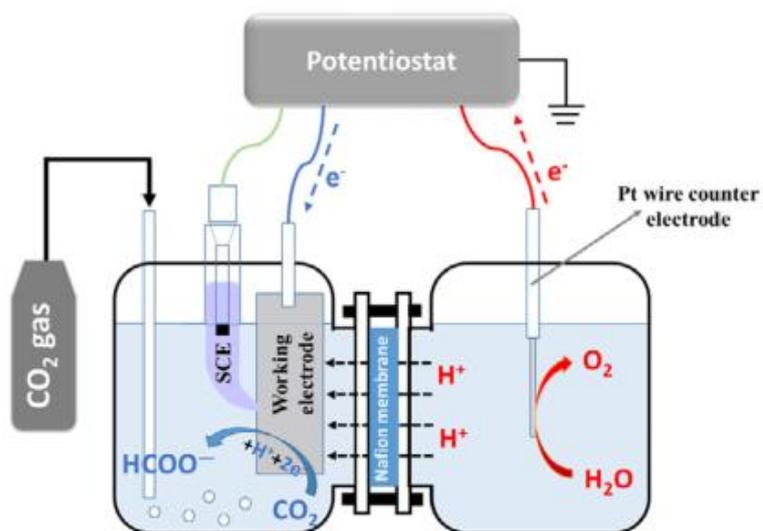
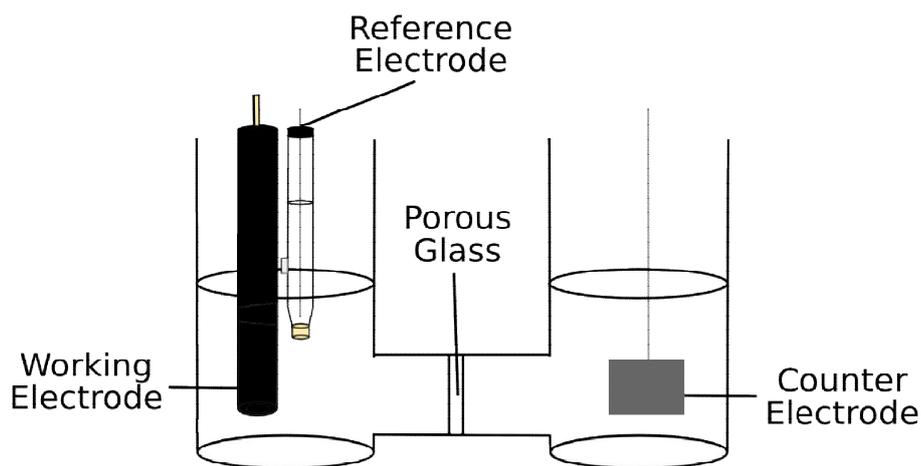


Figure I.4: Cellules électrochimiques à deux compartiments et trois électrodes [26,27 et 28].

I.A.4.2.3 Mécanisme des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes:

1) Transfert de masse : C'est le transfert de la matière électroactive du sein de la solution à la surface de l'électrode et l'inverse. Cette étape peut être effectuée sous trois différentes formes:

-Le transport par migration des espèces chargées (ions) sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique E .

- Le transport par diffusion de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est à dire sous l'effet d'un gradient de concentration des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

- Le transfert par convection sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

2) Réactions chimiques : Il peut s'agir de réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation qui se déroulent avant ou après les réactions d'électrode.

3) Réactions de surface : Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance de germes cristallins. L'adsorption est le processus durant lequel un solide plongé dans une solution retient à sa surface des molécules ou des ions de la solution.

4) Transfert de charge : C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur, et crée une polarisation de l'électrode est appelée "étape cinétiquement déterminante"; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction (dans certains cas, plusieurs étapes participent à la limitation du courant) [29]. Les différentes étapes de la réaction électrochimique sont illustrées sur la Figure I.5.

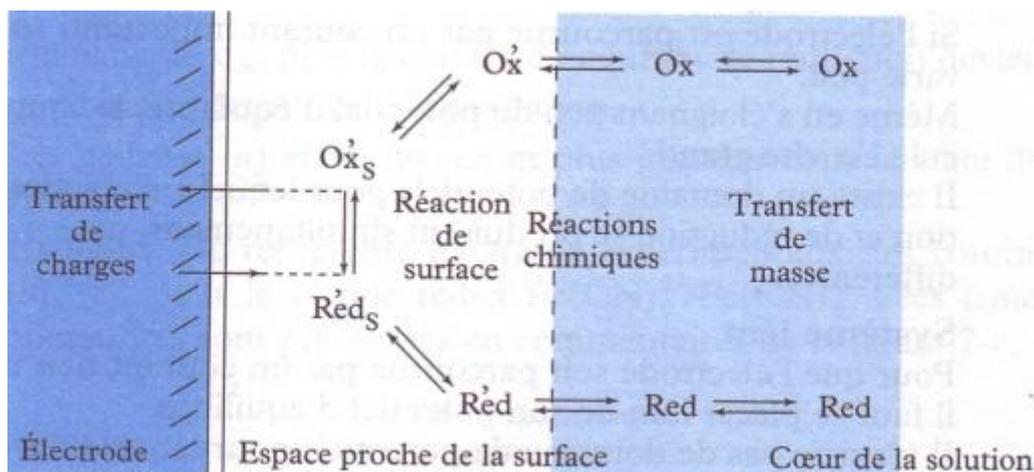


Figure I.5: Schéma d'une réaction électrochimique [29].

I.A.5 Réactions mises en jeu et lois cinétiques

Dans cette partie, on aborde l'aspect cinétique de notre travail. La cellule électrochimique imaginée dans ce travail fonctionne en mode électrolyseur de l'eau. Cela implique une étude des réactions mises en jeu. La réaction du dégagement d'hydrogène (RDH) et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO).

I.A.5.1 Les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. Le choix des électrodes nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs :

- L'activité catalytique vis-à-vis des réactions concernées,
- La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de la réaction,
- La stabilité électrochimique en fonction du potentiel des électrodes,
- Le coût,
- Ayant des surfaces spécifiques importantes,
- La stabilité mécanique sous fort dégagement gazeux,
- La conductivité électronique,
- La sensibilité à l'empoisonnement,
- La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...).

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau peut être réalisée à partir de 1,23 V dans les conditions standards de pression et de température. Cependant, les potentiels de fonctionnement sont toujours supérieurs à cette valeur idéale à cause de l'apparition de

différentes surtensions. Ainsi, les tensions habituelles de fonctionnement sont comprises entre 1,4 et 2 V ce qui impose de fortes contraintes dans le choix des matériaux.

La problématique du choix des matériaux n'est donc pas la même à l'anode et à la cathode puisque les potentiels des électrodes sont différents (supérieurs à 1,6 V vs. ERH (Electrode réversible à hydrogène) à l'anode et inférieurs à 0 V vs. ERH à la cathode). C'est pourquoi, le choix des catalyseurs anodiques et cathodiques sera distingué dans ce qui suit [16].

a) A la cathode: Réaction de dégagement d'hydrogène (*en Anglais HER*)

Depuis le début du siècle, la production industrielle d'hydrogène par électrolyse de l'eau s'est fortement répandue. Ainsi, de nombreux chercheurs ont eu comme mandat de créer des électrodes plus performantes pour la RDH. L'hydrogène produit sera utilisé comme source future d'énergie puisque, les sources d'énergies utilisées actuellement soit, le charbon et le pétrole sont en voie d'épuisement. Par conséquent, il devient essentiel de trouver une énergie de remplacement dans les plus brefs délais. L'hydrogène est une matière première qui peut fournir une énergie propre lors de sa combustion, elle ne produit pas ou très peu de matières toxiques. Il faut noter que l'hydrogène est produit électro chimiquement à partir de la réduction de l'eau (électrolyse). L'eau est une richesse en très grande quantité sur pratiquement toute la planète. Il faut cependant réaliser que cette énergie est secondaire ainsi, elle nécessite une source d'énergie primaire pour la générer. Il est possible de réaliser l'électrolyse de l'eau à partir de l'hydro-électricité, de l'énergie solaire, de la combustion du charbon et du pétrole, etc.

La cathode utilisée pour produire l'hydrogène est en très grande partie responsable de la rentabilité de l'électrolyse. Les éléments déterminant cette rentabilité peuvent être reliés à :

- une grande surface spécifique
- une bonne conductivité électrique
- une bonne activité électro catalytique
- une bonne stabilité à long terme
- une bonne propriété mécanique
- une disponibilité
- un bas prix
- un faible taux de contamination pour l'environnement [15].

Généralement, les électrodes utilisées en milieu industriel lors de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène possèdent de très grandes aires de surface, de nombreux métaux ont été

utilisés pour étudier la réaction RDH comme par exemple Pd, Ni, Co, Ir ou différents alliages comme Ni-S-Mn, Ni-Pt, Ni-Co.

Pour l'électrolyse de l'eau, le platine est connu comme étant le catalyseur le plus actif pour la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode, en particulier à cause du rôle important de l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur : pour la formation d'hydrogène, le proton se fixe sur le métal et accepte un électron pour former $M-H_{ads}$, alors que dans l'oxydation d'hydrogène, les interactions entre le métal et les atomes d'hydrogène sont suffisantes à rompre la molécule d'hydrogène en deux atomes, pour former l'intermédiaire $M-H_{ads}$. La position particulière du platine, possédant le courant d'échange le plus élevé peut s'expliquer par le fait qu'il présente une énergie d'adsorption M-H (entre le métal et l'hydrogène) intermédiaire, c'est-à-dire assez forte pour permettre la formation de l'intermédiaire, mais toutefois pas trop forte, afin de permettre les processus suivants conduisant à la formation de dihydrogène. L'utilisation de nanoparticules de platine dispersées sur un support carboné permet une augmentation considérable de l'aire spécifique de l'électrode et donc des performances de la couche active par rapport à une surface de platine massif [30].

• **Mécanisme de la RDH**

Le mécanisme RDH dépend fortement de la valeur du pH de l'électrolyte. Comme l'a révélé l'équation de Nernst dans des conditions standard (25 °C, 1 atm), le potentiel de Nernst référencé à l'électrode normale à hydrogène (ENH) diminue linéairement de 59 mV pour chaque augmentation d'unité de pH, cependant pour le balayage de référence ERH (Electrode réversible à hydrogène), le potentiel de Nernst peut être directement considéré nul dans toute valeur de pH de l'électrolyte :

$$E_{RDH} = -0.059 \times \text{pH V vs. ENH} = 0 \text{ V vs. ERH} \tag{I.15}$$

Le potentiel de Nernst reflète le potentiel d'équilibre thermodynamique auquel les réactions électrochimiques se produisent. Cependant, le véritable processus d'électrolyse de l'eau nécessite un potentiel appliqué plus important pour surmonter de nombreux problèmes indésirables tels qu'une énergie d'activation élevée, une cinétique lente et une faible efficacité énergétique. À ce titre, RDH nécessite généralement plus d'énergie que celle dictée par l'équation de Nernst. Compte tenu de cela, le potentiel appliqué peut être exprimé comme suit:

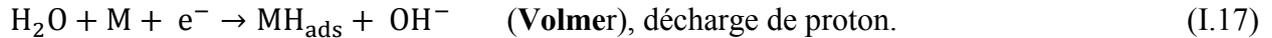
$$E = E_{RDH} + IR + \eta \tag{I.16}$$

où IR est la chute de potentiel ohmique du flux de courant dans l'électrolyte ionique et η est la surtension. Ici, la surtension est directement liée à l'efficacité énergétique de l'électrolyseur, c'est donc la caractéristique la plus remarquable pour comparer et évaluer les performances des électrodes et des électrolyseurs. Avec l'aide d'électrocatalyseurs, la surtension de RDH peut être considérablement réduite. Sur les électrodes Pt, la surtension peut être affaibli à environ zéro, et d'autres catalyseurs efficaces peuvent également le réduire près de 100 mV ou moins [31].

Le mécanisme généralement approuvé de la RDH sur un électrocatalyseur (soit un métal) doit passer par une étape intermédiaire où il y a la formation de l'hydrogène adsorbé à la surface du métal lors de la réduction de l'eau. Ce processus est valide pour la RDH en milieu basique et acide.

Ainsi, en solution alcaline, les réactions possibles pour la production d'hydrogène (H_2) sont décrites par trois étapes.

La première étape est celle de Volmer, c'est l'étape de la réduction de l'eau et de l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal :



Par la suite, il y a deux possibilités de réaction de désorption parallèle. Une première réaction de désorption de l'hydrogène est de nature électrochimique, c'est l'étape d'Heyrovsky :



La deuxième réaction de désorption possible est de nature chimique, c'est l'étape de Tafel :



où M représente le métal à la surface de l'électrode et MH_{ads} est l'hydrogène adsorbé à la surface du métal [9].

Les mêmes équations peuvent être écrites dans un milieu acide en remplaçant H_2O et OH^- par H_3O^+ et H_2O respectivement [14] :



b) A l'anode: Réaction de dégagement d'oxygène RDO (en Anglais OER)

En dehors de l'intérêt théorique que représente l'étude de la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène, l'optimisation des matériaux en vue d'augmenter sa cinétique intéresse de nombreuses branches du Génie Electrochimique notamment l'électrolyse de l'eau en milieu aqueux. De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude des mécanismes réactionnels de dégagement d'oxygène sur des métaux précieux tels que l'argent, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et leurs alliages, afin de réduire notablement la surtension à l'électrode à oxygène.

La réaction anodique de dégagement d'oxygène est une réaction électrochimique très complexe malgré la simplicité de la stœchiométrie globale en milieu acide.



La complexité de la réaction provient de la multiplicité des étapes de transfert électronique. En effet, une réaction électrochimique globale, faisant intervenir un échange de plusieurs électrons, se déroule toujours en étapes successives de transfert mono-électronique auxquelles s'ajoutent des étapes d'adsorption/désorption d'espèces intermédiaires à la surface du catalyseur. Chacune de ces étapes possède sa propre vitesse; la vitesse globale du processus réactionnel est contrôlée par l'étape dont la cinétique est la plus lente. Le mécanisme de dégagement d'oxygène sur une électrode comprend également des étapes intermédiaires d'adsorption d'espèces à la surface du matériau d'électrode.

Les principaux matériaux utilisés dans les électrodes à oxygène sont les métaux nobles (Au, Ag) et les platinoïdes (Ru, Pt, Ir, Rh, Pd) qui sont considérés comme d'excellents catalyseurs hormis leur coût très élevé. Le classement occupé par ces divers métaux nobles est le suivant en termes de performances catalytiques : Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Au [30].

• Mécanisme de la RDO

Le potentiel de Nernst de RDO dépend aussi fortement du pH d'électrolyte, comme le montre l'équation de Nernst suivante [31] :

$$E_{\text{RDO}} = 1.23 - 0.059 \times \text{pH} \text{ (V vs. ENH)} \quad (\text{I.22})$$

La RDO est une réaction dont le potentiel réversible est de 1,229 V vs. ENH en milieu fortement acide (pH =0) et de 0,401 V vs. ENH en milieu fortement alcalin (pH =14). Cette réaction demeure difficile due à l'irréversibilité du processus.

En comparaison avec la réaction du dégagement d'hydrogène (RDH) impliquant un transfert de deux électrons par molécule de gaz formée, la RDO en implique quatre. Par conséquent, cette réaction demeure plus complexe. Elle engendre d'importantes surtensions dues à différentes étapes cinétiques plus ou moins lentes, dépendantes du matériau d'électrode utilisé. De plus, la RDO se produit dans une gamme de potentiels où la surface de l'électrode subit un changement radical. C'est le cas d'une électrode métallique qui peut être un métal noble comme le platine, le ruthénium, l'iridium et l'or. Dans ce cas, il y a formation d'une couche mince d'oxyde sur la surface de l'électrode à des potentiels inférieurs à celui du dégagement d'oxygène. La modification électrochimique de la surface engendre des propriétés catalytiques différentes de celle d'une surface métallique due à une variation de l'énergie d'adsorption de l'espèce électroactive [32]. La complexité de la RDO engendre différents mécanismes réactionnels en fonction de la composition des électrodes. Il est possible de trouver dans la littérature de nombreux mécanismes pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide et en particulier sur les métaux nobles. Le dégagement de l'oxygène sur le platine a reçu par le passé un intérêt particulier. Laitinen [30] préconise deux mécanismes de dégagement d'oxygène. De leur côté, Bockris [34] et Krasilshchikov [35] ont envisagé d'autres mécanismes en milieu acide dont on aborde les différentes étapes en discutant le rôle de l'étape limitante sur la détermination des différents paramètres cinétiques notamment les pentes de Tafel.

La première étape est commune pour tous les mécanismes :

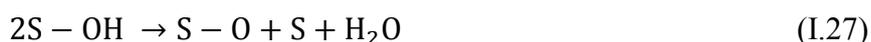


où S désigne le site où a lieu la réaction. Pour les autres étapes, on peut envisager trois scénarios (A, B et C).

A. Krasilshchikov [35]



B. Bockris [34]



C. Bockris [34]



Le dernier mécanisme proposé par Bockris est le mécanisme généralement adopté pour la réaction de dégagement d'oxygène.

I.A.6 Stockage de l'hydrogène

Pour assurer son rôle de vecteur énergétique, l'hydrogène doit pouvoir être stocké dans les meilleures conditions. Son importante densité d'énergie massique est cependant pénalisée par sa faible densité volumique et sa très basse température de liquéfaction. D'importants efforts doivent donc être consacrés à son stockage pour emmagasiner une quantité d'énergie donnée dans un volume raisonnable. Une deuxième difficulté vient de la taille de la molécule d'hydrogène. En effet l'atome d'hydrogène est le plus petit atome de la classification périodique. Le système de stockage doit rester parfaitement étanche en toutes circonstances. Plusieurs voies de stockage, plus ou moins coûteuses, se sont développées.

I.A.6.1 Stockage en phase gazeuse à haute pression

La méthode la plus directe est le stockage sous forme de gaz comprimé. Les bouteilles classiques en acier remplies à 200 bars sont fonctionnelles mais ne permettent de stocker que $14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ d'hydrogène contre $100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de méthane dans les mêmes conditions. La masse volumique de l'acier est également contraignante pour les applications mobiles telles que les voitures à pile à combustible. Pour cela, des réservoirs à très haute pression de 350 bars voire 700 bars ont été développés avec des matériaux composites. La succession de différentes couches permet d'assurer l'étanchéité et la tenue mécanique à la pression [36].

I.A.6.2 Stockage en phase liquide

Pour un stockage stationnaire, il peut être intéressant de stocker l'hydrogène sous forme liquide. L'hydrogène est cependant le gaz le plus difficile à liquéfier après l'hélium : il doit être refroidi et maintenu à une température inférieure à $-252,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce type de stockage engendre des coûts énergétiques supplémentaires non négligeables liés au refroidissement et à la liquéfaction [37].

I.A.6.3 Stockage solide sous forme d'hydrures

Le stockage solide principalement sous forme d'hydrures métalliques permet de s'affranchir des risques liés aux hautes pressions des stockages en phase gaz ou liquide. Le principe repose sur la chimie sorption réversible de l'hydrogène à la surface d'un métal ou d'un alliage pour former l'hydrure correspondant. Cette réaction est exothermique. La désorption est endothermique, c'est-à-dire qu'il faudra apporter de la chaleur pour libérer l'hydrogène stocké. L'hydrure de magnésium sous forme de nanomatériau est actuellement le procédé le plus abouti pour ce type de stockage.

L'hydrogène est en voie de devenir un vecteur énergétique de premier choix. Ses solutions de stockage sont en constante évolution. Sa production avec une pureté satisfaisante requiert l'utilisation de l'électrolyse, mais cette technique a connu des progrès considérables ces dernières années et est désormais mature. C'est pourquoi la production d'hydrogène par électrolyse est devenue intéressante [38].

I.A.7 Les différentes utilisations actuelles d'hydrogène

L'hydrogène est utilisé principalement:

- pour ses propriétés d'agent réducteur dans l'industrie pétrolière pour la désulfuration de l'essence et du gazole (37 % de la production totale).
- dans l'industrie chimique pour la fabrication d'ammoniaque suivant la réaction chimique exothermique en phase gazeuse (50 %) : de méthanol (8 %), de polymères comme les polyuréthanes et les polycarbonates.
- dans l'industrie du verre ou des semi-conducteurs et dans la métallurgie pour la transformation de l'acier [39].

Partie B**I.B.1 Théorie-Propriétés du graphite**

Le graphite est un matériau feuilleté, avec un espacement d'atomes dans une feuille de graphène (1,42 Å) comparé à l'espacement entre les couches (3,35 Å). Une première approche vers la compréhension du graphite est donc l'analyse des propriétés du graphène et la prise en compte du couplage entre les couches de graphite comme une perturbation. Cette approche a été établie par Wallace en 1947 [40].

I.B.1.1 Les propriétés du graphène

Le graphène est un assemblage hexagonal d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles (Figure I.6a). Il est composé d'une seule couche d'atomes, ce qui lui confère des propriétés bidimensionnelles (2D). La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone. La distance entre atomes de carbone est 1,42 Å et la norme des vecteurs de base (\vec{a}_G et \vec{b}_G) du réseau sont exprimées par: $a_G = b_G = 2,46 \text{ \AA}$ [41].

La structure électronique de l'atome de carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède donc quatre électrons de valence. L'hybridation donne 3 orbitales sp^2 et une orbitale $2p_z$ [40].

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons σ (chevauchement frontal) d'orbitales hybrides sp^2 (Figure I.6b), ces liaisons sont très fortes. Les orbitales p_z (chevauchement latéral) perpendiculaires au plan du graphène, forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique parallèlement au plan du graphène [41].

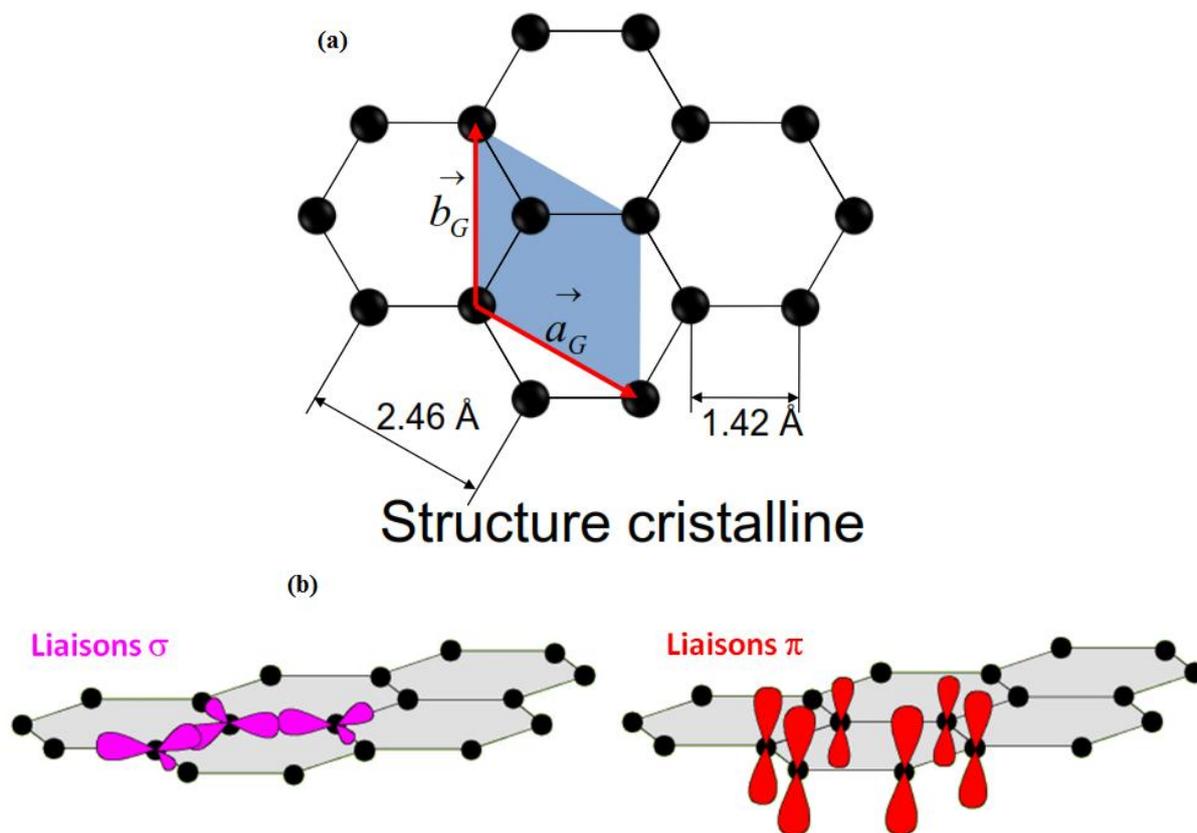


Figure I.6: (a) Structure cristalline du graphène. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120° . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins [41] et (b) Les liaisons σ et π sur un plan de graphène [42].

I.B.1.2 Graphite

Le graphite existe sous plusieurs formes allotropiques. Il a une structure en feuillets, constituée de couches polyaromatiques planes appelées graphènes qui selon leur disposition relative et séquentielle donnent plusieurs structures différentes. Cependant la seule structure qui est stable dans les conditions standards de pression et de température est le graphite hexagonal ou h-graphite (Figure I.7). Sa maille élémentaire possède quatre atomes et ses paramètres sont les suivants $a=b=2,461 \text{ \AA}$ et $c=6,708 \text{ \AA}$. Les plans de graphène sont empilés le long de l'axe c pour former une structure hexagonal (empilement ABAB...). La distance carbone-carbone dans la couche étant de $1,42 \text{ \AA}$ et la distance entre les couches est de $3,35 \text{ \AA}$.

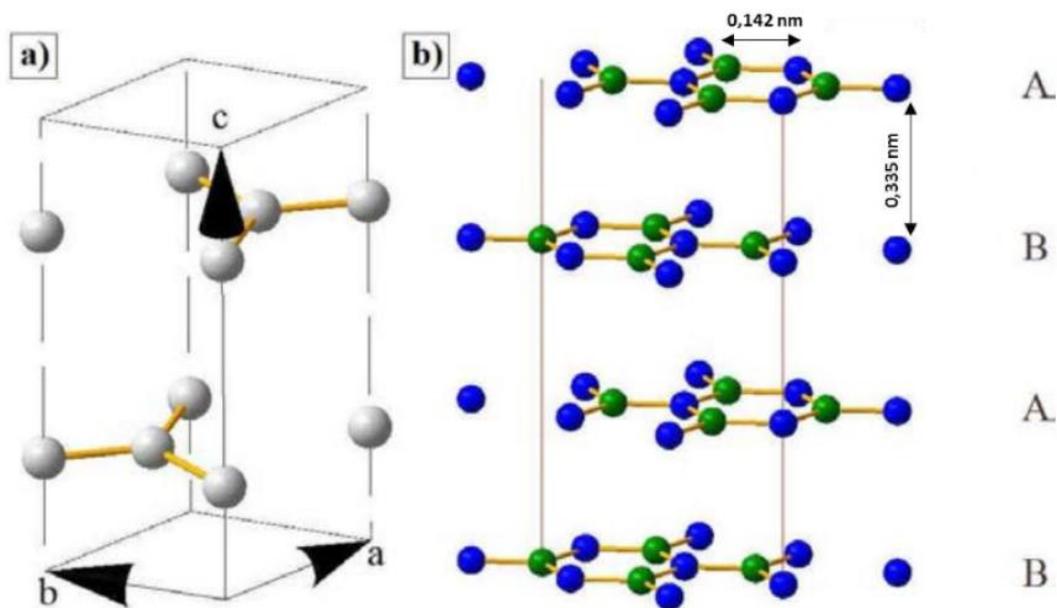


Figure I.7: Maille élémentaire du graphite hexagonal. Ensemble de mailles élémentaires jointives [43].

Il existe un autre type d'empilement (ABCA...) caractéristique de la seconde forme allotropique prédominante du graphite (le graphite rhomboédrique ou r-graphite) (Figure I.8). Cette forme allotropique est présente au sein de la structure hexagonale sous forme de défauts d'empilements. Les plans de graphène sont alors empilés selon une séquence ABCA... En d'autres termes, le troisième plan (plan C) est décalé d'une demi-période par rapport au second (plan B) sans pour autant revenir à sa position initiale (plan A). Les paramètres de maille a et b sont identiques à ceux du graphite hexagonal, et seul diffère le paramètre c ($c=10,1 \text{ \AA}$).

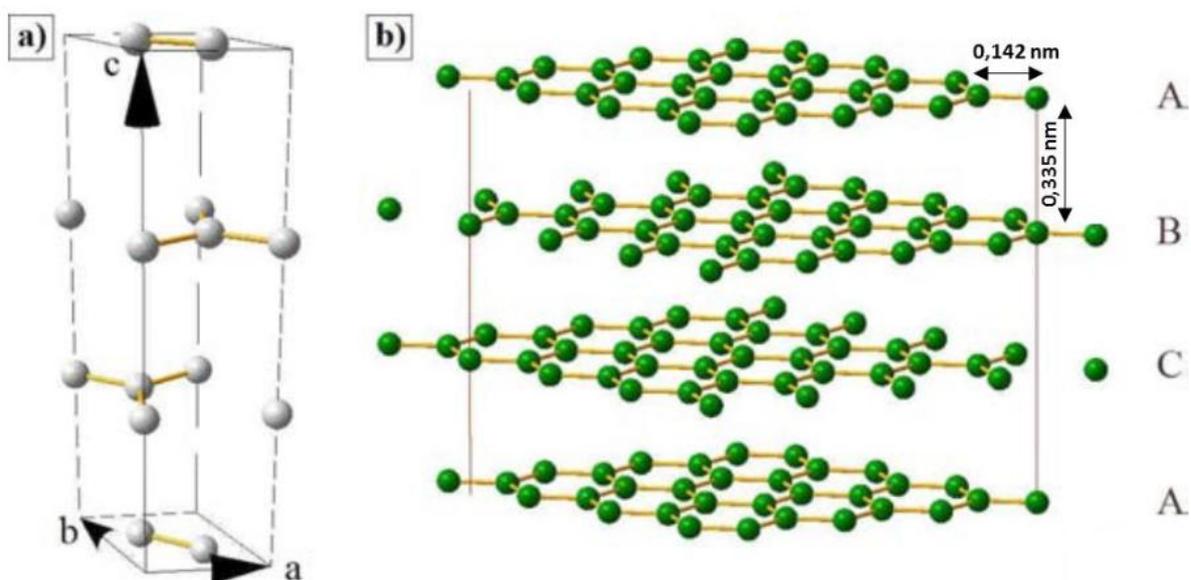


Figure I.8: Maille élémentaire du graphite rhomboédrique. Ensemble de mailles élémentaires jointives [43].

Les deux structures décrites précédemment ne sont bien évidemment pas les seuls empilements possibles pour les phases graphitiques et il est facile d'imaginer d'autres séquences d'empilement sans ordre préférentiel, formant d'autres empilements ABCD... ou encore avec des translations aléatoires et/ou des rotations selon l'axe $\langle c \rangle$ [44]. Le graphite hexagonal pur n'existe pas dans la nature et présente toujours des défauts d'empilement de type rhomboédrique ou turbostratique en quantité variable. Ces défauts d'empilement ne changent pas la symétrie à longue distance mais introduisent un désordre à courte distance qu'il est possible d'atténuer par traitement thermique dans la mesure où l'énergie de stabilité de ces défauts décroît avec l'augmentation de la température [45, 46]. Dans le cas du carbone turbostratique les plans de graphène subissent des translations aléatoires d'une distance aléatoire et des rotations autour de l'axe c . La distance entre les feuillets de graphène peut varier jusqu'à 3,44 Å. L'ordre cristallin tridimensionnel du graphite n'est donc pas conservé dans le carbone turbostratique [47].

Pour rappel, le graphite présente une structure cristallographique hexagonale organisée selon des feuillets nommés graphènes. Les atomes d'un même plan de graphène sont reliés entre eux par des liaisons covalentes de type sp^2 et la cohésion entre les plans de graphène se fait par des liaisons de Van der Waals. Cette structure est responsable de l'anisotropie des propriétés physiques du graphite (Tableau I.1). Elle lui organise plusieurs degrés d'organisation.

Tableau I.1: Anisotropie de certaines propriétés physiques du graphite [48].

	Selon le plan (ab)	Selon le plan (c)
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	40.10^{-6}	0,04
Conductivité thermique ($W.M^{-1}.K^{-1}$)	2.10^{-3}	8
Module de Young (GPa)	1000	50

Le graphite est rarement parfait et présente souvent des défauts de structure. Des exemples de ces défauts sont retrouvés dans d'autres types de matériaux carbonés. Pour illustrer ceci, on peut citer des matériaux ayant des structures moins ordonnées que celle du graphite tels que le carbone turbostratique et le carbone amorphe.

Le carbone amorphe peut faire référence à des matériaux complètement désordonnés ou à des matériaux possédant certains domaines cristallins. Dans le cas général, il s'agit de carbone ne possédant pas d'ordre cristallographique à courte et longue distance [49].

I.B.2 Différents types de catalyseurs à base de graphite et de carbone pour RDH et RDO

Divers matériaux à base de carbone présentent des avantages uniques en tant que catalyseurs en raison de leur diversité de structure, de leur bonne conductivité électrique et de leur combinaison de résistance mécanique et de légèreté. Les types de matériaux carbonés qui ont été utilisés pour la construction d'électrocatalyseurs ou de photocatalyseurs pour la dissociation de l'eau comprennent principalement le nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), le graphène, les nanotubes de carbone (NTC), l'oxyde de graphite (OG), l'oxyde de graphite réduit (OGR) et d'autres formes de matériaux contenant du carbone. D'une manière générale, ces matériaux seuls et sans modification ne présentent pas d'activités significatives pour la RDH et la RDO [50].

Des progrès récents ont démontré que le dopage des matériaux à base de carbone aux hétéroatomes, comme l'azote (N), le bore (B), le soufre (S) et le phosphore (P), a montré des activités électrocatalytiques prometteuses en raison de la polarisation de la charge résultante de la différence d'électronégativité entre le carbone et les hétéroatomes [51].

Tous les matériaux en graphite présentent certains défauts dans la pratique, et les types de matériaux différents présentent des types de défauts différents. Les défauts donnent lieu à une variété d'applications spéciales, telles que l'amélioration de la résistance mécanique, la conductivité électrique, la capacité de stockage d'énergie pour les applications de batterie, pour ne citer que quelques exemples [52]. Ces matériaux peuvent être fonctionnalisés chimiquement et/ou décorés avec des nanoparticules métalliques et des enzymes pour conférer ou améliorer une nouvelle activité catalytique. Par exemple, le carbone contenant divers sites actifs, tels que des groupes fonctionnels ou des matériaux carbonés poreux sulfonés, présente une réactivité élevée dans des réactions catalytiques diversifiées par rapport à leurs homologues non poreux [53-56].

Nous allons présenter quelques études réalisées sur la RDH et la RDO ou bien bi-fonctionnels en utilisant divers matériaux à base de carbone comme électrocatalyseurs.

I.B.2.1 Electrocatalyseurs cathodiques pour l'électrolyse de l'eau

Eun Ju Ra et al ont montré que le graphène dopé à l'azote fournissait une densité de spin et de charge supplémentaire autour des atomes d'azote et les sites catalytiques actifs étaient déterminés par les densités particulières. Ils ont démontré que les atomes d'azote introduisent des défauts et des désordres à la surface du graphène et augmentent la mouillabilité entre l'électrode et l'électrolyte, résultant en l'amélioration des performances électrochimiques [57].

Libin Yang et al ont démontré que les nanoparois de phosphore de cobalt supportées sur un tissu de carbone (CoPNAs/CC) possèdent une excellente activité et durabilité pour l'évolution de

l'hydrogène dans un milieu de 1M KOH, avec la nécessité d'une surtension de 80 mV pour entraîner un courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figure I.9) [58].

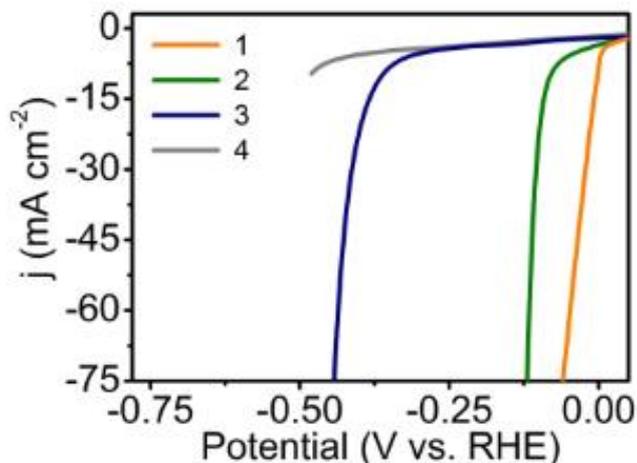


Figure I.9: Courbes de polarisation pour Pt/C sur CC (courbe 1), CoP NAs/CC (courbe 2), $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11 \text{ H}_2\text{O}$ NAs / CC (courbe 3) et CC vierge (courbe 4) avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la RDH [58].

Yanan Chen et al ont synthétisé des nanoparticules de disulfure de fer (FeS_2) chargées et stabilisées sur l'oxyde de graphène réduit (OGR) (Figure I.10). Ils ont démontré que le nano- FeS_2 - OGR nécessite une faible surtension de 139 mV par rapport à RHE pour obtenir une évolution significative de l'hydrogène ($J=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) avec une stabilité à long terme exceptionnelle dans des conditions acides, tandis que le micro- FeS_2 - OGR nécessite un potentiel de 260 mV (Figure I.11) [59].

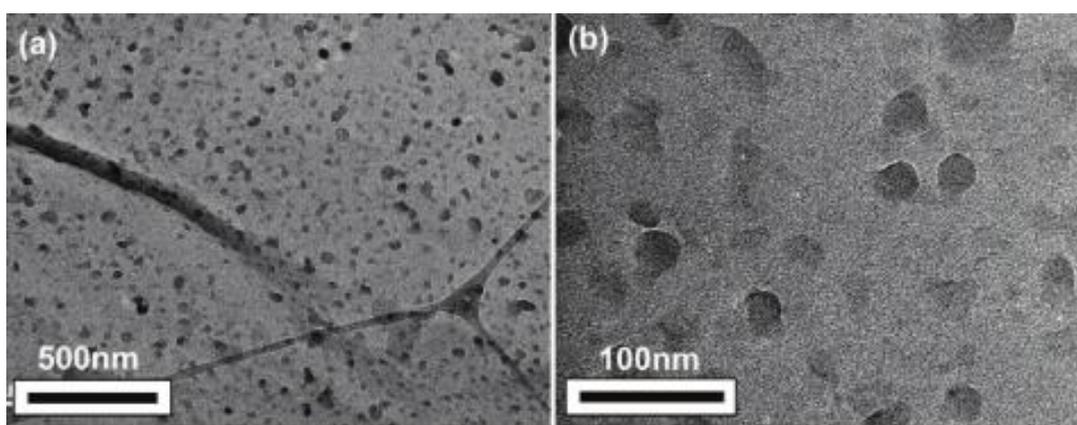


Figure I.10: Caractérisations du nano- FeS_2 - OGR :(a) une image MET de nanoparticules de FeS_2 sur des nanofeuilles OGR et (b) Image MET agrandie [59].

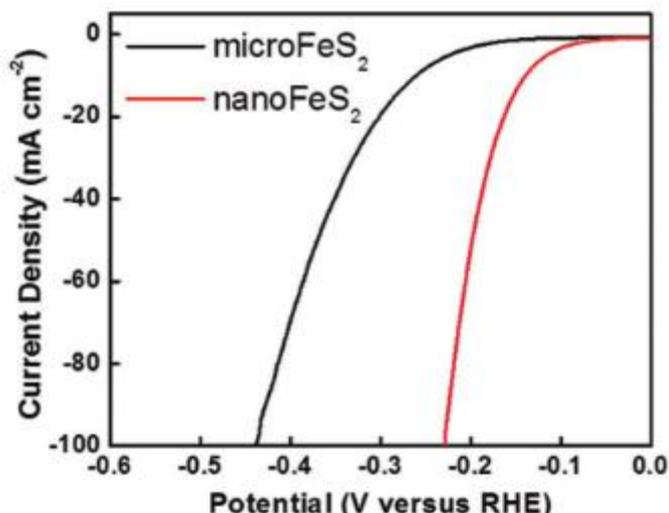


Figure I.11: Courbes de polarisation pour la RDH du nano-FeS₂-OGR par rapport au micro-FeS₂-OGR à 2 mV. s⁻¹ dans 0,5M H₂SO₄ [59].

Manjeet Chhetri et al ont créé une électrode active (Ni/Ni (OH)₂/graphite) afin de l'utiliser pour la génération d'hydrogène. Ils ont remarqué que l'effet synergique du nickel, des îlots d'hydroxyde de nickel colloïdal et la surface améliorée du substrat en graphite facilitant le clivage HO-H suivi d'une recombinaison H(ad) qui se traduit par une densité de courant élevée (200 mA. cm⁻² à une surtension de 0,3 V comparable au platine 0,44 V)(Figure I.12)[60].

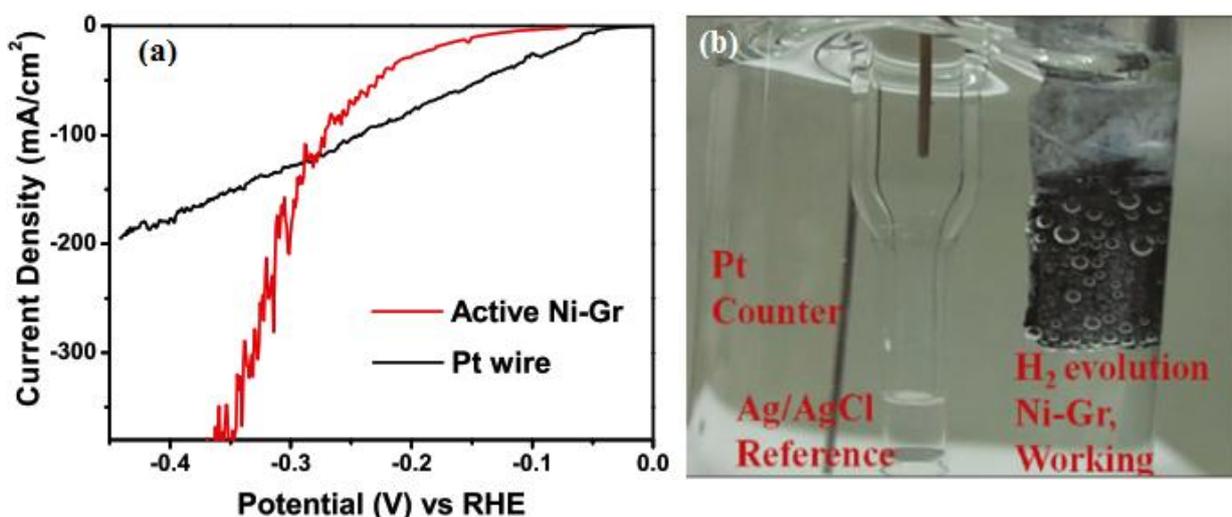


Figure I.12: Test d'activité électrochimique d'évolution de l'hydrogène. (a) La comparaison de l'activité RDH du fil Pt et du Ni-Gr actif et (b) Photographie de l'évolution de l'hydrogène (bulles) lors des tests RDH par LSV (Linear sweep voltametry) [60].

Yao Zheng et al ont couplé le nitrure de carbone graphitique avec du graphène dopé à l'azote (C₃N₄ @ NG) pour produire un catalyseur hybride sans métal. La courbe de polarisation (I-V)

enregistrée sur le $C_3N_4 @ NG$ a montré une surtension de 240 mV pour atteindre une densité de courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour la RDH (Figure I.13a).

Il ont démontré aussi que la résistance faradique inférieure dans le spectre d'impédance électrochimique de l'hybride formé (Figure I.13b), qui est liée à un processus de transfert de charge dans la RDH, indique que les performances électrocatalytiques améliorées du $C_3N_4 @ NG$ proviennent non seulement de sa conductivité électrique accrue en raison de l'incorporation de conducteur NG (graphène dopé à l'azote) dans l'hybride, mais également d'une interaction complexe entre le g- C_3N_4 et le NG pour promouvoir en synergie le processus RDH [61].

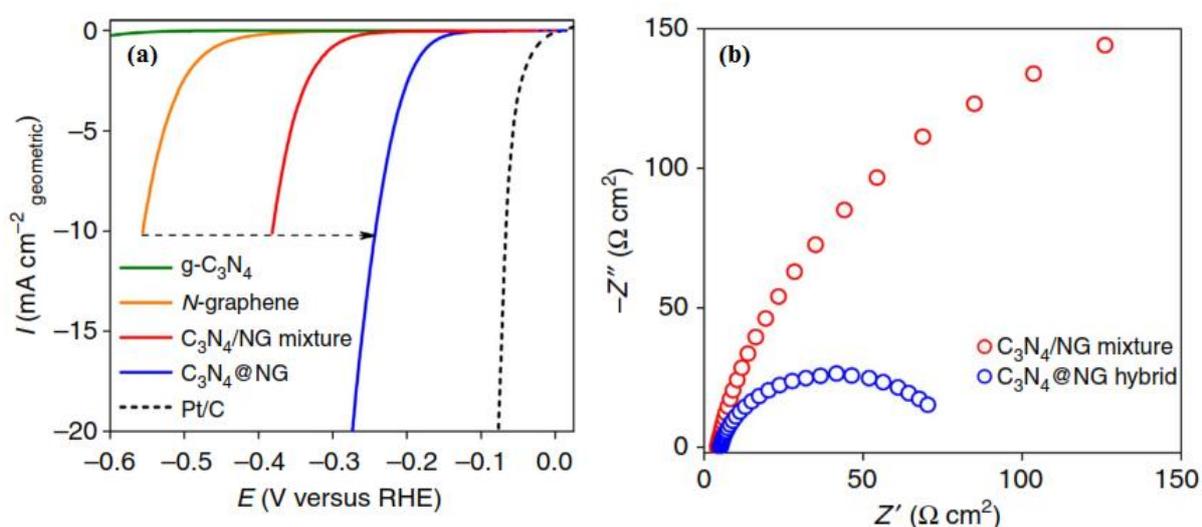


Figure I.13: (a) Courbes de polarisation RDH pour quatre électrocatalyseurs sans métal comparées à 20% Pt / C (électrolyte: $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, vitesse de balayage: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). La courbe se référant à $C_3N_4 @ NG$ a été enregistrée pour l'échantillon à 33 % en poids de g- C_3N_4 dans l'hybride et (b) Spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'hybride $C_3N_4 @ NG$ et le mélange C_3N_4 / NG dans H_2SO_4 ; les données ont été collectées pour des électrodes sous une surtension de 200 mV [61].

Avec sa grande surface spécifique et ses excellentes propriétés électriques, l'oxyde de graphène est considéré comme un support idéal pour les catalyseurs.

Zhou et al ont développé du MoS_2 sur de l'oxyde de graphène comme électrocatalyseur pour RDH. Ce 3D MoS_2 / OG a montré une surface spécifique et une conductivité électrique dues à l'interaction entre la couche 2D du MoS_2 et du OG. Avec un rapport de 2: 5, MoS_2 et OG respectivement, une activité catalytique supérieure pour RDH avec un surpotentiel de 107 mV est démontrée. Ce qui est comparativement plus élevé que celui d'OG pur, comme le montre la Figure I.14.

De plus, la réaction a montré un haut niveau de stabilité avec peu ou pas de changement du courant cathodique pendant 8h de fonctionnement continu. La performance EC globale du composite était supérieure aux performances du catalyseur MoS₂ précédent, ce qui suggère que OG est un cadre bien adapté pour les électrocatalyseurs [62].

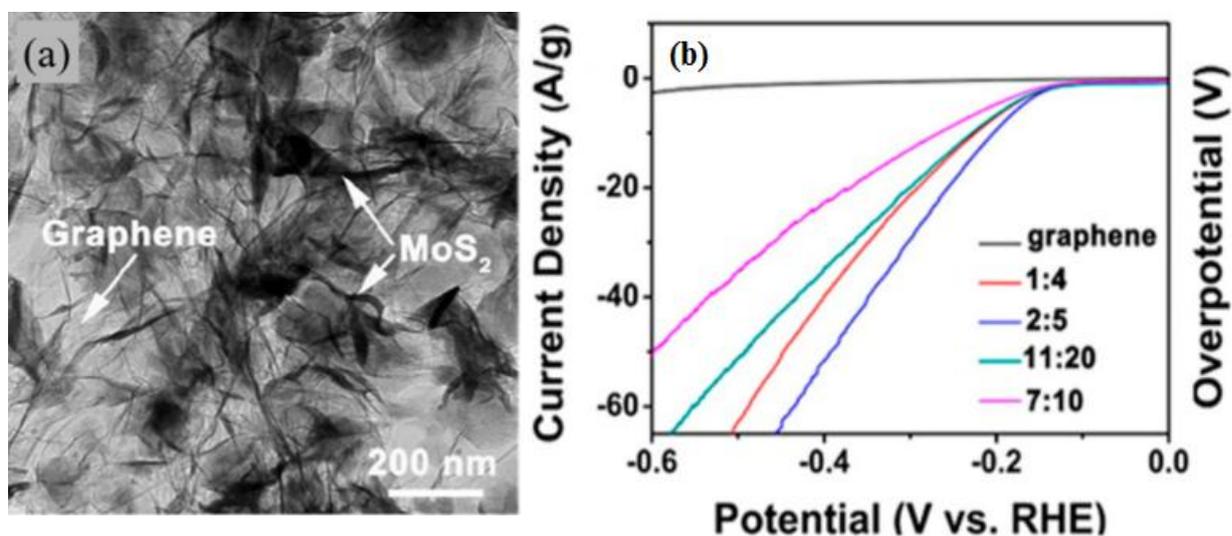


Figure I.14: Oxyde de graphène (OG) appliqué dans les cellules électrochimiques pour les réactions de dissociation de l'eau. (a) Image MET représentative du MoS₂/graphène et (b) Courbes de polarisation du 3D MoS₂/graphène à différentes charges de MoS₂ [62].

Hu et al ont aussi utilisés MoS_x sur OG avec différents degrés d'oxydation grâce à l'utilisation de méthodes chimiques humides faciles (en appliquant différents rapports de poids de graphite et de KMnO₄, OG, avec différents degrés d'oxydation) comme électrocatalyseur pour RDH. Ils ont observé que le composite MoS_x/OG avec un rapport 1:4 de graphite et KMnO₄, respectivement, noté MoS_x/GO₂ avec un rapport I_D/I_G (I_D et I_G sont les intensités de vibrations Raman relatives aux structures avec défauts et sans défauts, respectivement) de 0,88 a présenté les meilleures performances avec une surtension de 180 mV (Figure I.15). En plus, ils ont démontré que le composite MoS_x / GO₂ a la plus petite valeur de résistance de transfert de charge parmi tous les échantillons préparés, en raison du transport rapide des électrons entre le site actif et l'électrode. Ceci montre qu'en modifiant le degré d'oxydation dans le OG, les performances catalytiques peuvent être améliorée [63].

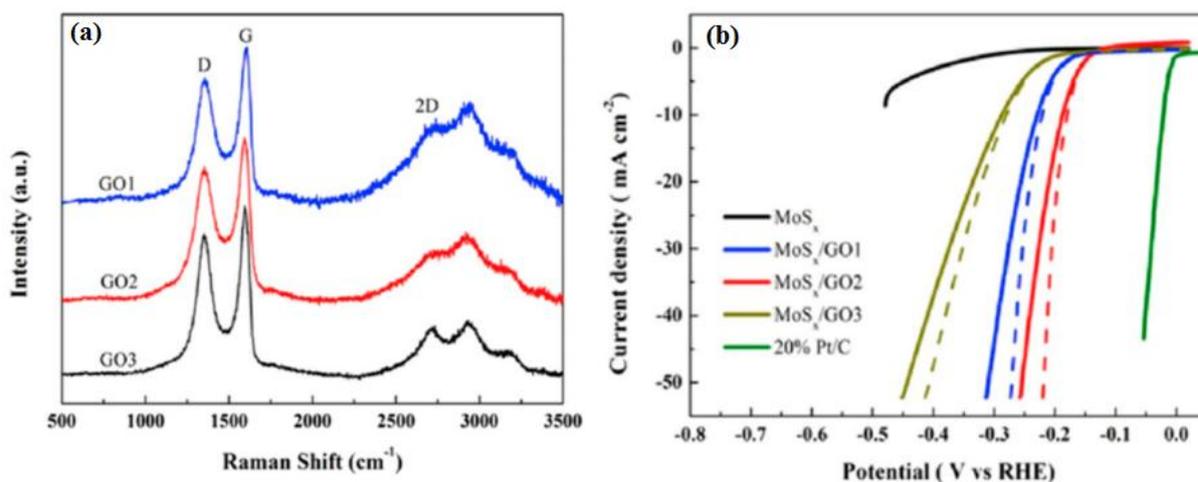


Figure I.15: (a) Spectres Raman de différents GO et (b) Courbes de voltammogramme à balayage linéaire (LSV) dans 0,5M H₂SO₄ pour différents électrocatalyseurs MoS_x / OG [63].

I.B.2.2 Électrocatalyseurs bifonctionnels

Jianping Lai et al ont rapporté un électrocatalyseur constitué de carbone poreux tri-dopé à l'azote, au phosphore et à l'oxygène @ tissu de carbone oxydé (ONPPGC / OCC) (Figure I. 16) pour la RDH et la RDO dans toutes les valeurs de pH. Cet électrocatalyseur à atteindre 10 mA. cm⁻² à des surtensions de 446 et 410 mV pour la RDH et la RDO, respectivement (Figure I.17) [64].

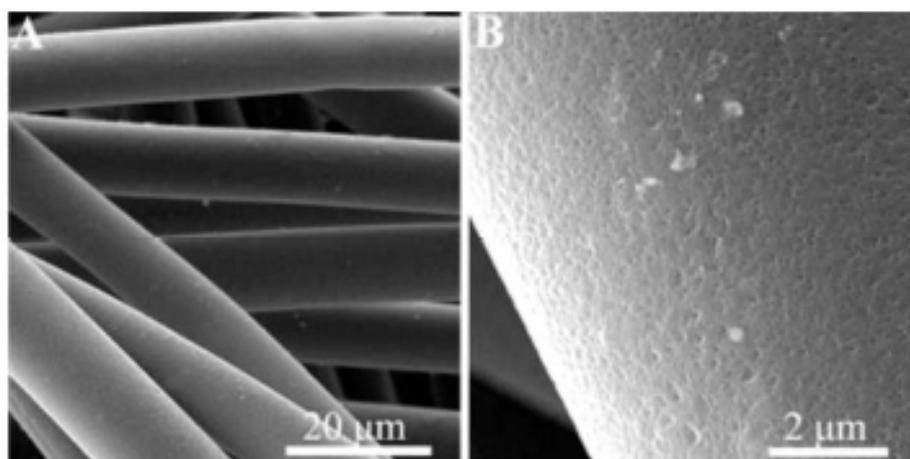


Figure I.16: (A, B) Images MEB de ONPPGC / OCC [64].

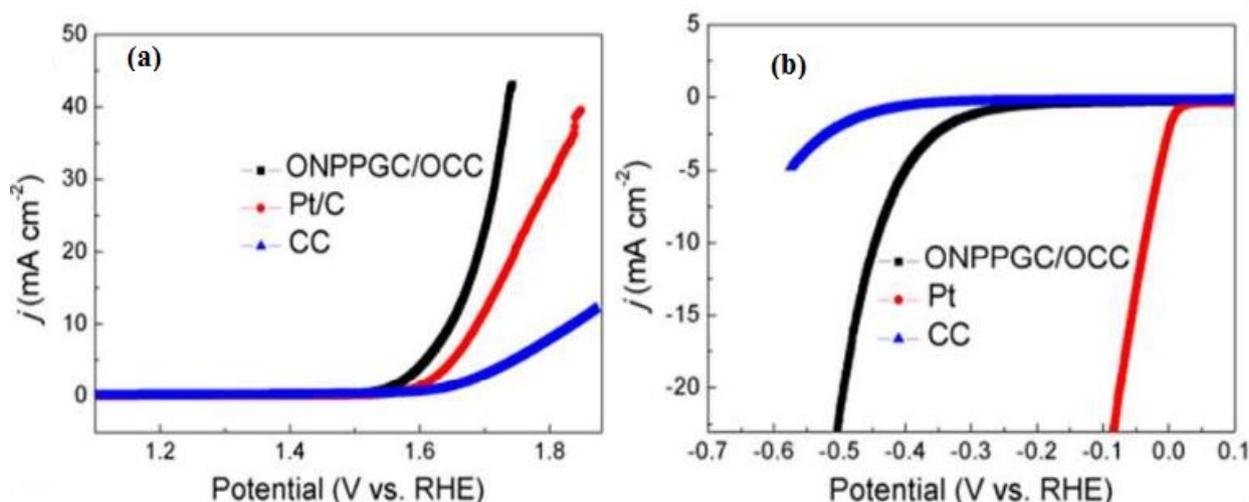


Figure I.17: Courbes LSV pour ONPPGC / OCC, CC et Pt / C avec une vitesse de balayage de $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans 1M KOH pour (a) la RDO et (b) la RDH [64].

Bitu Bayatsarmadi et al ont présenté pour la première fois une méthode soigneusement conçue pour la synthèse d'une série de sphères de carbone nanostructurées dopées avec l'azote et une trace de cobalt (1 at %) comme co-électrocatalyseurs pour la dissociation de l'eau dans des solutions alcalines. Ils ont montré que parmi les catalyseurs élaborés, le meilleur est le carbone mésoporeux dopé avec le Cobalt et le Nitrogène et qui est inter-relié avec des feuilles de carbone dopé N (Co-NMC)1 / NC. Des surtensions de 220 et 350 mV pour atteindre une densité de courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour la RDH et la RDO, respectivement, ont été obtenues. Ces valeurs sont plus petites que les valeurs précédemment rapportées pour les homologues dopés dans les mêmes conditions et sans utilisation des métaux précieux [65].

Yang Hou et al ont développé une électrode de carbone dopée (Co-Nx|P-GC) sur une feuille de graphène exfolié flexible (FEG). Ils ont montré que dans l'hybride Co-Nx|P-GC/FEG résultant, les nanoparticules de Co-Nx|P-GC sont fortement couplées avec FEG, produisant une superstructure hybride 3D avec une grande surface spécifique ($164 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le Co-Nx|P-GC/FEG obtenu affiche une excellente activité RDO dans les milieux basique avec des surtensions de 1,55 et 1,61 V pour atteindre des densités de courant de 10 et $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivement (Figure II.18a). Ils ont en outre étudié les propriétés catalytiques de Co-Nx|P-GC/FEG pour la RDH dans une solution de 1M KOH . Leur courbe de polarisation a montré un potentiel d'apparition beaucoup plus faible à $-0,23 \text{ V}$ et une densité de courant supérieure à celles des autres échantillons, mettant en évidence l'effet synergique des centres actifs Co-Nx et du dopage P dans l'optimisation de la distribution des charges à la surface du carbone, contribuant à une activité catalytique élevée et une excellente stabilité (Figure II.18b)[66].

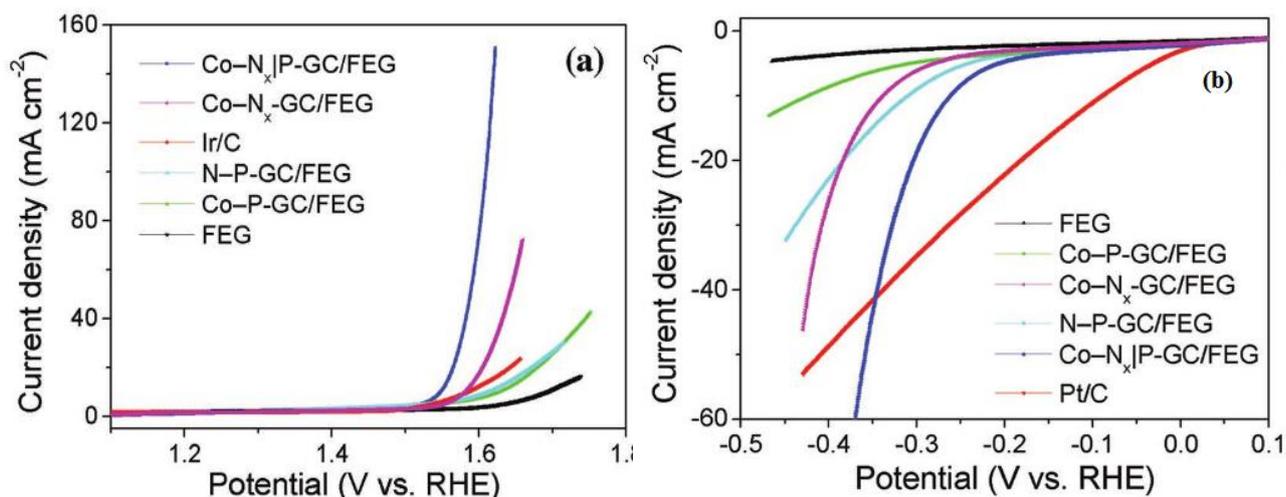


Figure I.18: Courbes de polarisation de différents échantillons pour : (a) la RDO et (b) la RDH [66].

I.B.2.3 Électrocatalyseurs pour RDO

La réaction d'évolution de l'oxygène (RDO) est le problème majeur pour développer une électrolyse de l'eau viable et rentable, un processus clé dans la production de carburants renouvelables.

Les oxydes de métaux de transition abondants en terre sont d'excellents catalyseurs RDO dans des conditions alcalines. Parmi eux, les plus efficaces sont généralement à base de Ni ou de Co, avec d'autres métaux incorporés à de faibles concentrations, ou comme dopants pour améliorer les performances. Bien que le rôle du fer soit censé être fondamental pour beaucoup de ces catalyseurs RDO, de façon surprenante, tous les oxydes de fer ont montré, jusqu'à présent, des performances significativement médiocres, apparaissant comme les mauvais catalyseurs RDO. C'est le cas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite, ou plus communément appelé «rouille»), un oxyde peu coûteux, très stable et non toxique. Des études approfondies ont été effectuées sur le réglage de la structure électronique de l'hématite pour améliorer son activité catalytique sur la dissociation de l'eau. Parmi eux, le dopage avec des impuretés métalliques et non métalliques a été spécialement abordé. En général, l'incorporation de métaux de transition a été considérée comme une approche efficace pour augmenter l'activité catalytique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Malheureusement, les résultats sur l'hématite ont été modestes, par rapport à l'état de l'art [67].

Il a été démontré qu'un réseau de nano tiges de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cultivées sur un tissu en carbone CC peut être directement utilisé comme anode d'évolution d'oxygène dans des électrolytes alcalins. Cette électrode présente un surpotentiel de début (η) de 330 mV avec une activité catalytique supérieure aux nanotiges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préformées et immobilisées sur CC à l'aide d'un liant

polymère. Cette structure conduisait à une densité de courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à une surtension de 420 mV et conservait son activité catalytique pendant au moins 10h (Figure I.19) [68].

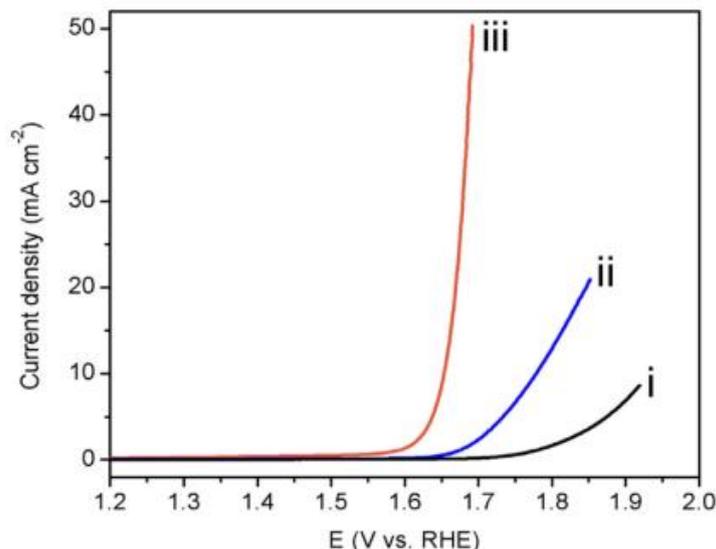


Figure I.19: Courbes de polarisation pour RDO sur un tissu en carbone CC (i), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotiges + CC (ii) et réseau de nanotiges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / CC (iii) [68].

I.B.3 Objectifs de la thèse

Dans le but d'améliorer l'activité électrochimique et de surmonter les coûts liés à la production d'électrodes pour la décomposition de l'eau, de nombreux échantillons d'origines différentes (obtenus en quantité suffisante à partir de graphite disponible dans le commerce grâce à des procédures de préparation bien établies) ont été testés au cours de ce travail.

Nous avons utilisé différents matériaux de graphite commerciaux, contenant différents défauts et impuretés, pour la dissociation de l'eau. Nous présentons un exemple d'électrode en matériau graphite qui a été modifiée par recuit à basse température (400 °C) en tant qu'électrodes efficaces pour la RDH et la RDO dans des solutions alcalines.

Ensuite, nous avons préparé des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'aide d'extrait de feuilles d'olivier qui contient une gamme de polyphénols qui peuvent agir comme agent réducteur et protecteur pour leur utilisation comme catalyseurs sur la surface d'électrodes de carbone en tant que support efficace pour l'électrolyse de l'eau où probablement cette combinaison se traduit par une grande amélioration des performances d'électrolyse de l'eau à un potentiel relativement faible.

Chapitre II:
Partie
expérimentale

II. Partie expérimentale

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour étude, élaboration et caractérisation des différents catalyseurs et pour mesurer leur activité électro catalytique de réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO) dans une solution de NaOH, H₂SO₄ ou Na₂SO₄.

II.1 Méthodes et conditions expérimentales**II.1.1 Matériaux en carbone**

Divers échantillons de carbone rectangulaires ou de forme cylindrique ayant des diamètres allant de 2 à 7 mm ont été utilisés. Un premier échantillon était un graphite de qualité nucléaire (NG) fabriqué par Carbone Lorraine, France. Un deuxième a été extrait des batteries Panasonic et nommé (PSG). Le troisième échantillon nommé (CND) provenait de Conradty Carbon Noris D, Nürnberg - Allemagne. Ces matériaux sont généralement fabriqués par le frittage de la poudre de carbone graphité avec l'ajout de liants céramiques (argile) ou organiques.

II.1.2 Synthèse des nanoparticules par chimie verte

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer, qui seront par la suite déposées sur les électrodes en carbone, en utilisant l'extrait des feuilles d'olivier.

II.1.2.1 Feuille d'olivier

Les feuilles d'olivier (*Olea europaea*) (Figure II.1) sont recommandées pour leurs propriétés hypotensive et hypoglycémiantes [69].



Figure II.1: Image des feuilles d'oliviers [69].

II.1.2.2 Pourquoi les feuilles d'olivier ?

Parallèlement à l'huile, les feuilles d'olivier contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques:

- les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E. 3,4-DHPEA-EDA

De ce fait, les feuilles d'olivier sont extrêmement riches en polyphénols [70] (Figure II.2).

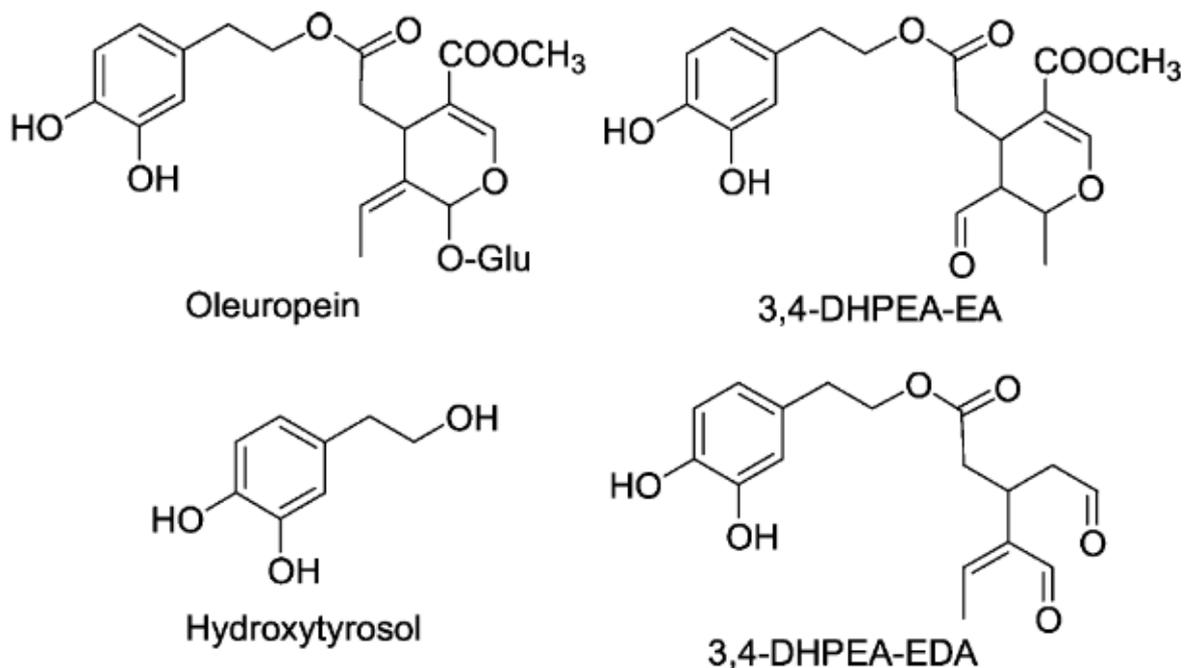


Figure II.2: Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [70].

II.1.2.3 Procédure de synthèse des nanoparticules (NPs) d'hématite par chimie verte

***Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier:** Une poignée de feuilles d'olivier fraîches a été nettoyé puis séché, une infusion de ces feuilles d'olivier a été préparé par ajout de 10 g de feuilles bien séchées a un litre d'eau distillée, l'infusion a été refroidi puis filtrée afin d'enlever les particules de feuilles (Figure II.3a).

***Préparation des NPs d'oxyde de fer:** 0,6 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans 50 ml d'eau distillée. Ensuite, 30 ml de l'extrait de feuilles d'olivier ont été ajoutés dans la solution de nitrate de fer. Enfin, le mélange a été transféré dans un ballon à fond rond équipé d'un condenseur et laissé sous agitation magnétique à 70 °C pendant 2h pour obtenir enfin une solution contenant des nanoparticules d'oxyde de fer (Figure II.3b).

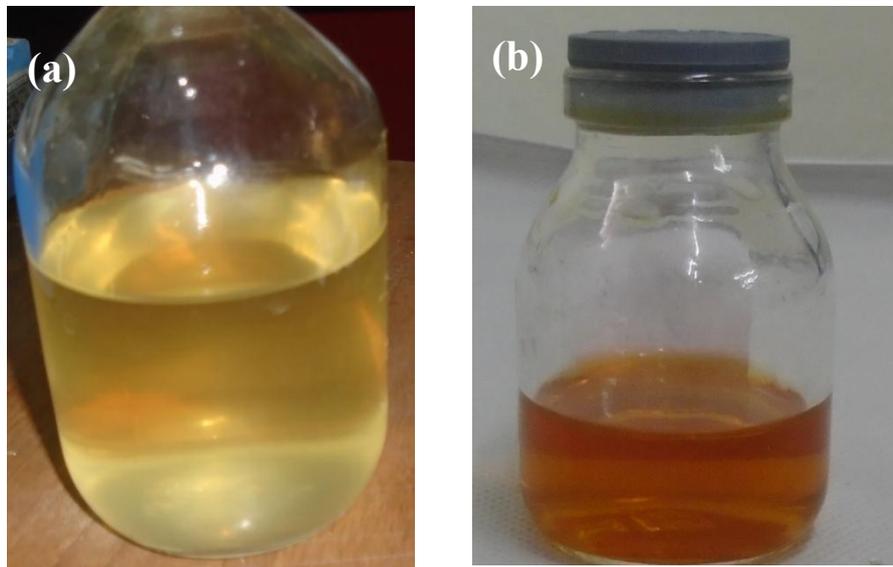


Figure II.3: Image photographique de (a) : l'extrait de feuilles d'olivier et (b) : NPs d'oxyde de fer.

II.1.3 Dépôt de nanoparticules d'hématite sur les tiges de carbone

Les échantillons de carbone ont été rapidement plongés dans la solution d'hématite colloïdale à température ambiante plusieurs fois (5, 10 et 20 cycles) et séchés après chaque immersion à 100 °C. Un cycle dure environ 1 minute et peut être effectué plus rapidement en utilisant un trempage motorisé avec séchage à air chaud.

II.1.4 Traitements thermiques

Les traitements thermiques effectués à une température inférieure à 450 °C sont réalisés dans un four plat, composés de deux résistances chauffantes. Les échantillons sont introduits dans le four à la température ambiante. Les matériaux en carbone ont été recuits à 350, 400 et 450 °C pendant

1h dans un creuset en alumine recouvert de fibres d'alumine pure (pour éviter une oxydation et une décomposition sévères du carbone) sous atmosphère d'air. Cependant, seulement une température de 400 °C pendant 1h est choisi car le recuit à 350 °C a montré des résultats électrocatalytiques moins intéressants, tandis que le recuit à 450 °C a conduit à une perte excessive de résistance de cohésion des matériaux. Un traitement thermique pendant 1 heure à 400 °C dans le même creuset recouvert de poudre d'Al₂O₃ a été conduit pour les échantillons décorés par les nanoparticules d'hématite.

II.2 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les différentes propriétés de nos matériaux sont brièvement décrite dans cette partie. Leur structure cristalline a été étudiée par diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman. L'état de surface ainsi que la morphologie des matériaux ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET). Le comportement thermique des différents matériaux utilisés a été suivi à l'aide d'analyses thermiques effectuées par analyse thermo gravimétrique(ATG). La surface spécifique des électrodes en carbone a été déterminée à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les méthodes utilisées pour évaluer les activités électrochimiques des électrodes élaborées sont également détaillées dans cette partie.

II.2.1 Techniques de caractérisation physico-chimique

II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. En effet, l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions. Lorsque la distribution des atomes est périodique, les ondes diffusées peuvent conduire à des interférences si elles sont en phase. Les ondes émises en phase correspondent à la direction de diffraction qui est définie par la relation de Bragg [71]:

$$2d(hkl) \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

- d (hkl) est la distance inter-réticulaire d'une famille de plan (hkl),
- θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon,
- λ est la longueur d'onde du faisceau incident,
- n est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.

Le diffractomètre utilisé est de type Panalytical EMPYREAN X-ray diffractomètre (Figure II.4) avec une source de rayons X en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) au sein de l'école nationale polytechnique de Constantine.



Figure II.4: Photographie du diffractomètre utilisé.

II.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est une moyenne d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 5 et 30 kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (200 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes haute résolution.

Les caractérisations morphologiques des nos échantillons ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM-7100F (Figure II.5) couplé avec Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), au niveau de l'unité de recherche sciences des matériaux et applications, université de Constantine1, Constantine.



Figure II.5: Photographie du Microscope Electronique à Balayage.

II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les études morphologiques réalisées par spectroscopie électronique à balayage (MEB) ont été complétées par une analyse systématique en microscopie électronique en transmission (MET). Cette méthode d'analyse, fournit une information locale et renseigne sur la structure à l'échelle de l'atome (défauts, joints de grains, arrangement atomique) et sur la morphologie des matériaux (taille, porosité). Le microscope électronique utilisé est un JEOL (JEM-F200) (Figure II.6), fonctionnant à une tension accélératrice de 200 KV. Cette analyse a été effectuée chez Jeol France.



Figure II.6: Photographie du Microscope Electronique en Transmission.

II.2.1.4 Mesure de la surface spécifique et la porosimétrie

La structure poreuse et la surface spécifique d'un échantillon sont deux facteurs déterminant pour l'activité catalytique. La surface spécifique d'un matériau représente la surface totale accessible aux molécules gazeuses par unité de masse du solide. Le principe physique repose sur l'adsorption de gaz à basse température. La quantité de gaz (azote adsorbé) par le solide à basse température et à une pression relative donnée permet de déterminer la surface spécifique.

Le phénomène d'adsorption, à la surface d'un solide, met en jeu des interactions faibles entre les molécules de gaz et le solide (forces de Van der Waals) qui se manifestent toujours à basse température quelle que soit la nature chimique des échantillons. Le calcul de la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption est fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [72].

L'appareil utilisé est un Micromeritics Tristar II 3020 (Figure II.7) au sein de laboratoire de céramiques à l'université de Constantine 1, le gaz adsorbé est l'azote. L'analyse est effectuée sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) à la température de liquéfaction de l'azote (77 °K ; -196 °C). Elle consiste en l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz dans le porte échantillon. Pour l'étude de la surface spécifique de nos matériaux, les échantillons sont tout d'abord dégazés pendant 12 heures à 200 °C puis les mesures sont réalisées dans l'azote liquide.



Figure II.7: Photographie de l'Analyseur de surface Micromeritics Tristar II 3020.

La courbe du volume de N_2 adsorbé à une température fixée est tracée en fonction de la pression P d'adsorbat, plus généralement P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat : il s'agit d'une isotherme d'adsorption [72]. L'isotherme d'adsorption donne accès à la surface spécifique, au volume poreux total ainsi qu'à la texture poreuse de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, qui se produit après saturation du gaz, renseigne sur la distribution poreuse de l'échantillon.

Il existe quatre familles de pores classifiées en fonction de leur taille :

- Les ultramicropores: $d_{\text{pores}} < 0.7 \text{ nm}$
- Les micropores: $0.7 \text{ nm} \leq d_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$
- Les mésopores : $2 \text{ nm} \leq d_{\text{pores}} \leq 50 \text{ nm}$
- Les macropores : $d_{\text{pores}} > 50 \text{ nm}$

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe 6 types d'isothermes caractéristiques selon le type de matériaux. La Figure II.8 présente les six types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés.

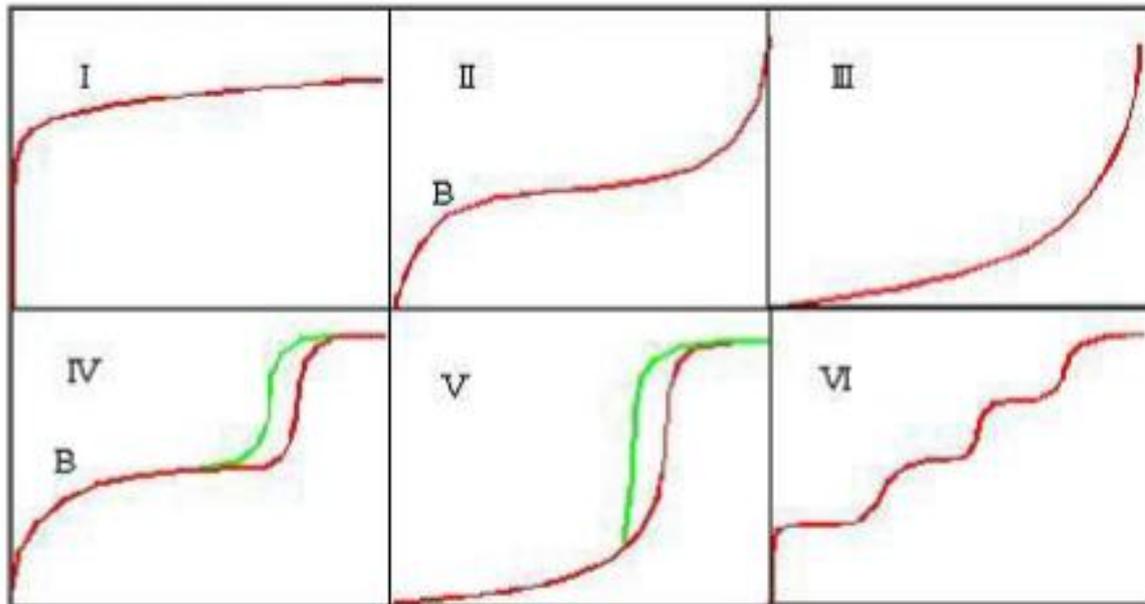


Figure II.8: Les 6 types d'isothermes d'adsorption [73].

L'isotherme de type **I** est caractéristique des solides **microporeux**. L'adsorption se fait à des pressions relatives basses. Due à la forte interaction entre le gaz et les parois des pores (chimisorption).

L'isotherme de type **II** caractérise des solides **macroporeux**. Ou des solides **non poreux**. C'est à basse pression relative que la monocouche de molécule de gaz se forme et il ya formation de multicouches de molécules de gaz à plus haute pression relative (adsorption physique).

L'isotherme de type **III** caractérise les matériaux du même type que pour les isothermes de type II mes les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles.

L'isotherme de type **IV** caractérise les solides **mésoporeux**. A basse pression relative, l'adsorption est de type **macroporeuse** (isotherme type **II**), puis à pression relative haute, le phénomène de condensation apparaît suite à la formation d'une multicouche de gaz dans les mésopores. Le phénomène n'est pas réversible ; on observe une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

L'isotherme de type **V** caractérise les matériaux du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré (comme pour l'isotherme de type III).

L'isotherme de type **VI** est caractéristique des solides **ultramicro poreux**. Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres [73].

II.2.1.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. L'équipement utilisé pour ces analyses est un METTLER Toledo TGA 2 instruments (Figure II.9). Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous air, de l'ambient jusqu'à une température de 400 °C avec une rampe de montée en température de 5 °C. min⁻¹.



Figure II.9: Photographie de l'Analyseurs thermogravimétriques (ATG).

II.2.1.6 La technique GD-OES (Glow Discharge- Optical Emission Spectrometry) ou SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente)

Cette méthode permet d'obtenir une analyse en profile de la composition chimique du matériau (matériaux conducteurs).

Le procédé consiste à introduire de l'argon dans la chambre d'analyse sous basse pression. Un plasma est généré par la création d'une décharge entre l'anode et l'échantillon, qui joue le rôle de cathode. Des atomes sont arrachés à la surface de l'échantillon puis projetés dans le plasma, où ils sont excités. Lorsqu'ils retournent à leur état stable, ils émettent un rayonnement dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes d'origine. Les différentes longueurs d'ondes

(raies) émises sont séparées par le polychromateur et envoyées sur des détecteurs. Chaque position de détecteur correspond une longueur d'onde et donc un élément [74].

L'appareil utilisé est de type HORIBA Scientific Pulsed RF GDOES afin de déterminer la composition chimique du catalyseur après le test électrochimique. L'analyse est effectuée à l'école nationale polytechnique de Constantine.

II.2.1.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la microstructure des cristaux de graphite. Cette technique se prête bien à l'étude des matériaux carbonés car elle est très sensible aux liaisons covalentes de type C-C ce qui permet d'avoir avec peu de difficulté des informations sur la structure du graphite.

Les analyses de spectroscopie Raman ont été menées sur un spectromètre Horiba Lab RAM HR (Figure II.10) avec un laser de longueur d'onde 473 nm, au niveau de l'unité de recherche sciences des matériaux et applications, université de Constantine1, Constantine.



Figure II.10: Photographie du spectromètre Raman.

- *Spectroscopie de diffusion Raman dans les carbonés sp^2*
 - a) *Bandes intrinsèques et bandes de défauts*

Le spectre Raman du carbone graphitique est connu pour fournir des informations structurales détaillées, ce qui fait de la spectroscopie Raman une outil très fréquemment utilisée ces quatre dernières décennies pour l'étude des matériaux carbonés. Historiquement, elle a joué un rôle important pour la caractérisation du graphite pyrolytique, des fibres de carbonés, des carbonés vitreux, des mousses graphitiques à base de brai, des rubans nanographitiques, des

nanotubes de carbones, des fullerènes et du graphène. Par exemple, le graphite ordonné de type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) est caractérisé par une seule bande située à 1580 cm^{-1} (la bande *G*) au premier ordre du spectre Raman (Figure II.11a). Cette bande correspond à un mode de vibration doublement dégénéré de symétrie E_{2g} provenant du centre de la Zone de Brillouin (ZB) et est permise par les règles de sélection Raman pour tous les carbones sp^2 .

Cependant, l'introduction du désordre au sein de la structure (dopage, bordures, défauts,...) rompt la symétrie du cristal et active certains modes de vibration qui devraient être silencieux. Ces bandes Raman supplémentaires de premier ordre s'appellent les bandes de défauts : l'une, dite *D*, s'observe à $\sim 1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ et l'autre, dite *D'*, se situe à $\sim 1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ (voir la Figure II.11b). La bande *D* correspond au mode de respiration ("breathing mode" en anglais) de symétrie $A'1$ impliquant les phonons situés en bordure de la ZB (aux alentours du point K). La bande *D'* est associée aux vibrations du réseau proches du centre de la zone de Brillouin.

Le deuxième ordre du spectre Raman de HOPG est caractérisé par la présence d'une bande relativement intense située à 2700 cm^{-1} (la Figure II.11a). Cette bande nommée *G'* (ou *2D*) a été citée par Nemanich et Solin et correspond à l'harmonique de la bande *D*, mais par rapport à cette dernière, sa présence est permise par les règles de sélections Raman pour le carbone sp^2 . De plus, l'origine de ces deux bandes est due au même processus physique connu sous le nom du processus de double résonance. Nous observons également l'apparition d'une bande supplémentaire à $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ (la Figure II.11b) associée au mode de combinaison *D+D'* aussi induit par le désordre.

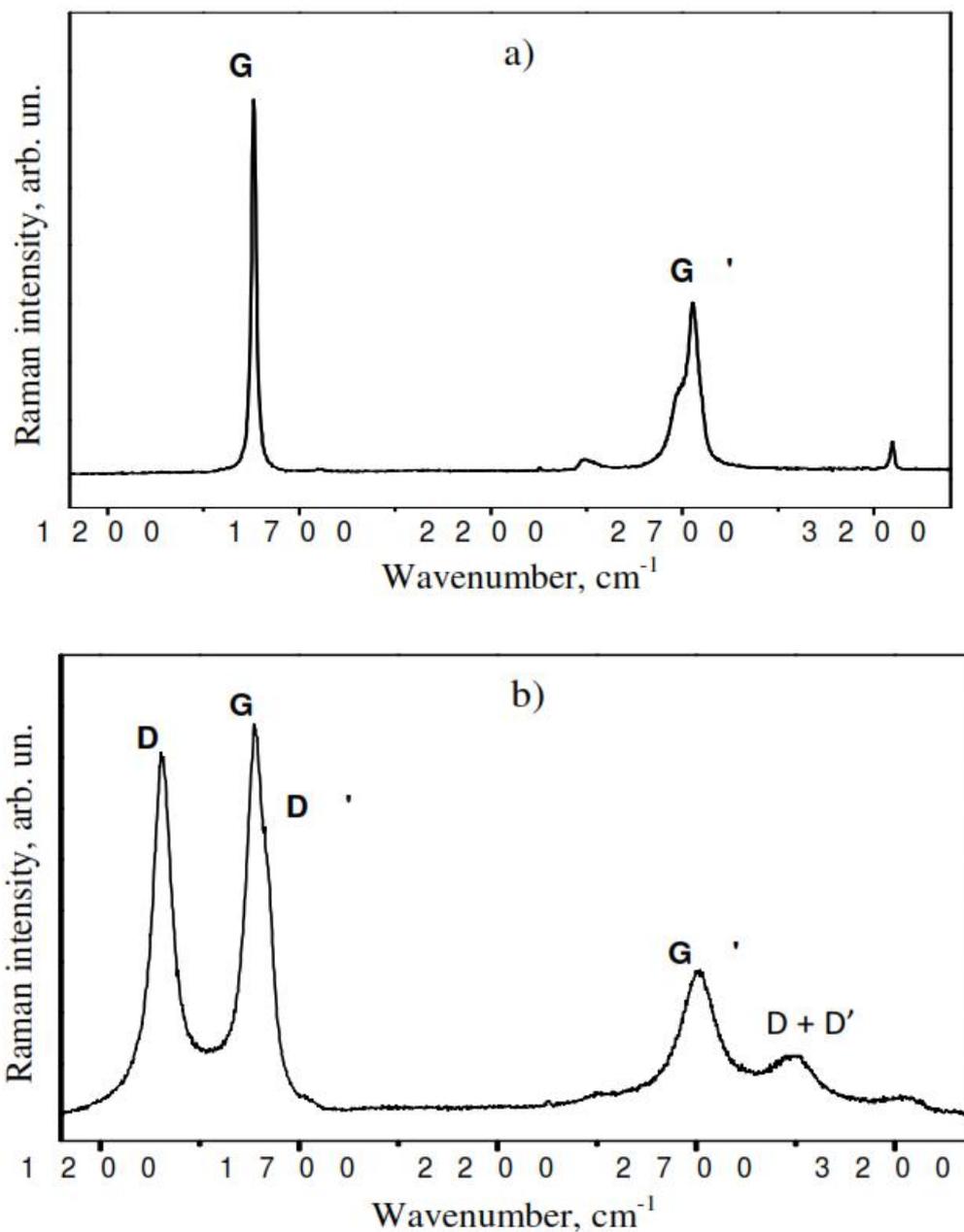


Figure II.11: Spectres Raman de: a) HOPG et b) Graphite avec défauts [75].

a) Estimation du désordre structural des carbones au moyen des rapports d'intensités des bandes D, D' et G

L'estimation du désordre structural des carbones sp^2 par spectroscopie Raman suscite un grand intérêt chez plusieurs spécialistes dans le monde. Il est connu que le paramètre I_D/I_G est sensible au degré d'ordre structural : plus la structure du matériau est ordonnée, plus ce paramètre diminue, et vice-versa [75].

II.2.2 Techniques d'analyse électrochimique

II.2.2.1 Montage électrochimique expérimentale

Cette section fait une description sommaire du montage électrochimique et des appareils utilisés au cours du projet de doctorat.

II.2.2.1.1 Appareillage

L'étude électrochimique a été réalisée à ENPC de Constantine, à l'aide d'un potentiostat SP-300 (Biologic) (Figure II.12), piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour commander le potentiostat précité.



Figure II.12: Photographie du potentiostat utilisé pour les expériences.

II.2.2.1.2 Cellule électrochimique

Dans la présente étude nous avons utilisé une cellule électrochimique en verre pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq ouvertures rodées, permettant de placer d'une façon fixe et reproductible les différentes électrodes. Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la Figure II.13, la cellule électrochimique à trois électrodes: une électrode de travail (ET), une contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER). Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler le potentiel.

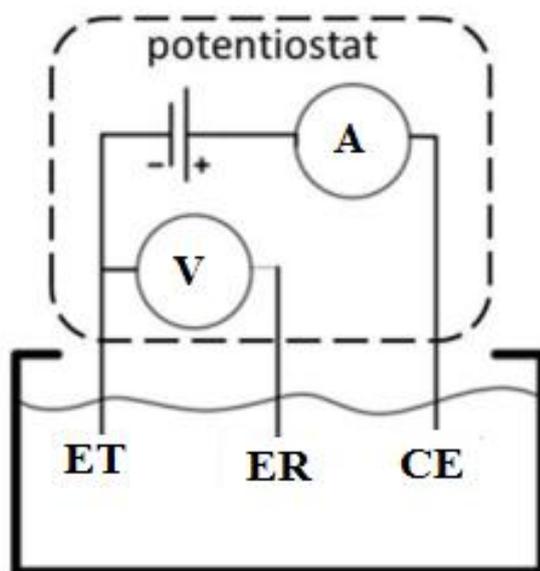


Figure II.13: Configuration de la cellule à 3 électrodes utilisée pour les expériences.

- **Contre-électrode**

Le type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une file de platine. La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

- **Électrode de référence**

La référence utilisée pour les électrocatalyseurs en graphite fut Ag/AgCl en solution aqueuse saturée en KCl, une électrode adaptée pour les environnements alcalins et dont le potentiel est de +0,197 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH ou ENH).

Il est de pratique courante dans la littérature de convertir les potentiels mesurés sur une échelle commune, ERH. Cette dernière correspond à une référence standard dans laquelle le pH de l'électrolyte est pris en compte. La conversion à l'échelle ERH est facilement réalisée avec l'équation de Nernst [76] :

$$E_{ERH} = E_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059pH \quad (II. 2)$$

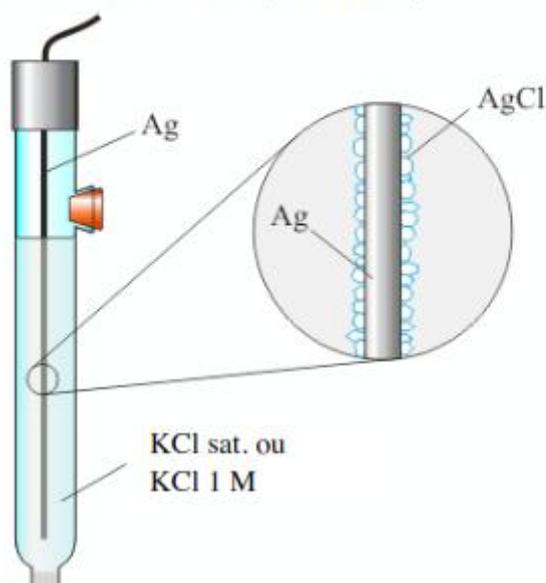
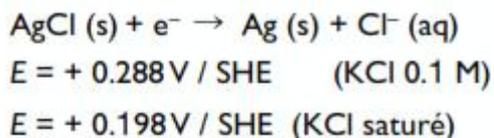
L'électrode de référence utilisée pour les électrocatalyseurs décorés est l'électrode au calomel saturée au chlorure de potassium (ECS).

Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure I ; Hg_2Cl_2 . Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : $Hg / Hg_2Cl_2 / Cl^-$, KCl saturé. Le potentiel de cette électrode est : $E^0 = 0.241$ V à 25 °C, dans KCl saturé [77].

La conversion à l'échelle ERH est facilement réalisée avec l'équation de Nernst,

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{ECS}} + 0.241 + 0.059\text{pH} \quad (\text{II. 3})$$

Electrode AgCl/Ag



Electrode au calomel (Hg₂Cl₂)

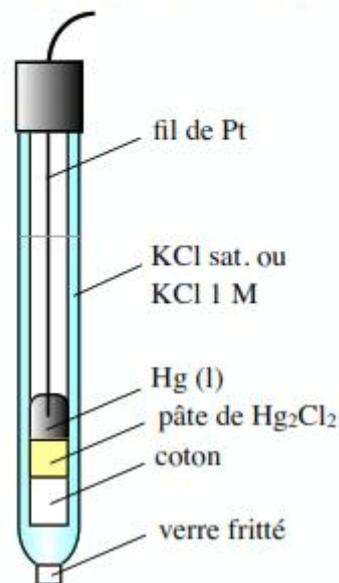
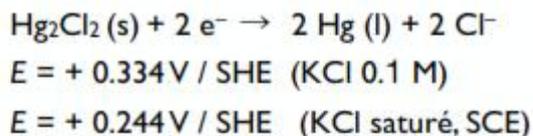


Figure II.14: Schémas des électrodes de références utilisées pour les expériences électrochimiques [77].

- **Électrode de travail**

-Position des électrodes : l'électrode de travail est positionnée parallèlement à la contre-électrode, de manière à obtenir une bonne répartition des lignes de champ. L'électrode de référence est placée au plus près de l'électrode de travail (à environ 3 cm) pour réduire les chutes ohmiques (Figure II.15).

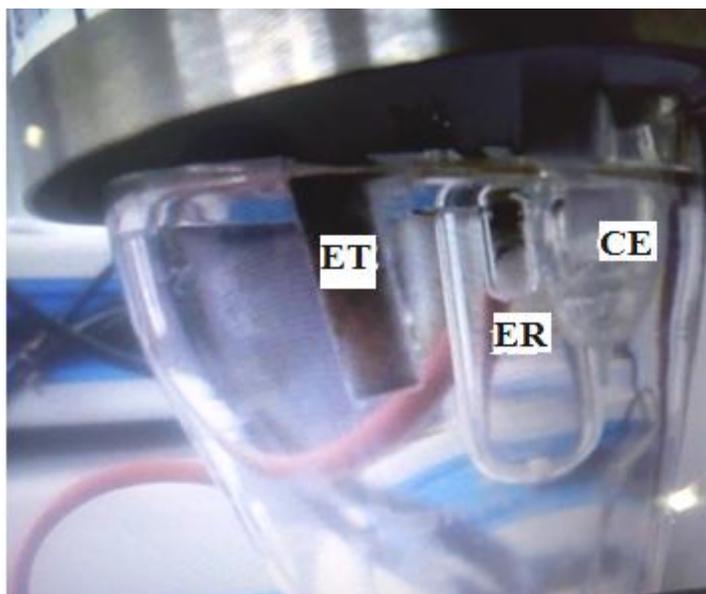


Figure II.15: Position des électrodes lors des études électrochimiques.

-Préparation des électrodes de travail

Pour les mesures électrochimiques, les échantillons ont été utilisés comme ils ont été reçus ou transformés avec du papier abrasif en morceaux rectangulaires (0,5cm X 3cm), puis soigneusement rincés à l'eau ultra pure avant un nettoyage aux ultrasons de 5 minutes dans la même eau. Ils ont ensuite été soumis aux opérations mentionnées ci-dessus.

- **Electrolyte**

Nous avons travaillé en milieu aqueux, avec différents électrolytes supports en fonction des besoins : de l'hydroxyde de sodium NaOH (1 M, pH=14 et 0.5 M, pH=13.7), de l'acide sulfurique H₂SO₄ (0,5 M, pH= 0.3) et du Na₂SO₄ (0,5 M, pH=7.2).

N.B: Nos expériences ont été réalisées sans barbotage d'azote ou d'autres gaz sur l'électrolyte lors des mesures électrochimiques.

II.2.2.2 Techniques de mesure

Dans cette partie on présente les différentes méthodes utilisées pour caractériser le fonctionnement du banc d'essai. La validation expérimentale de notre cellule électrochimique est effectuée, via des techniques électrochimiques. Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la chronoampérométrie, les tracés des courbes intensité-potential et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On décrit dans ce qui suit le principe de ces différentes méthodes.

a. La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

La voltampérométrie à balayage linéaire est une méthode voltampérométrique où le courant au niveau d'une électrode de travail est mesuré tandis que le potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence est balayé linéairement dans le temps. L'objectif est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode.

La RDH sur les catalyseurs en carbone a été étudiée de cette manière en partant du potentiel initial de -0.2 V vs. RHE et en montant jusqu'à 0 V vs. ERH.

La RDO sur les électrocatalyseurs en carbone et ceux décorés par l'hématite a été étudiée de cette manière aussi en partant du potentiel initial de 0 V vs. ERH et en montant jusqu'à 1,4 V vs. ERH.

b. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) est une méthode utilisée pour mesurer le courant d'un système à un potentiel constant. Cette technique consiste à appliquer un potentiel fixe à l'électrode de travail et mesurer l'évolution du courant généré en fonction du temps. Il s'agit d'un outil très utile, entre autres pour évaluer la durabilité d'une électrode en milieu électrochimique.

La chronoampérométrie (CA) a été prise dans un électrolyte alcalin à un potentiel cathodique statique de - 0,7 V par rapport à ERH, et on milieu acide à un potentiel cathodique statique de - 1.5 V par rapport à ERH.

c. Voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique permet de caractériser les phénomènes et réactions ayant lieu à la surface de l'électrode, et en particulier à l'interface entre l'électrocatalyseur et l'électrolyte. Une variation linéaire de potentiel entre deux bornes bien définies est imposée à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. En réponse à cette variation de potentiel, le courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode est enregistré. L'électrode de référence n'étant traversée par aucun courant, son potentiel reste inchangé pendant l'analyse. Les deux bornes sont usuellement choisies à l'intérieur du domaine de stabilité du matériau étudié et de l'électrolyte. Un voltammogramme est obtenu lorsqu'un cycle complet est réalisé : augmentation du potentiel de la borne inférieure à la borne supérieure, puis retour à la borne inférieure. La forme du voltammogramme dépend du choix des bornes, de la vitesse de variation du potentiel et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail.

Les courants observés sont la somme de contributions faradiques liées aux réactions d'oxydoréduction et de contributions capacitives dues à la nature du matériau et à la double

couche à l'interface électrode/électrolyte [36]. Par convention, les courants positifs correspondent à des oxydations tandis que les courants négatifs sont relatifs aux réactions de réduction.

En pratique, nos catalyseurs ont été étudiés entre -0.8 V et 0.8 V vs. ERH à $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et dans différentes électrolytes.

d. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance consiste à perturber le système, en superposant au potentiel de l'état stationnaire considéré, un signal sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence variable (SLIT=système linéaire et indépendant du temps). La comparaison de la réponse du système par rapport au signal imposé permet de mettre en évidence certains phénomènes mis en jeu, tout en les séparant en fonction de leur vitesse [16].

L'impédance de la cellule électrochimique ou de l'électrode est mesurée directement à différentes fréquences. Un potentiel alternatif de faible amplitude est imposé, les parties réelle et imaginaire du courant sont analysées. Le spectre total est obtenu en réalisant une plage considérable de fréquences. Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer plusieurs caractéristiques propres de la cellule électrochimique (conductivité, constante diélectrique et mobilité) et même certains paramètres à la surface de l'électrode (constante d'adsorption et la capacité interfaciale). Habituellement, le spectre d'impédance est représenté à l'aide du diagramme de Nyquist.

Ce diagramme est représenté à la Figure II.16, il consiste en la dépendance de la partie imaginaire ($-Z''$) en fonction de la partie réelle (Z') d'impédance pour toutes les fréquences.

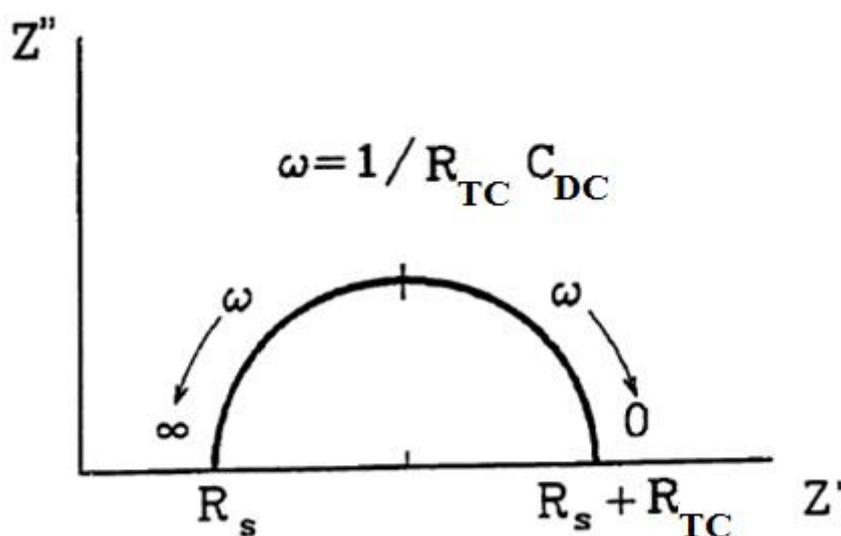


Figure II.16: Diagramme de Nyquist [15].

Le circuit électrique équivalent généralement utilisé pour la RDH est celui d'EPC (l'élément à phase constante ou CPE (constant phase element en anglais)) (Figure II.17). Ce modèle est composé d'une résistance de solution (R_s) en série avec, en parallèle l'élément à phase constante (EPC) et l'impédance faradique (Z_f).

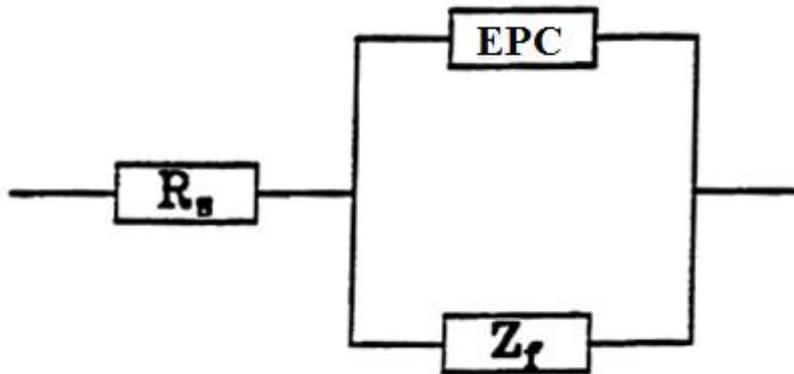


Figure II.17: Modèle représentant l'élément de constante de phase (EPC) [15].

Les mesures d'impédance ont été effectuées à l'aide du logiciel Z Plot / Z View au potentiel de circuit ouvert avec une amplitude d'onde sinusoïdale de 10 mV et une gamme de fréquences de 3 MHz à 100 mHz.

*Chapitre III:
Résultats
expérimentaux
et discussions*

III. Résultats expérimentaux et discussions

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter l'essentiel des résultats de caractérisation des différents matériaux en carbone.

Dans la deuxième partie, nous allons caractériser l'activité électrocatalytique de ces matériaux pour la réaction de dégagement d'hydrogène et d'oxygène en milieu alcalin, neutre ou acide.

Par la suite nous présentons les résultats de la décoration des électrodes en carbone avec des nanoparticules d'oxyde de fer préparées avec de l'extrait de feuilles d'olivier.

III.1 Caractérisation des échantillons de graphite**III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La Figure III.1 montre des images MEB des matériaux non-recuits et recuits. La morphologie de surface du matériau NG apparaît sous la forme de cristallites de carbone de type plaquette empilées comme des feuilles (Figures III.1a et b). Les feuilles empilées en NG indiquent une bonne cristallisation de leur structure.

Les Figures III.1c et d révèlent que le matériau PSG se compose de feuilles minces, froissées et agrégées de manière aléatoire étroitement associées les unes aux autres et formant un solide désordonné. Cependant, la morphologie de surface du CND (Figures III.1e et f) apparaît comme des particules agglomérées presque sphériques qui sont empilées ensemble pour former une structure poreuse relativement fine à côté des feuilles de graphite empilées. Cela peut être bien vu sur les Figures III.2a et 2b.

En raison des surfaces très rugueuses, la comparaison des images des matériaux recuits avec celle des matériaux non-recuits ne permet pas de distinguer un changement important de morphologie après recuit.

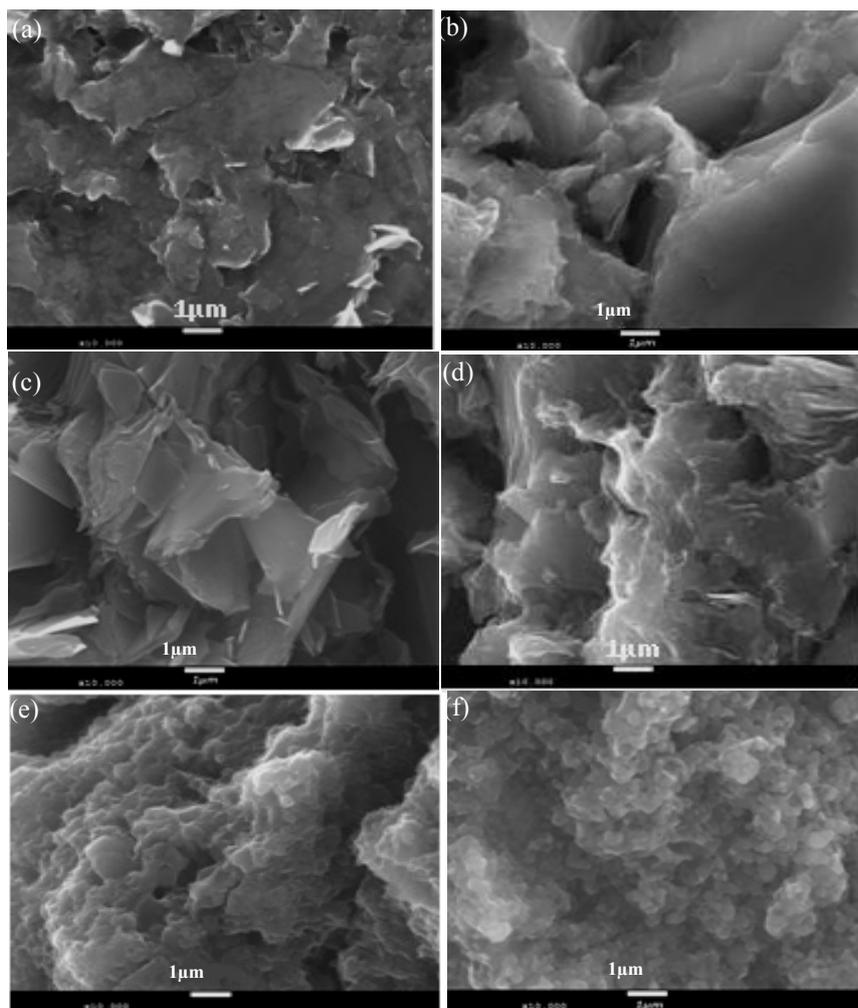


Figure III.1: Images MEB des matériaux non-recuits et recuits: (a) NG non-recuit, (b) NG recuit, (c) PSG non-recuit, (d) PSG recuit, (e) CND non-recuit et (f) CND recuit.

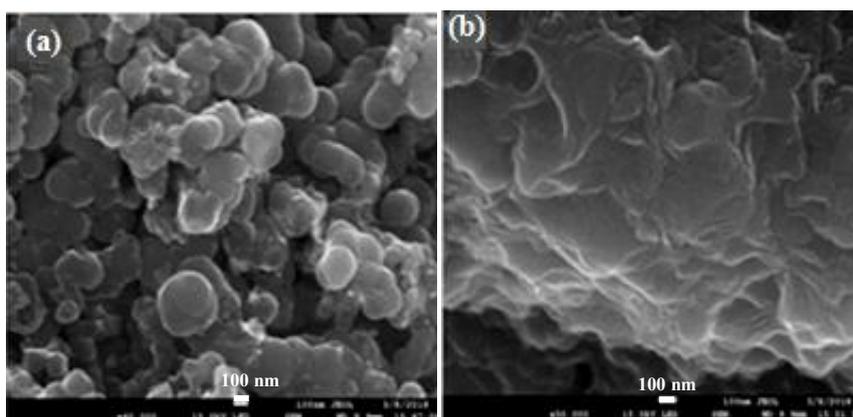


Figure III.2: (a) Zone agrandie de CND montrant la morphologie des particules sphériques et (b) Zone agrandie de CND montrant la morphologie graphitique sous la forme de feuilles.

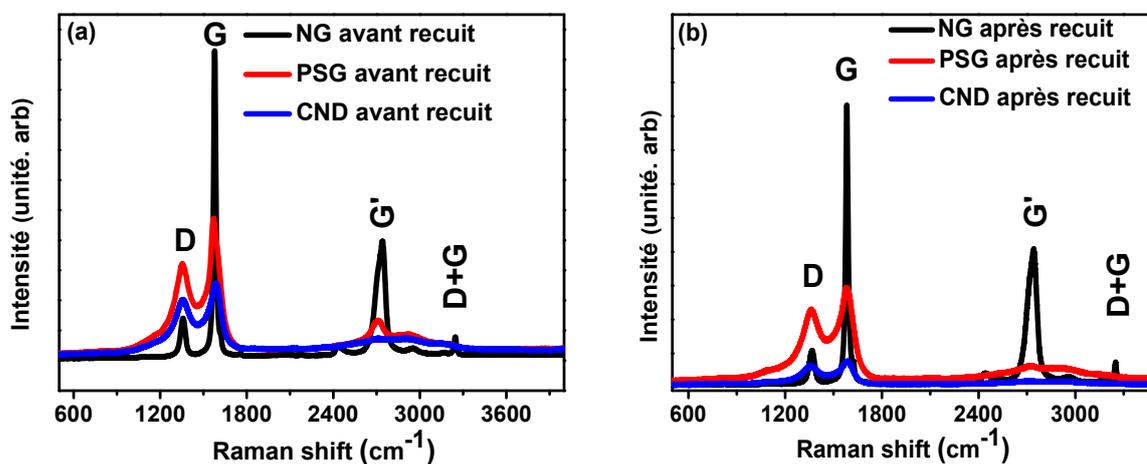
III.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman peut fournir des informations précieuses sur les défauts, l'empilement des couches de graphène et les tailles finies des cristallites parallèles et perpendiculaires à l'axe hexagonal. Les spectres Raman des matériaux de graphite peuvent être divisés en deux régions comme on peut le voir sur la Figure III.3, qui compare les spectres Raman des matériaux carbonés non-recuits et recuits pendant 1h à 400 °C.

Comme le montre la Figure III.3, de nombreuses bandes Raman sont observées. Deux bandes sont particulièrement importantes; la première située à $1365,5 \text{ cm}^{-1}$, nommée la bande D, est attribuée soit aux défauts chimiques (présence d'atomes de carbone formant des liaisons de type sp^3), soit au désordre structural dans le graphite; la deuxième (bande G) apparaissant à $1578,1 \text{ cm}^{-1}$ est due à l'étirement des liaisons de toutes les paires d'atomes sp^2 dans les anneaux et les chaînes [52, 78, 79].

De plus, il existe deux autres bandes situées dans la gamme $2700\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$; une forte bande appelée G' (à 2720 cm^{-1}) et une plus faible bande qui est la somme des bandes D et G (D + G).

La bande 2D (G') à 2935 cm^{-1} est le Raman actif pour les matériaux graphitiques bien cristallisés et elle est sensible aux liaisons p de la structure électronique graphitique. Par rapport au PSG et au CND, on peut voir que le NG possède une structure graphitique bien cristallisée [80-82].



Le rapport d'intensité de la bande D à la bande G (I_D/I_G) est généralement utilisé pour estimer la taille du domaine sp^2 des matériaux à base de graphite ainsi que le rapport des sites de carbone hybrides $\text{sp}^3 / \text{sp}^2$ présents dans les matériaux graphitiques [83].

D'après le Tableau III.1, les valeurs I_D/I_G pour CND et PSG non-recuits sont plus élevées que celles de NG, indiquant que leurs tailles moyennes des domaines sp^2 sont plus petites que celle du NG. Cela suggère que le CND et le PSG sont plus défectueux.

Tableau III.1: Valeurs I_D/I_G des matériaux carbonés avant et après recuit (à 400 °C pendant 1h).

Echantillon	Avant recuit			Après recuit		
	I_D/I_G	D band (cm ⁻¹)	G band (cm ⁻¹)	I_D/I_G	D band (cm ⁻¹)	G band (cm ⁻¹)
CND	0.78	1356.6	1585.6	0.83	1355.9	1586.6
PSG	0.68	1357.1	1578.1	0.78	1365.5	1578.1
NG	0.14	1365.5	1578.1	0.13	1361.8	1574,3

Comme le montre le Tableau III.1, un changement important dans la valeur I_D/I_G pour CND et PSG après recuit a pu être observé indiquant l'introduction de défauts supplémentaires contrairement à l'échantillon bien graphitisé (NG) où sa petite valeur I_D/I_G reste presque inchangée. Cela veut dire que le recuit à 400 °C pourrait augmenter la quantité de défauts de structure de matériaux présentant une structure préalable moins cristallisée.

III.1.3 Diffraction des rayons X

Les spectres DRX des échantillons non-recuits et recuits sont illustrés dans la Figure III.4. Il n'y a aucune différence apparente entre les spectres des échantillons non-recuits et recuits, indiquant que la structure cristallographique reste inchangée après recuit.

Comme on peut le voir sur les spectres DRX et RAMAN, le NG (Figure III.4a) a le plus petit espacement interplanaire 'd' dans ses spectres DRX et l'intensité la plus faible de la bande D dans les spectres Raman, ce qui met en évidence sa plus grande perfection structurale.

Par contre, le CND avec ses réflexions DRX les plus larges et les plus basses est le matériau qui présente la structure la plus défectueuse suivie par le PSG (Figures III.4b et c). Ce sont les deux matériaux qui pourraient montrer la meilleure activité électrocatalytique comme sera montré dans la section électrochimique.

En plus, les Figures III.4b et 4c, montrent que les réflexions (002) du CND et du PSG se divisent en deux raies, indiquant, probablement, un processus d'intercalation dans ces matériaux. Ces pics sont situés à environ $2\theta = 25,7$ et $26,5$ ° et correspondent à des espacements 'd' d'environ 0,35 et

0,34 nm, respectivement [78]. Il existe également un faible pic de diffraction à environ $2\theta = 43,6^\circ$ qui est généralement attribué à l'oxyde de graphite réduit (OGR) [84]. L'espacement 0,34 nm d'inter-couche de graphite correspondant à l'orientation (002) représente le degré de graphitisation des trois échantillons, tandis que l'autre espacement (0,35 nm) pour CND [57] et PSG peut représenter le degré d'intercalation, qui prédomine dans le matériau CND (Figure III.4c). Cela peut être dû à des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène résiduel ou à d'autres défauts structuraux et des tailles de feuilles plus petites [85, 86].

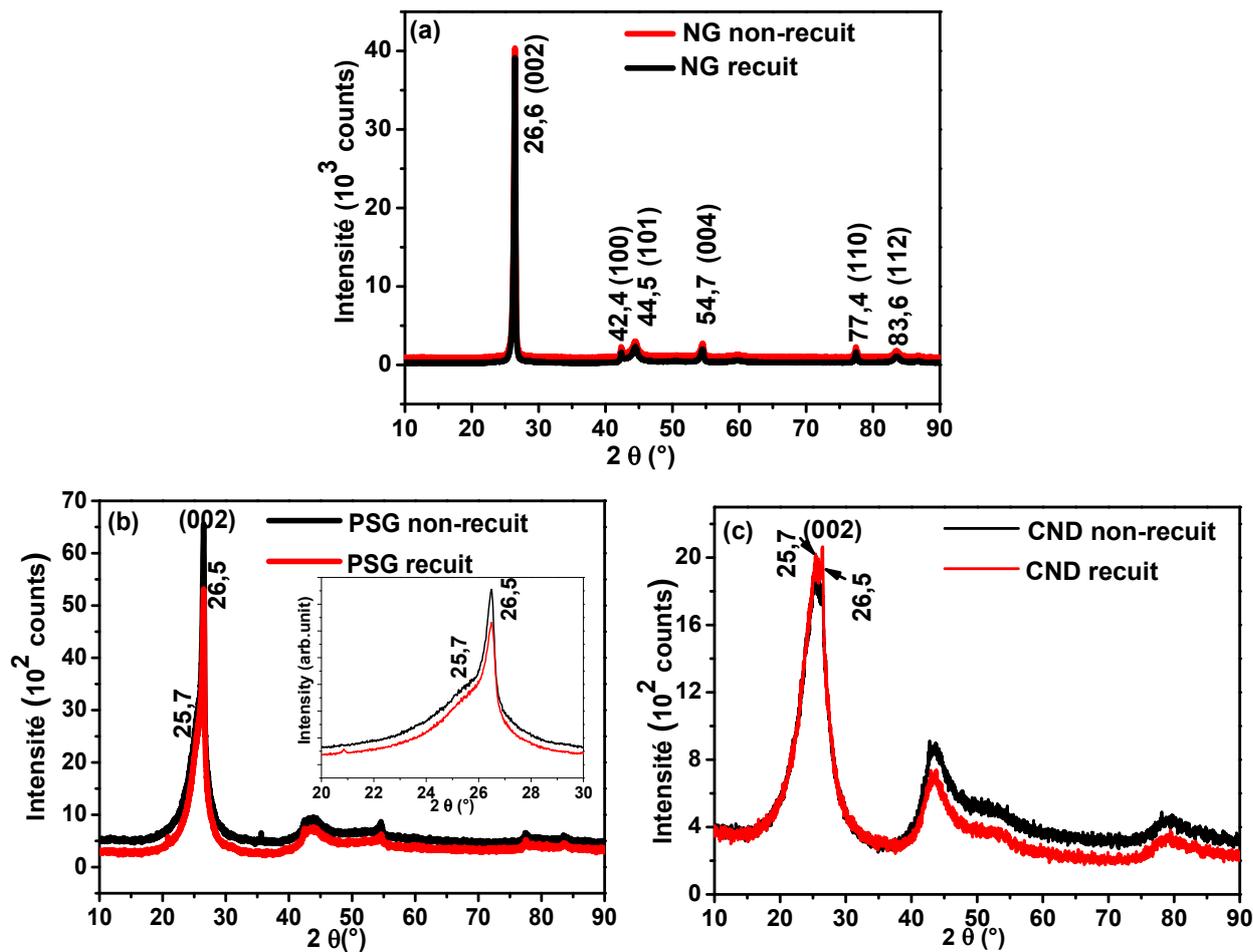


Figure III.4: Spectres DRX des matériaux carbonés avant et après recuits (1 h à 400 °C).

III.1.4 Spectroscopie dispersive d'énergie(EDS)

Les compositions élémentaires des échantillons non-recuits et recuits sont présentées dans le Tableau III.2. Outre le carbone et l'oxygène, des faibles teneurs en soufre, aluminium, silicium et fer ont été identifiées dans les échantillons CND et PSG. Ces éléments proviennent des liants utilisés pour le frittage du carbone. L'analyse EDS montre que le liant organique (contenant du soufre) n'a été utilisé que pour fritter le CND tandis que l'argile et un liant organique ont été utilisés pour le frittage du PSG. De plus, l'analyse montre que le matériau le plus pur (NG) pourrait avoir été fritté avec un liant organique, ne contenant pas de soufre ou d'autres impuretés non volatiles.

Après recuit à 400 °C pendant 1h, on peut observer que la teneur en carbone diminue dans CND et PSG; cela signifie que ces échantillons ont libéré du carbone sous forme d'oxyde de carbone même à 400 °C, et confirme leurs natures défectueuses contrairement au matériau NG bien graphitisé. En même temps, la teneur en oxygène augmente après le recuit.

Tableau III.2: Analyse élémentaire (EDS) des matériaux non- recuits et recuits (1h à 400 °C).

	Avant recuit (wt %)						Après recuit (wt %)					
	C	O	Al	Si	S	Fe	C	O	Al	Si	S	Fe
CND	95.0	4.9			0.1		92.9	6.9			0.1	
PSG	91.6	7.7	0.2	0.2	0.1	0.1	88	10.8	0.4	0.5	0.1	0.1
NG	95.7	4.3					95.3	4.6				

Lorsque l'analyse EDS est effectuée sur un groupe de feuilles de graphite propres de CND recuit (Figure III.5a), seuls le carbone, l'oxygène et le soufre peuvent être détectés avec des concentrations en soufre et en oxygène dépassant ceux-obtenues lorsque l'analyse est effectuée sur une grande surface (Figure III.5b).

Dans le dernier cas, d'autres traces d'impuretés sont apparues avec une diminution de la concentration en soufre. Cela peut indiquer que le soufre et l'oxygène pourraient être attachés au bord des feuilles de graphite ou intercalés dans les parties de la structure graphitique du CND.

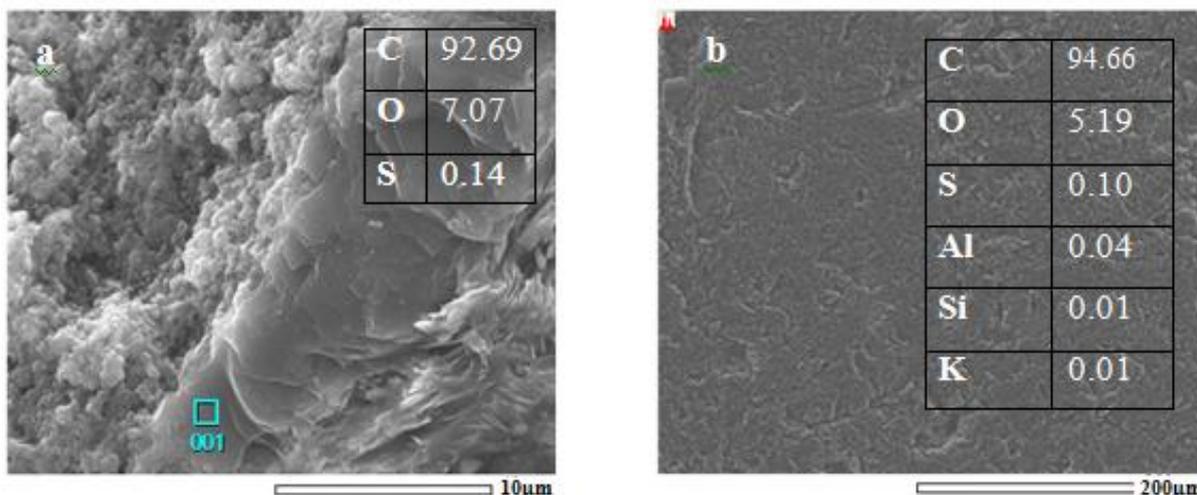


Figure III.5: Analyse par EDS du CND recuit sur: (a) une région de feuilles de graphite agglomérées et (b) une grande surface de CND.

III.1.5 La microscopie électronique en transmission

Une investigation MET a été menée uniquement sur le matériau hautement défectueux (CND) pour révéler l'effet du recuit.

La Figure III.6a représente une micrographie MET du CND non-recuit. L'image montre que le CND contient de nombreuses particules sphériques ayant des diamètres de l'ordre de 200 nm ou moins avec des feuilles de graphite. La structure cristalline du CND non-recuit est révélée par l'image de diffraction des électrons montrée sur la Figure III.6b où trois anneaux de diffraction diffuse sont observés, confirmant sa cristallisation partielle.

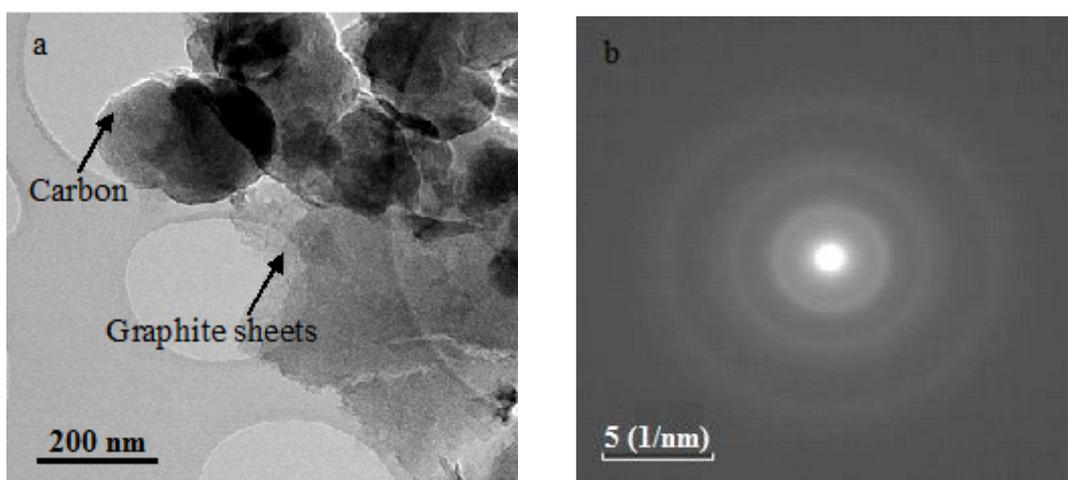


Figure III.6: MET du CND non-recuit: (a) image MET montrant des sphères de carbone et des feuilles de graphite et (b) diagramme de diffraction des électrons correspondant.

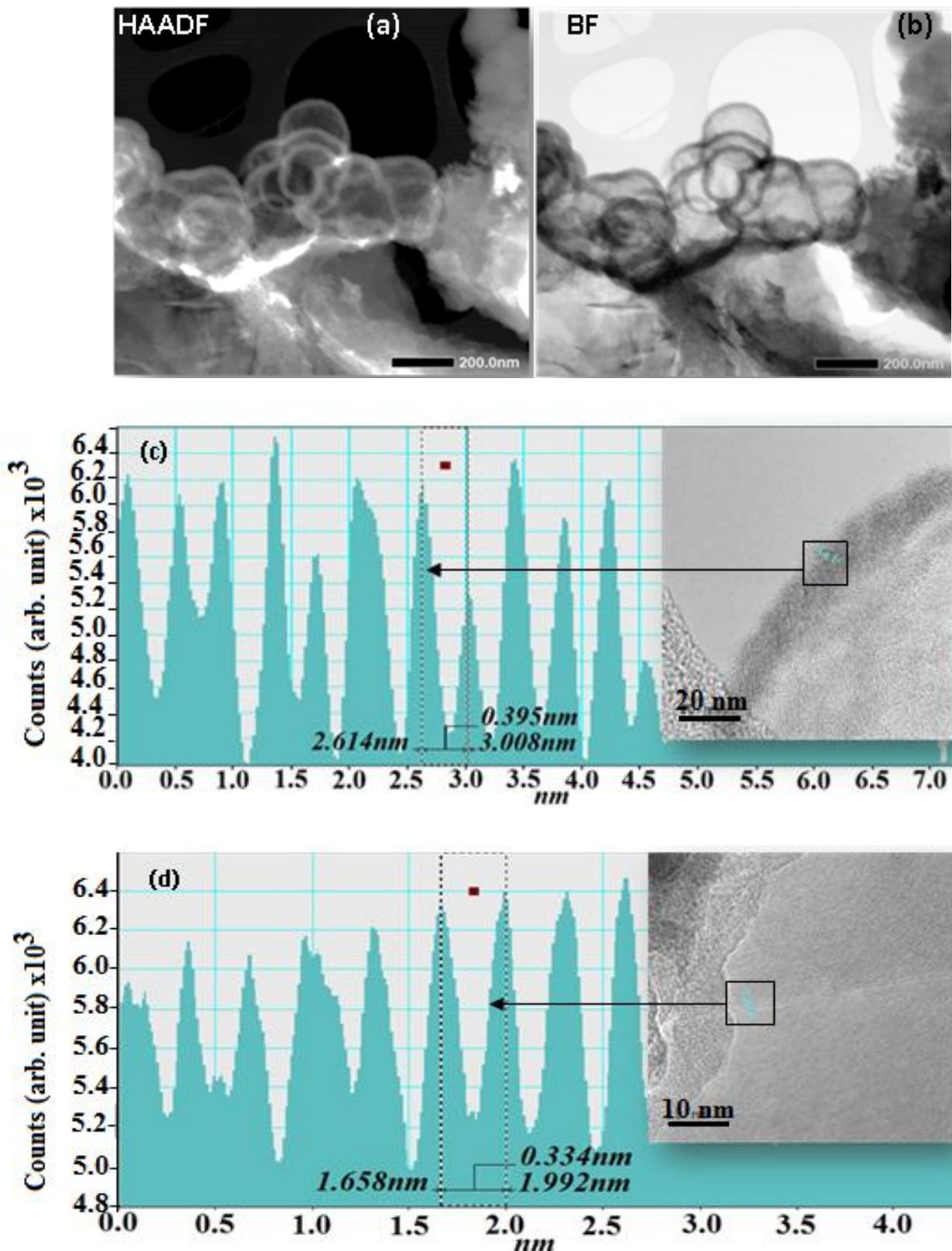


Figure III.7: (a et b) Micrographies MET du CND recuit 1h à 400 °C montrant des sphères de carbone creuses, (c) Espacement interplanaire de la coque de la sphère de carbone creuse et (d) Espacement interplanaire des feuilles de graphite.

La Figure III.7 représente certains résultats MET de CND recuit, qui révèlent que la plupart des formes sphériques observées sont des sphères de carbone creuses (Figures III.7a et b).

Conformément aux résultats de DRX, des informations supplémentaires sur la distance interplanaire d pour le matériau CND ont été obtenues par MET. La valeur d'espacement réticulaire mesurée d'environ 0,40 nm correspond à la coque de la sphère de carbone creuse (Figure III.7c), tandis que la petite valeur de 0,33 nm correspond aux plans basaux des feuilles de graphite qui composent partiellement le matériau CND (Figure III.7d). Cette dernière valeur (0,33 nm) confirme que les feuillets observés sont du graphite non-défectueux bien cristallisé.

L'analyse MET-EDS montre que la coque sphérique est principalement constituée de carbone (Figures III.8a et b) avec une petite quantité d'oxygène (6,5 at%) dans l'ordre de la concentration trouvée en utilisant la technique MEB-EDS, comme il est montré dans le Tableau III.2.

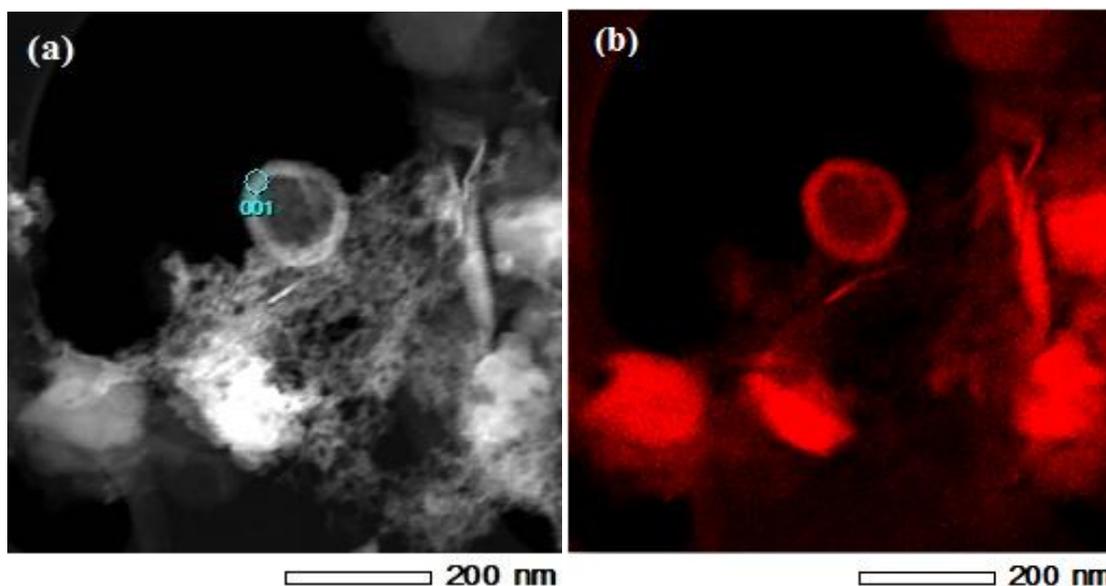


Figure III.8: (a) Micrographie HAADF-MET montrant une sphère creuse de carbone dans le matériau CND et (b) La cartographie EDS correspondante du carbone.

III.1.6 Adsorption d'azote gazeux et analyse thermogravimétrique

Des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été mesurées pour analyser la porosité des matériaux et déterminer leurs surfaces spécifiques (Figures III.9a et b).

La Figure III.9a montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les matériaux non-recuits. L'isotherme d'adsorption du matériau NG montre un très petit volume d'azote gazeux adsorbé. Cela se traduit par une faible surface spécifique d'environ $0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon la mesure BET (Tableau III.3).

On peut voir que le PSG présente des isothermes mixtes de type I et de type II pour la basse et la haute pression relative, respectivement, tandis que le CND ne présente que l'isotherme de type II. A faible pression relative (0-0,7), le faible volume adsorbé pour PSG et CND est caractéristique du matériau mésoporeux, ce qui est confirmé par le plateau et la boucle d'hystérésis H3 [87].

À basse pression, une isotherme devrait généralement présenter une fermeture de deux branches, ce qui n'est pas le cas de l'isotherme liée au CND non-recuit (Figure III.9a). Cela peut être attribué à l'adsorption sur une surface spécifique de l'adsorbant ayant des pores non connectés qui sont analogues aux étranglements de goulots [88]. Ce type de résultats n'est pas rare pour les matériaux carbonés et a été observé par d'autres auteurs [89, 90]. Contrairement aux deux autres matériaux (NG et PSG), la désorption dans CND devrait être difficile à basse pression, ce qui donne la forme d'isotherme observée (Figure III.9a).

En fait, le CND non-recuit contient des agglomérats de particules sphériques creuses qui forment des pores fermés relativement non connectés, contrairement au CND recuit dans lequel des micropores et des mésopores supplémentaires peuvent être introduits sur les sphères creuses par recuit. Par contre, les autres matériaux (PSG et NG) contiennent des agglomérats de particules en forme des plaques formant des pores connectés en forme des fentes qui pourraient faciliter la désorption.

Après recuit (Figure III.9b), tous les échantillons (CND, PSG et NG) montrent des isothermes mixtes de type I et de type II pour la basse et la haute pression relative, respectivement, avec toute fois un petit volume du gaz adsorbé pour le NG. Cependant, dans le cas du CND recuit, une augmentation de la courbe d'adsorption est observée dans toute la région de P/P_0 , révélant une surface BET beaucoup plus élevée de $109 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau III.3). Cette surface est remarquablement plus grande que celles mesurées pour PSG et NG ($2,28$ et $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement). Le CND recuit montre également une boucle d'hystérésis typique de type H3 qui n'a pas de plateau à P/P_0 élevé, indiquant l'existence de mésopores. Les courbes de distribution de la taille des pores de CND confirment la présence de micro et de mésopores en particulier pour l'échantillon recuit avec un volume de pores significativement grand (Figure III.8c).

En général, la procédure de recuit adoptée a conduit à une augmentation de la concentration des défauts et de la surface spécifique des échantillons étudiés (excepté les matériaux initialement bien graphitisés) sans dégradation notable de leur force de cohésion. La plus forte augmentation est obtenue pour l'échantillon CND. L'ensemble de caractérisations ont confirmé que le CND après recuit peut acquérir une grande surface spécifique, un volume de pores élevé et une

structure hiérarchiquement poreuse qui pourraient en principe contribuer à augmenter l'activité électrocatalytiques.

La stabilité thermique des échantillons a été étudiée dans une atmosphère d'air dynamique à 400 °C pendant 1h (Figure III.9d). Comme on peut le voir, le NG est un matériau thermiquement stable sans perte de poids appréciable au-dessous de la température d'essai de 400 °C. En revanche, le PSG subit une perte de poids importante mais la perte la plus élevée est enregistrée pour le CND. La plus grande perte de poids du CND peut être attribuée à la présence d'une teneur initiale élevée en défauts et en carbone non graphitisé. Par conséquent, ce matériau se décompose plus facilement pendant le recuit (voir Figure III.9d). Sa décomposition entraîne la création d'une porosité plus élevée. C'est la raison pour laquelle ce matériau a montré des changements importants de surface spécifique et de porosité.

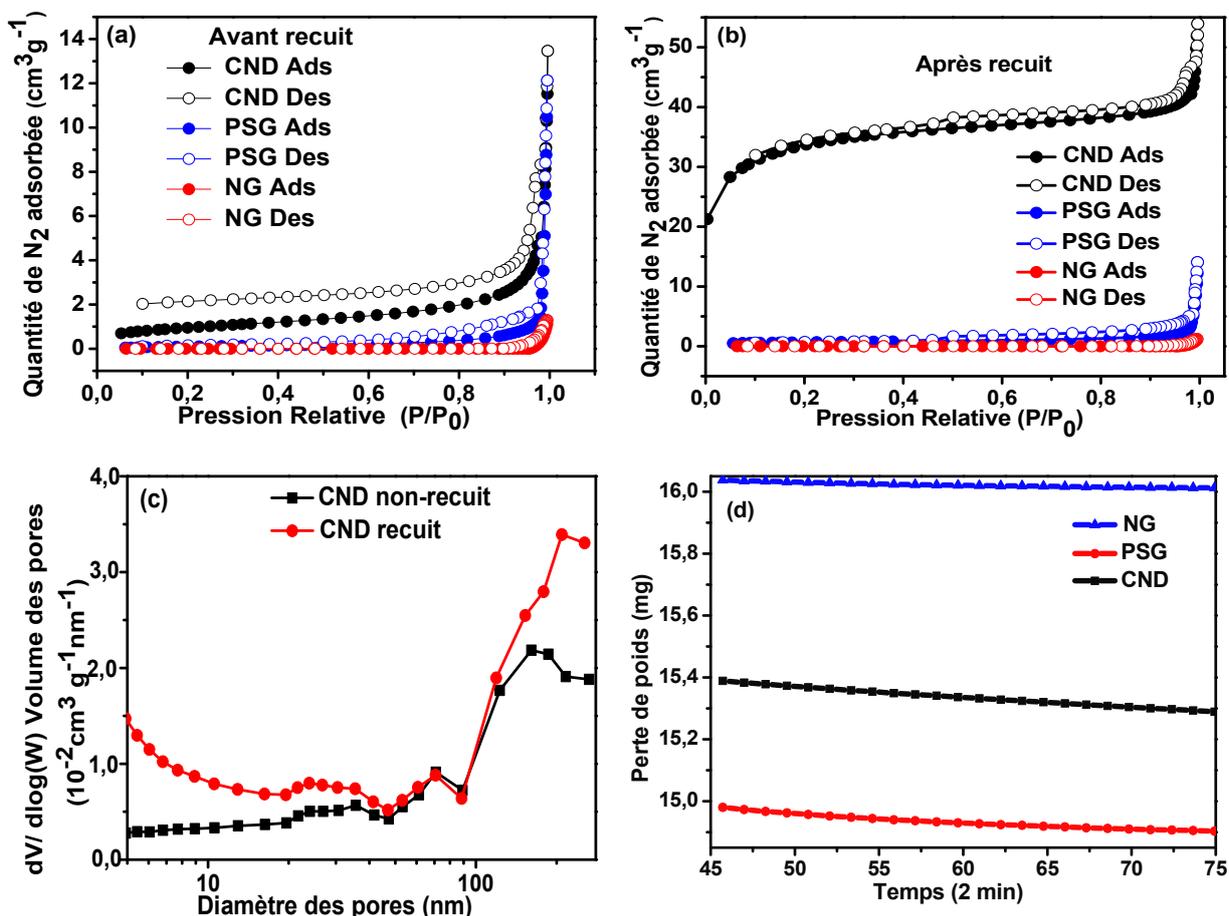


Figure III.9: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂: (a) matériaux non-recuits, (b) matériaux recuits (Ads: adsorption, Des: désorption), (c) Diagrammes de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) de distribution de la taille des pores du CND non-recuit et recuit et (d) Isotherme thermogravimétrique des échantillons de graphite.

Tableau III.3: Surfaces spécifiques des échantillons CND, PSG et NG avant et après recuits.

	Non-recuits	Recuits
Echantillon	S_{BET} (m²/g)	S_{BET} (m²/g)
CND	3.40	109
PSG	0.45	2.28
NG	0.01	0.01

III.1.7 Caractérisations électrochimiques

III.1.7.1 Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) des matériaux de graphite

III.1.7.1.1 Comparaison des catalyseurs CND, PSG et NG

a) Courbes de polarisation cathodique en milieu 1M NaOH

La Figure III.10 montre les courbes de polarisation pour RDH des cathodes CND, PSG et NG avant et après recuit. Comme on peut le voir, l'électrode NG est presque inactive (densité de courant très faible) tandis que le CND recuit a une excellente activité RDH. Le PSG, recuit est également relativement actif comme catalyseur RDH, mais a besoin d'un grand potentiel d'environ 200 mV par rapport à ERH pour atteindre 50 mA. cm⁻² dans 1M NaOH à une vitesse de balayage de 1 mV. s⁻¹. Contrairement au CND qui n'a besoin que 130 mV pour atteindre la même densité de courant. Ce faible potentiel de génération d'hydrogène avec la cathode CND lui confère une place parmi les meilleurs catalyseurs de la RDH dans les milieux alcalins et qui n'utilisent pas des matériaux nobles [91].

Comme on peut le voir sur les Figures III.10a et 10b, l'effet capacitif fait en sorte que le courant ne démarre pas à zéro. Ce courant provient de la fuite du condensateur formé par l'électrode à l'approche du potentiel nul. Le même phénomène est actuellement observé par de nombreux auteurs pour les électrodes à base de carbone [91, 92-97].

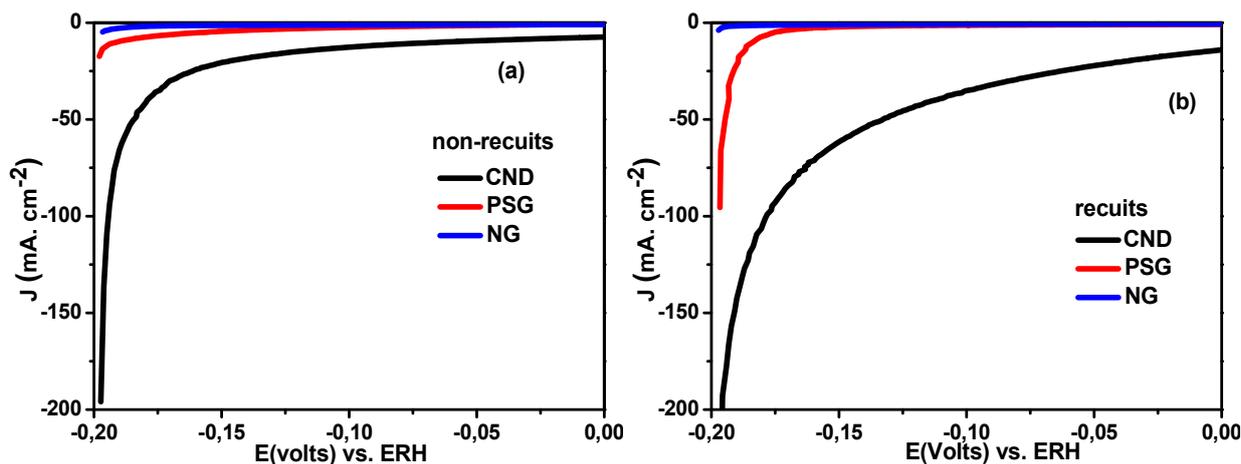


Figure III.10: Courbes LSV enregistrées à une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans 1 M NaOH pour les catalyseurs au carbone: (a) avant le recuit, (b) après le recuit (1h à $400 \text{ }^\circ\text{C}$).

b) Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'activité électrocatalytique de RDH des différents catalyseurs dans un milieu alcalin de 1 M NaOH , a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Figure III.11). Les résistances série R_s , qui sont représentées par la valeur de la première intersection de la courbe avec l'axe $\text{Re}(Z)$, pour CND et PSG sont plus petites que celle du NG indiquant un caractère de conduction électrique plus élevée des deux premiers échantillons. Le diamètre du demi-cercle dans le tracé de Nyquist représente la résistance de transfert de charge (R_{TC}) à l'interface entre le catalyseur et l'électrolyte. En général, la valeur de R_{TC} varie inversement à l'activité électrocatalytique [98].

Tous les spectres SIE montrent la présence d'impédance de Warburg (Z_w) dans la gamme de fréquences modérée indiquant que la diffusion est le phénomène limitant de l'impédance. L'effet de capacité mentionné ci-dessus peut être vu à partir des valeurs de capacité estimées de divers matériaux où CND présente la capacité la plus élevée suivie par le PSG et le NG. Cela explique pourquoi le courant ne démarre pas à zéro. Généralement, la plus grande surface électrochimique correspondait à plus de sites catalytiques contribuant à une densité de courant plus élevée [99]. Il convient de mentionner que presque tous les électrocatalyseurs RDH sont de bons pseudo-condensateurs dans la zone de polarisation où l'adsorption d'hydrogène est possible [95, 100].

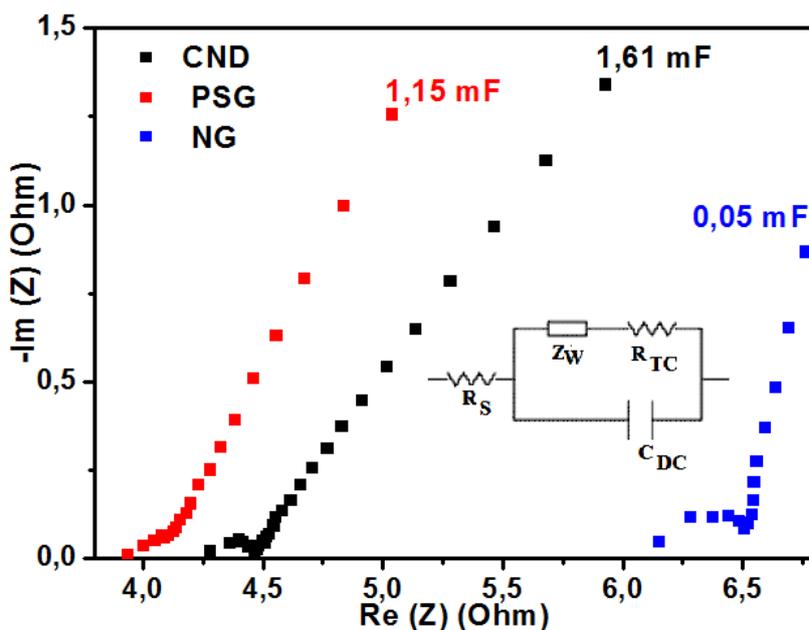


Figure III.11: Diagrammes comparatives de Nyquist de CND, PSG et NG en solution alcaline (1M NaOH).

La comparaison des trois catalyseurs (Figure III.11) montre que le CND et le PSG présentent des résistances série et de transfert de charge très faible mais le CND possède la plus grande capacité. On peut, par conséquent, conclure que le CND recuit est le matériau le plus intéressant sur le plan de l'activité RDH.

III.1.7.1.2 Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) du CND recuit

a) Effet de recuit

La Figure III.12 montre les courbes de polarisation (J-V) pour la cathode CND avant et après recuit à diverses températures. Comme on peut le voir, le CND brut est un catalyseur relativement pauvre (Il faut se rappeler que l'activité électro catalytique est proportionnelle à la densité de courant). Cependant, la densité de courant de ce matériau augmente progressivement avec l'augmentation de la température de recuit. Où, il peut atteindre $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sous 45 mV. vs ERH uniquement. Cela peut provenir de l'augmentation considérable de la porosité et des défauts de surface disponibles pour l'électrolyse de l'eau. Néanmoins, un recuit au-dessus de 400 °C a souvent entraîné une perte de résistance mécanique de l'échantillon.

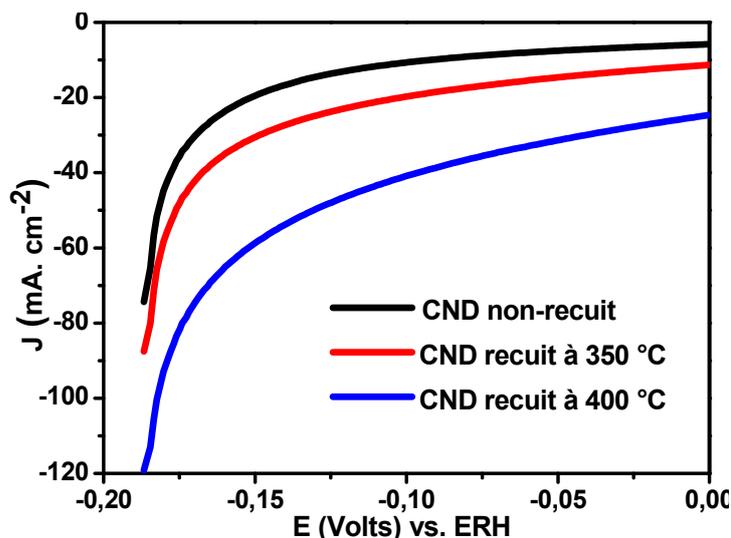


Figure III.12: Courbes LSV utilisant des cathodes CND recuites à différentes températures pendant 1h et enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV. s $^{-1}$ dans 1M NaOH.

b) Effet de la vitesse de balayage

Le suivi de l'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes limitantes de processus réactionnel dans le milieu étudié. Nous avons tracé plusieurs courbes de polarisation pour RDH avec différentes vitesses de balayages (Figure III.13). Les tracés des branches cathodiques montrent que lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité du courant cathodique augmente aussi. De plus, le courant observé à potentiel nul diminue avec la diminution de la vitesse de balayage comme pour les condensateurs ou pseudocondensateurs double couche.

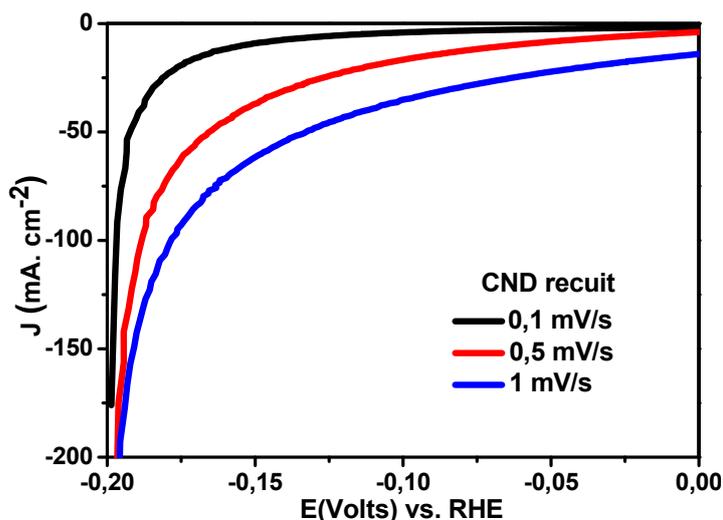


Figure III.13: LSV à différentes vitesses de balayage du catalyseur CND recuit.

*c) Effet de pH**** Courbes de polarisation cathodique et voltammétrie cyclique (VC)**

La Figure III.14a montre les courbes LSV pour l'électrode CND dans différents électrolytes; 0,5 M NaOH, 1M NaOH, 0,5M H₂SO₄ et 0,5M Na₂SO₄ sous forme d'électrolytes alcalins, acides et neutres, respectivement. Toutes les courbes de polarisation ont été enregistrées avec une vitesse de balayage lente (1 mV . s⁻¹) pour minimiser le courant capacitif.

En général, tous les catalyseurs métalliques sont moins actifs pour RDH dans les solutions alcalines que dans les solutions acides [91, 93]. Mais, le CND recuit est plus actif dans l'électrolyte alcalin, ceci est d'une importance capitale, car les milieux alcalins permettent la production d'hydrogène gazeux de haute pureté et jouent également un rôle important dans les applications de piles à combustible. Par conséquent, le matériau CND pourrait être un nouvel électrocatalyseur moins cher pour la RDH. À des potentiels plus faibles, ce matériau interagit bien avec les électrolytes alcalins, probablement, parce qu'il possède un caractère acide. En effet, Le pH de CND (qui possède un caractère proche de celui de RGO) est inférieur à 7 car il a plus de groupes fonctionnels d'oxygène (en se basant sur l'analyse EDS). Ce phénomène pourrait être également dû à l'existence de certains groupes fonctionnels de densité de charge électronique favorables à un équilibre entre les interactions catalyseur –H_{ads} et catalyseur – OH_{ads} dans l'électrolyte alcalin. En effet, la principale différence entre les voies de réaction dans les solutions alcalines et acides est que, dans les solutions alcalines, l'hydrogène est évacué de l'eau au lieu des ions hydronium (H₃O⁺) (Figure III.14c). Le mécanisme de la RDH dans les solutions alcalines lors de l'utilisation d'une électrode métallique (M), est généralement supposé se produire par une décharge initiale d'eau et la formation d'intermédiaires d'hydrogène (H_{ads}) dans l'étape dite de Volmer (H₂O + M + e⁻ → M-H_{ads} + OH⁻), suivie soit de l'étape électrochimique Heyrovsky (H₂O + M-H_{ads} + e⁻ → M + H₂ + OH⁻) ou l'étape de recombinaison chimique de Tafel (2M-H_{ads} → H₂ + 2M). La voie de réaction dans les solutions acides est similaire, sauf que H_{ads} est formé par la décharge de l'ion hydronium (H₃O⁺ + M + e⁻ → M-H_{ads} + H₂O) [91, 101].

Dans Na₂SO₄ et H₂SO₄, l'électrode CND affiche une surtension relativement faible, mais la réponse du courant cathodique aux potentiels négatifs est relativement lente (Figure III.14a).

L'adsorption et la désorption d'hydroxyde ou d'eau peuvent être vues à partir des courbes CV enregistrées à divers électrolytes (Figure III.14b). Ces courbes montrent une forme elliptique déviée du voltammogramme quasi rectangulaire, indiquant une réaction faradique des ions d'électrolyte (OH⁻, H₂O) à l'interface d'électrode [102] qui se superpose aux processus de charge / décharge à double couche (réaction non faradique). Cependant, étant donné que le mécanisme

RDH dans les milieux alcalins est plus compliqué en raison du rôle ambigu des anions hydroxydes, la raison pour laquelle ce type de matériau est plus actif dans les milieux alcalins reste incertaine au stade de cette étude.

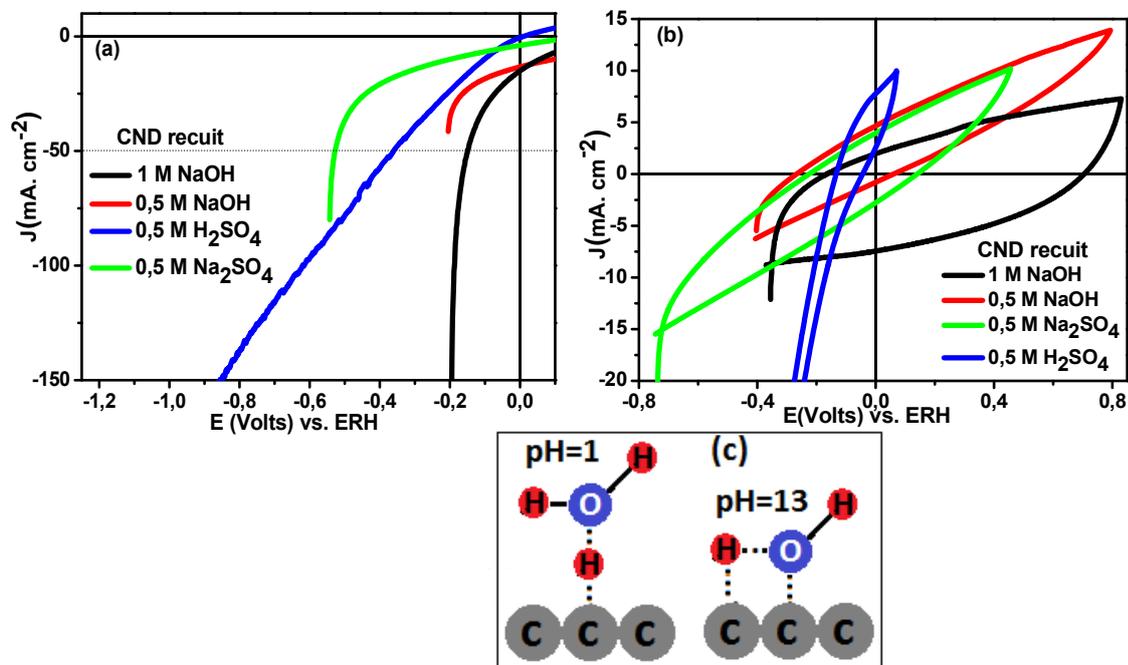


Figure III.14: (a) Courbes LSV pour la cathode CND dans différents électrolytes, enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV. s⁻¹, (b) Voltammogrammes cycliques pour la cathode CND, enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV. s⁻¹ dans différents électrolytes et (c) Un schéma d'une éventuelle adsorption d'hydronium et d'eau sur un catalyseur au carbone dans des solutions acides et alcalines.

***Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les tracés d'impédance pour le CND recuit dans différents électrolytes sont présentés sur la Figure III.15. Comme on peut le voir, les résistances série montrent une augmentation avec les différents électrolytes dans l'ordre suivant: 0,5M H₂SO₄ < 0,5M Na₂SO₄ < 1M NaOH < 0,5M NaOH. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{TC}) suivent également la même tendance (Tableau III.4).

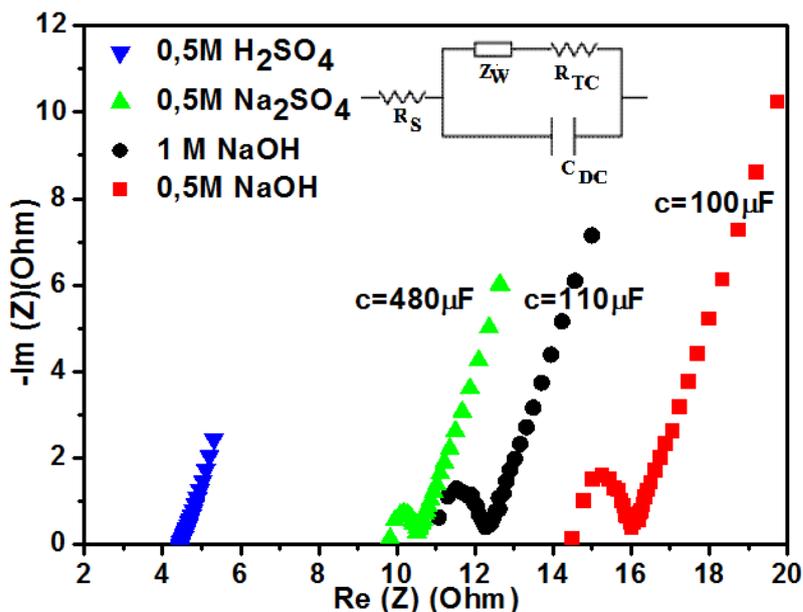


Figure III.15: Diagrammes de Nyquist du CND recuit dans différents électrolytes.

Tableau III.4: Paramètres cinétiques du CND obtenus par SIE dans différents électrolytes.

Electrolyte	R_s (Ω)	R_{TC} (Ω)
0.5 M NaOH	14.5	1.5
1 M NaOH	10.8	1.4
0.5 M Na ₂ SO ₄	9.8	0.7

Tous les spectres EIS montrent la présence d'impédance de Warburg (Z_w), la longueur croissante du segment à déphasage de 45° implique une augmentation de l'impédance de Warburg [103]. De plus, le demi-cercle disparaît complètement lors de l'utilisation de 0,5M H_2SO_4 indiquant un contrôle du transport de masse et une capacité négligeable causés par une résistance de transfert de charge négligeable.

***Etude par chronoampérométrie**

Lors de l'utilisation le platine comme électrode auxiliaire, les courbes de densité de courant en fonction du temps suggèrent que le matériau CND recuit peut maintenir son activité catalytique dans une solution alcaline (1M NaOH) pendant plus 48h comme le montre la Figure III.16. Après 48h de test dans 1M NaOH sous -0,7 V vs. ERH ou dans 0,5M H_2SO_4 sous -1,5 V vs. ERH, l'électrode et les électrolytes conservent leurs aspects d'origine révélant la haute stabilité de cette électrode pour la RDH dans ces électrolytes.

La fluctuation du courant est due à une diminution du volume d'électrolyte à la suite de la dissociation de l'eau qui conduit à la diminution de la surface de l'échantillon immergé dans l'électrolyte.

De plus, une légère diminution de la densité de courant (20 %) est observée dans les 10 premières heures d'électrolyse avant d'arriver à un plateau (courbe noir). Initialement, un processus d'oxydation lent (via l'oxydation du carbone amorphe, par exemple) peut avoir lieu et produire divers groupes fonctionnels de surface contenant de l'oxygène. Après un certain temps, l'oxydation de surface atteint une valeur limite avec la formation d'un oxyde passif. Ensuite, la densité de courant cesse de diminuer et reste constante. En outre, une formation progressive de bulles H_2 ou un phénomène d'inondation peuvent également limiter le courant. Il a été observé aussi que même une variation de la température ambiante du jour à la nuit (20-30 °C) peut induire sensiblement la lente fluctuation observée sur les courbes de stabilité. Cependant, il est difficile de déterminer la cause exacte sans analyse des changements structuraux et de composition des électrodes par un ensemble complet de techniques de caractérisation.

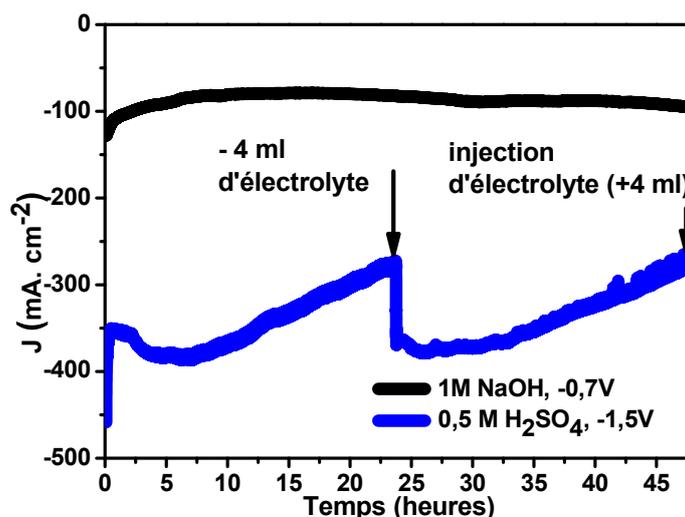


Figure III.16: Densité de courant en fonction du temps du CND recuit à 400 °C dans divers électrolytes pour la réaction cathodique.

Lors de l'utilisation de l'acier inoxydable comme électrode auxiliaire, la courbe de la chronoampérométrie (Figure III.17a) suggère que le CND recuit peut maintenir aussi son activité catalytique pendant plus de 67h dans une solution de 1M NaOH.

Le courant augmente au cours des 30 premières heures, du au transfert de fer de l'électrode auxiliaire à l'électrode de travail. Cependant, le courant devient stable après cette période en raison de la formation d'une couche passive d'oxyde ou d'hydroxyde de fer sur l'électrode auxiliaire (voir photos incluses dans la Figure III.17a) qui limite le transfert de fer. Ce transfert

est démontré par l'analyse des profils GDOES (Figure III.17b) qui montre que le fer se trouve accumulé à la surface du CND, contrairement au carbone et à l'oxygène. En conséquence, une diminution d'environ 5% du volume d'électrolyte initial a été mesurée après 6h de test sous une température relativement stable autour de 20 °C, ce qui prouve une dissociation efficace et durable de l'eau.

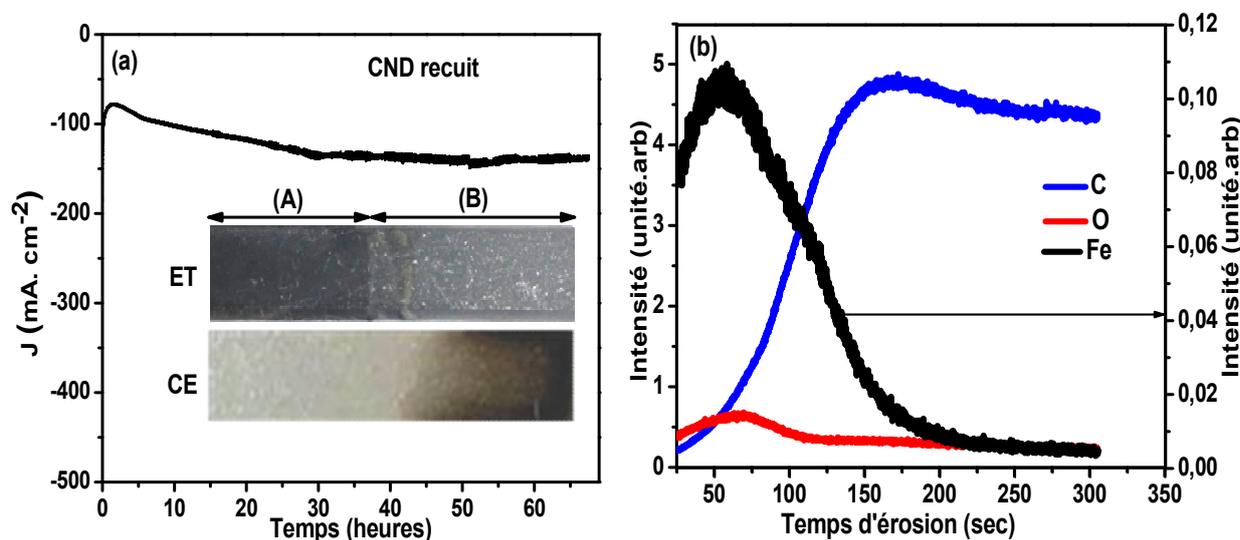


Figure III.17: (a) Chronoampérogrammes du CND à -0,7 V vs. ERH dans 1M NaOH (l'encart supérieur est une photo du CND après le processus d'électrolyse de l'eau montrant la partie non immergée (partie noire A) et la partie immergée (B) où le fer est clairement visible sous forme de couleur métallique grise. L'encart inférieur est une photo de la contre-électrode en fer montrant la partie non immergée (partie claire) et immergée (partie brune) et (b) Les profils GDOES.

La bonne performance électrocatalytique du CND peut être attribuée à sa surface spécifique plus élevée et à sa teneur en nombreux défauts de surface et de bord de feuillets. Par conséquent, la surface de CND ainsi que les sites défectueux pourraient jouer un rôle important dans la RDH. En fait, il a été prouvé que le graphite défectueux est beaucoup plus actif que le graphite pur en raison de la polarisation des atomes de carbone défectueux. La seule augmentation de la porosité ne devrait pas expliquer l'augmentation de l'activité électrochimique de ces matériaux, car les centres actifs et les défauts sont connus pour être nécessaires à une telle activité [104].

Il est bien connu que le graphite non-défectueux ne peut pas être rendu actif par l'augmentation seulement de sa surface spécifique. Pour être un bon catalyseur, le matériau doit contenir des sites catalytiques actifs sous forme de défauts et d'impuretés spécifiques. Il a été démontré que les divers défauts et les fonctionnalités chimiques, y compris les groupes fonctionnels oxygénés, les lacunes et les trous de carbone, les effets de bord, et la présence d'éléments dopants devraient catalyser les réactions [53, 105 et 106]. Par conséquent, à côté de la surface spécifique, les

défauts devraient jouer un rôle important dans le contrôle de l'activité électrocatalytique. Cependant, les sites actifs exacts entrant en jeu restent insaisissables. La recherche et le développement de la catalyse induite par les défauts sont encore à un stade précoce, ce qui est clairement un domaine où les travaux futurs seraient utiles [66, 107]. À cet égard, le recuit peut non seulement créer des pores mais, il peut également induire des défauts (défauts de bord, lacunes et fonctionnalités d'oxygène) qui sont également associés à ces pores. Sinon, l'activité électrocatalytique ne pourrait pas augmenter.

III.1.7.2 Réaction de dégagement d'oxygène (RDO) des matériaux de graphite

Les matériaux en graphite ont été utilisés aussi pour la réaction de dégagement d'oxygène RDO comme pour la RDH.

La Figure III.18a montre les courbes de polarisation pour la RDO des différents catalyseurs recuits à 400 °C. Parmi les catalyseurs recuits, le CND montre la densité de courant la plus élevée nécessitant une faible surtension de 0,5 V par rapport à ERH pour obtenir un dégagement d'oxygène significatif ($J = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La Figure III.18b montre les courbes de polarisation (J-V) du CND avant et après recuit pour la RDO. Comme on peut le voir, le CND non recuit a une mauvaise réaction d'électrolyse de l'eau, qui se manifeste par une faible densité de courant. La densité de courant augmente proportionnellement avec la température de recuit et peut atteindre environ $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 1 V vs. ERH correspondant à 400 °C. Le pic d'oxydation plus faible du CND non-recuit a confirmé la présence de petites quantités de fonctionnalités contenant de l'oxygène.

Dans le cas de la polarisation anodique (Figure III.18c), la stabilité n'est pas bonne car l'électrolyte change légèrement son aspect en jaunâtre lorsque l'échantillon est testé en 1M NaOH à 1,7 V vs. ERH, indiquant le début d'une certaine exfoliation et formation d'oxyde de graphène ou d'oxyde de graphite pendant 17h.

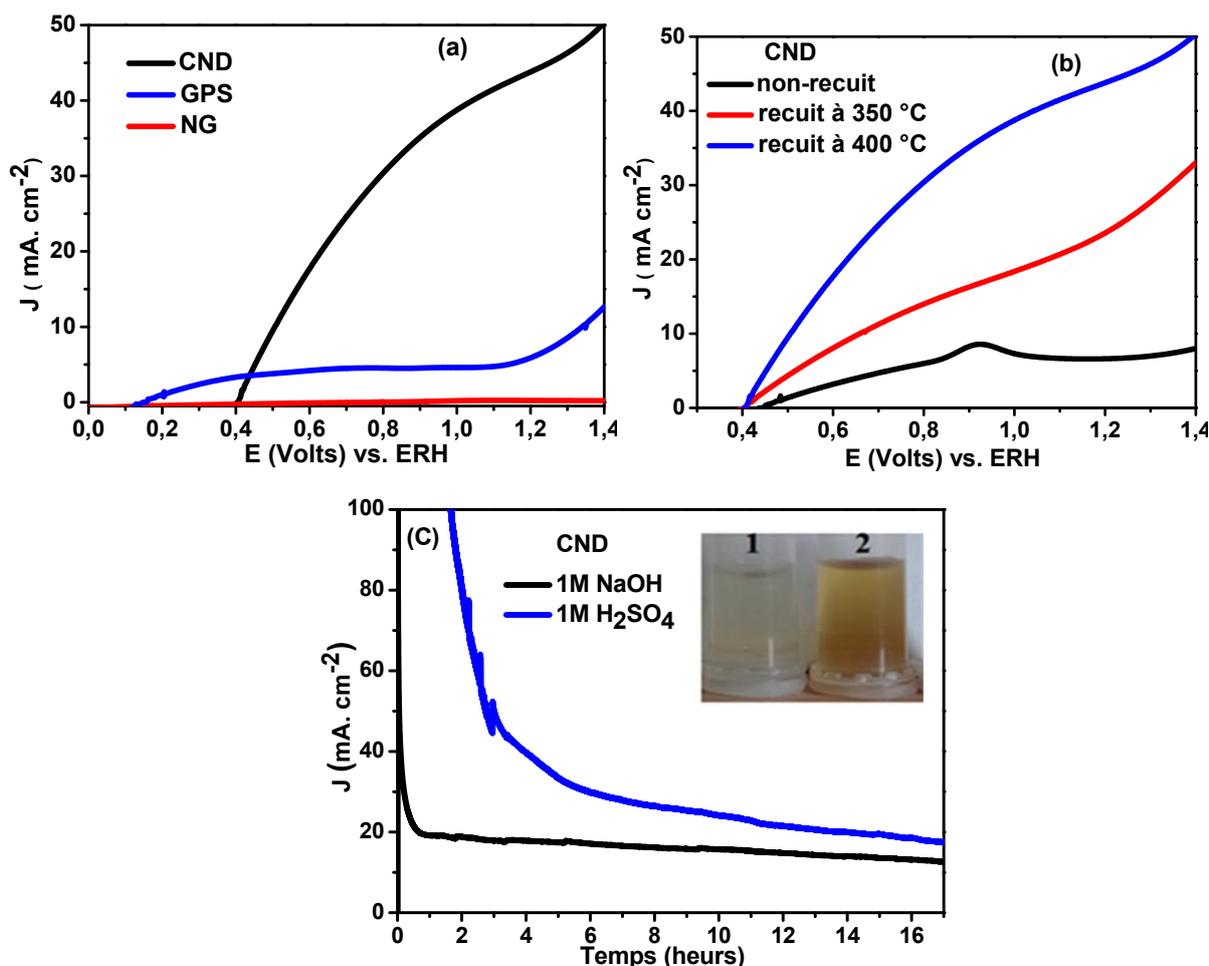


Figure III.18: (a) Courbes LSV enregistrées à une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans 1M NaOH pour les catalyseurs aux carbones après recuit pour la RDO, (b) Courbes LSV d'électrolyse de l'eau utilisant le CND recuit à différentes températures pendant 1h pour la RDO et (c) Densité de courant en fonction du temps du CND recuit à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ dans divers électrolytes pour la réaction anodique (la photo insérée montre l'aspect des électrolytes après les tests de stabilité anodique: (1) dans 1M H_2SO_4 et (2) dans 1M NaOH).

Dans tous les cas, cette augmentation substantielle de l'activité du CND vers la RDH et la RDO par rapport à tous les autres catalyseurs peut être corrélée aux:

- 1) Son caractère défectueux qui améliore les sites actifs accessibles pour la réaction.
- 2) Sa conductivité électrique plus élevée et l'absence des liants induisant la formation d'un réseau conducteur continu tout au long du processus de conversion énergétique [64].
- 3) Sa surface spécifique plus élevée.
- 4) La présence d'espèces S incorporées sur les parties graphitées peuvent fournir un certain nombre de sites actifs pour la RDH et la RDO. Le soufre incorporé dans le CND et le PSG (Tableau III.2) peut être adsorbé chimiquement sur la surface du graphène, créant des liaisons

covalentes sur les bords sous la forme d'un seul atome de soufre ou de groupes d'oxyde de soufre ($O = S = O$). En fait, plusieurs types de S sur les structures graphitiques peuvent exister y compris: le soufre sur le plan basal du graphène, le soufre lié par covalence aux bords en zigzag et en fauteuil de graphène et un anneau d'amas de soufre reliant le graphène [108, 109]. Le soufre lié par covalence, ou le soufre oxydé, au bord du graphène (ou des feuilles de graphite) induisent des densités de charge et de spin [51] créant des zones polarisées qui pourraient servir de sites actifs pour la RDH et la RDO. Cependant, la teneur en soufre semble similaire dans le CND et le PSG mais, le dernier matériau est moins actif, ce qui indique que le soufre seul ne pourrait pas conduire à une telle augmentation de l'activité électro catalytique. Par conséquent, les bonnes performances électrocatalytiques du CND peuvent également être attribuées à sa teneur en nombreux défauts de surface et de bord ainsi qu'à sa surface spécifique plus élevée.

III.2 Caractérisation des échantillons décorés par Fe_2O_3

Encouragé par la forte activité de CND vers la RDH et la RDO, nous avons en outre utilisé le CND en tant que support efficace pour l'électrolyse de l'eau en déposant du Fe_2O_3 sur sa surface.

III.2.1 Mécanisme de Formation des nanoparticules de Fe_2O_3

L'extrait aqueux de feuilles d'olivier (*Olea europaea* L) contient une variété de molécules qui pourraient être utilisées efficacement comme agents chélateurs dans la synthèse verte de nanoparticules $\alpha-Fe_2O_3$. Il contient des composés polyphénoliques ayant un potentiel antioxydant. Parmi ces phénoliques, les principaux constituants de l'extrait sont l'oleuropéine ($C_{25}H_{32}O$) et l'hydroxytyrosol (3,4dihydroxyphényléthanol) comme le montre la Figure III.19 [110].

L'oleuropéine est facilement hydrolysé en hydroxytyrosol et acide élénolique (Figure III.20). Donc, lors de l'addition de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, les composés biologiquement actifs de l'extrait agissent comme des agents réducteurs pour le processus de nanofabrication. L'oleuropéine se décompose en hydroxytyrosol hautement polarisable et réactif qui peut participer au mécanisme redox dans l'ajustement des nanoparticules $\alpha-Fe_2O_3$.

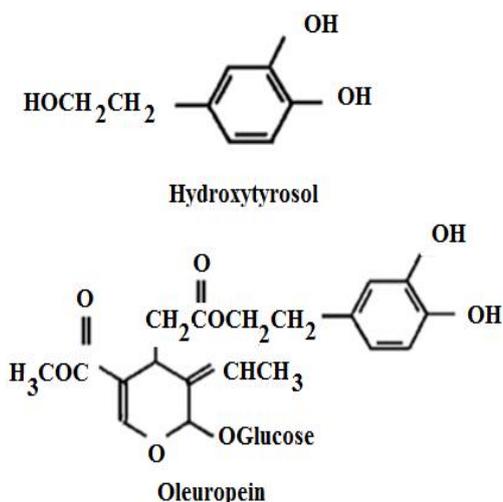


Figure III.19: Structure de l'hydroxytyrosol et de l'oleuropeine [110].

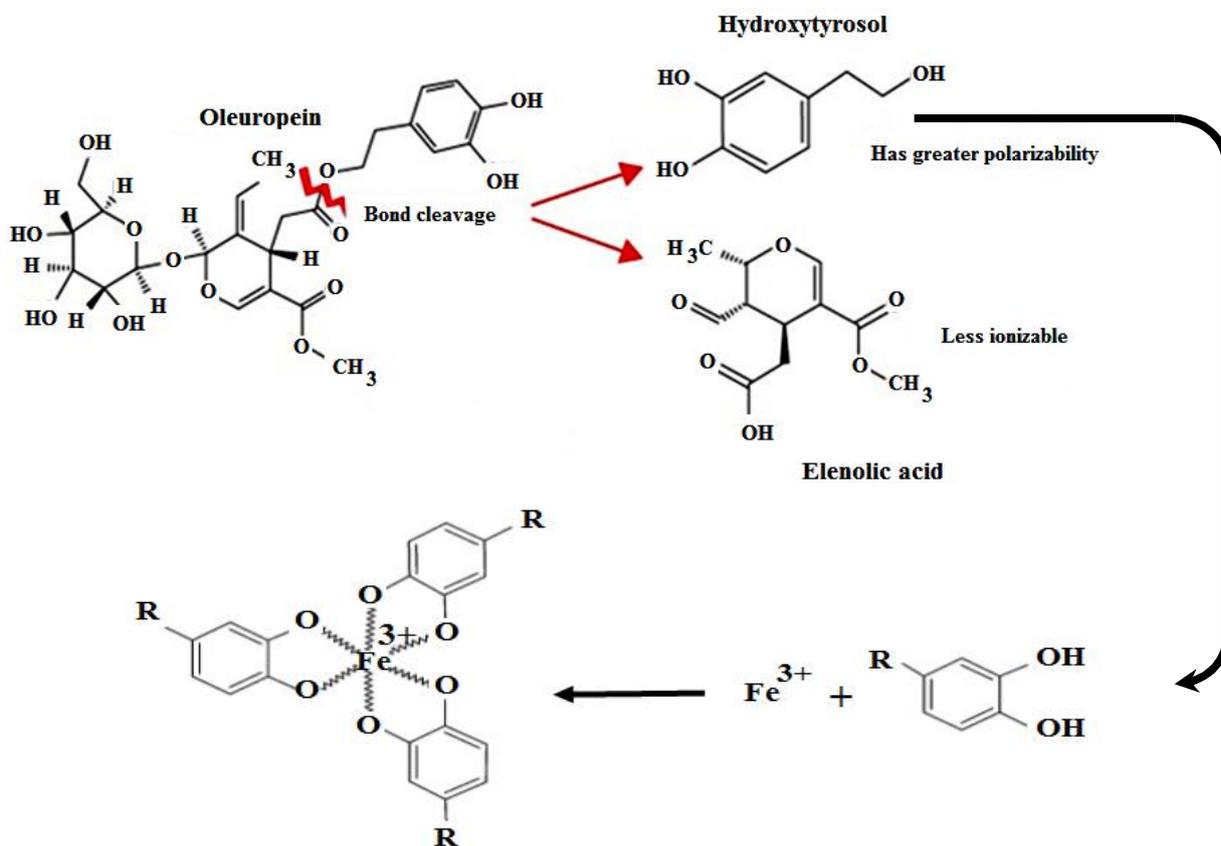


Figure III.20: Mécanisme hypothétique de la formation d'oxyde de fer en utilisant l'extrait de feuilles d'olivier.

III.2.2 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des nanoparticules de Fe_2O_3 avant et après recuits à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sont représentés sur la Figure III.21. Toutes les bandes Raman actives de la structure cristalline de l'hématite sont présentées dans les spectres. Ces sont les modes optiques A_{1g} ($225, 493\text{cm}^{-1}$) et E_g ($244, 291, 408, 608$ et 656 cm^{-1}) [70] qui se manifestent même avant recuit quoique avec une intensité très faible. Ceci indique la formation de Fe_2O_3 mal cristallisé avant recuit.

Aucun signal appartenant à d'autres phases d'oxyde de fer n'a été détecté dans les spectres Raman qui indique que le recuit pendant 1h à $400\text{ }^\circ\text{C}$ est approprié pour une meilleure cristallisation d'hématite initiale comme on peut le voir à partir de l'augmentation des intensités des bandes Raman.

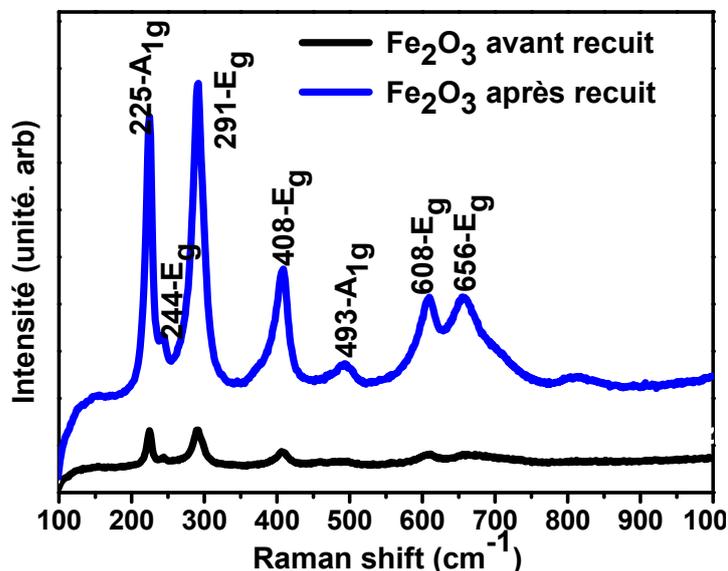


Figure III.21: Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h avant et après traitement thermique à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1h.

III.2.3 Images de microscopie électronique en transmission (MET)

La Figure III.22 représente les images MET des nanoparticules de l'hématite (points quantiques) avant recuit. Comme on peut le voir, les nanoparticules ont une forme sphériques avec une taille d'environ 10 nm à côté des agglomérats de taille plus grande (Figure III.22a) apparemment cristallisées, comme c'est illustré sur la Figure III.22b qui présente une zone de nanoparticules agglomérées avec l'image de diffraction des électrons de la région sélectionnée en a.

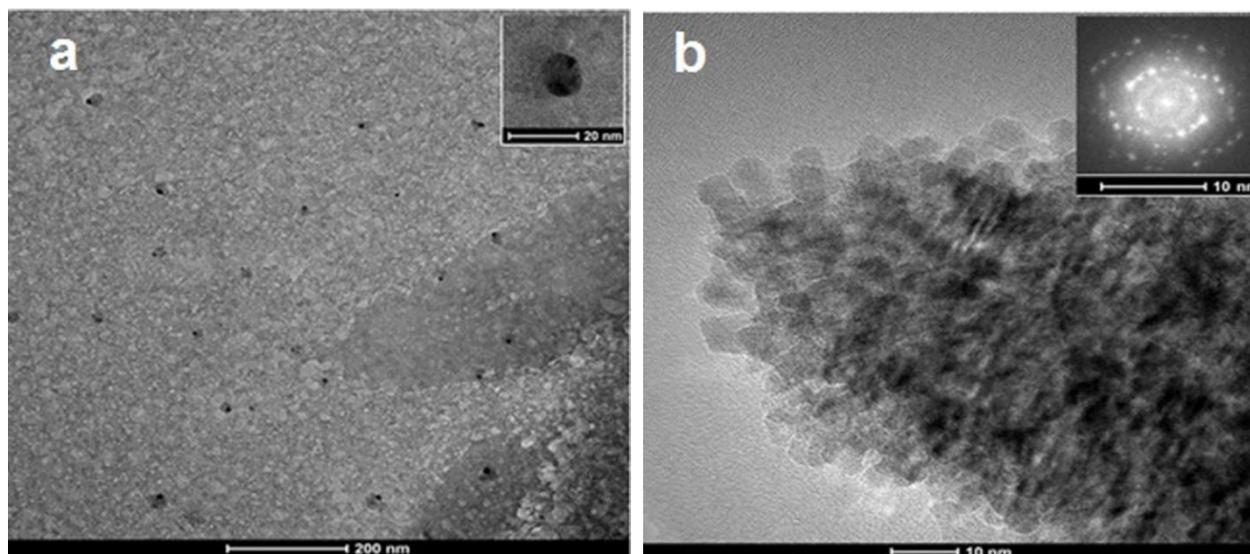


Figure III.22: Images MET des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (points quantiques).

III.2.4 Images MEB

La morphologie des nanoparticules (Fe_2O_3) déposées sur le graphite défectueux (CND) et traitées à 400 °C pendant 1h est représentée sur la Figure III.23. Les nanoparticules sont agglomérées (zone 1 sur la Figure III.23a) et cristallisées sous la forme des longues aiguilles (zone 2 dans Figure III.23a). La surface de l'échantillon (CND) est entièrement recouverte de nanoparticules d'oxyde de fer. La Figure III.23b est un grossissement d'une région au milieu de la micrographie de la Figure III.23a.

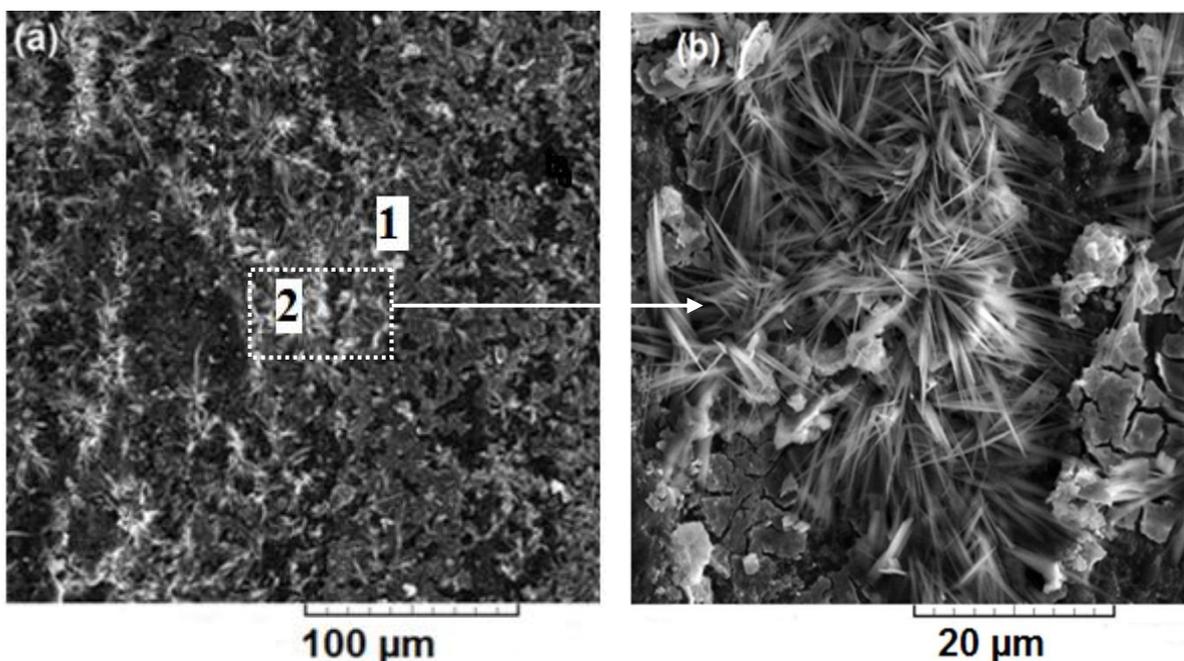


Figure III.23: Images MEB des nanoparticules Fe_2O_3 déposées sur le CND et traitées pendant 1h à 400 °C.

III.2.5 Etude électrochimique

Les nanoparticules d'hématite, déposées sur le CND et recuites à 400 °C pendant 1h sous atmosphère réduite (échantillon enfoui dans une poudre d' Al_2O_3) ont été utilisées pour tester leur agilité à faciliter la décomposition de l'eau.

La Figure III.24a montre les performances de l'électrode $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CND}$ en fonction du potentiel appliqué (le CND a été immergé dans la solution d'hématite 10 fois). Comme on peut le voir, la décoration avec Fe_2O_3 révèle une amélioration significative du courant anodique. Le potentiel d'initiation est passé de 0,4 V pour le CND à 0,36 V pour le $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CND}$. La densité de courant atteinte à 1,23 V vs. ERH est passée de 45 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le CND à 80 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CND}$. Le courant observé est une mesure directe de la vitesse de dissociation de l'eau, ce qui reflète le nombre de porteurs de charges produites et leur participation à l'oxydation des ions hydroxyde à l'électrode de travail et la réduction de l'eau à la contre-électrode. Ceci peut être visualisé dans la Figure III.24b où une quantité intense de bulles d'hydrogène peut être observée entre 0.75 et 1.5 V par rapport à vs. ERH.

La Figure III.25c montre le changement de courant avec le nombre d'immersions de CND dans la solution d'hématite où le courant augmente initialement et atteint une valeur maximale de 100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 1.4 V par rapport à vs. ERH, correspondant à un nombre d'immersions de 20. Le potentiel de décollage du courant diminue avec l'addition de nanoparticules. Ainsi, il paraît que l'augmentation de chargement des nanoparticules d'hématite contribue à améliorer la capacité d'adsorption des espèces sur l'électrode.

Le comportement observé de l'activité de l'électrode pour la réaction de dégagement d'oxygène peut être attribué à la taille réduite (10 nm) et la haute cristallinité de nanoaiguilles d'hématite qui ont été cultivées par un recuit à 400 °C sous atmosphère relativement réduite.

La combinaison $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CND}$ semble contribuer de manière synergique au phénomène d'adsorption-désorption de l'oxygène ainsi qu'à la capacité de mouillabilité surfacique.

Le tracé d'impédance pour l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CND}$ est présenté sur la Figure III.24d. L'analyse montre que le demi-cercle disparaît presque complètement, ce qui indique un contrôle du transport de masse provoqué par une résistance de transfert de charge négligeable et une surface spécifique très élevée, et par conséquent, un courant plus élevé. Toutes ces observations indiquent que, pour que le courant soit élevé, le diamètre du demi-cercle et la résistance série doivent être plus petits.

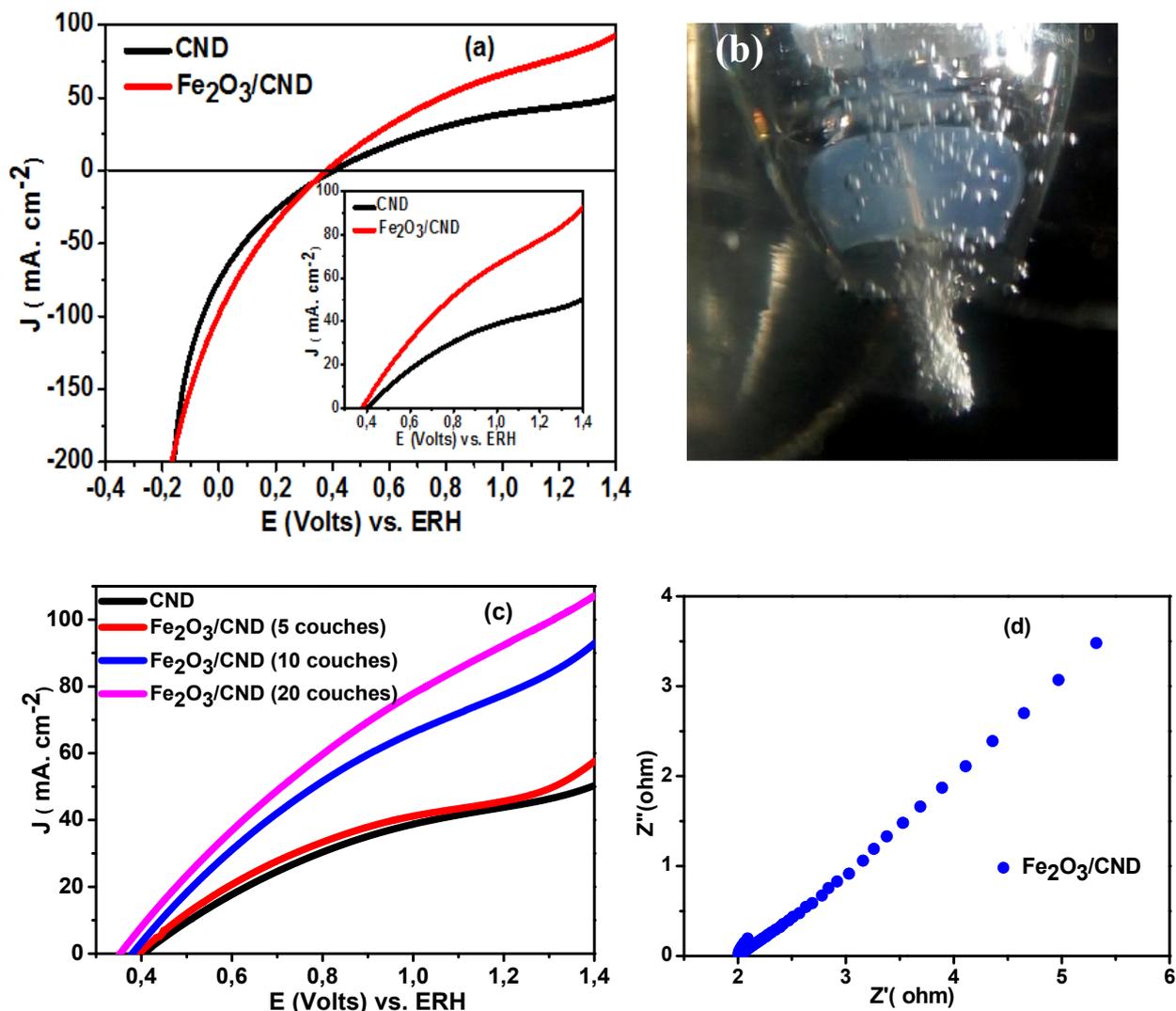


Figure III.24: (a) Courbes de polarisation (I-V) pour CND et Fe $_2$ O $_3$ /CND, (b) Photographie visualisant l'évolution de H $_2$ au niveau de l'électrode Pt, (c) Les courbes de courant-potentiel (I-V) pour Fe $_2$ O $_3$ / CND avec différents numéros d'immersion et (d) Diagramme de Nyquist pour l'échantillon Fe $_2$ O $_3$ /CND mesuré dans 1M NaOH à 25 °C.

Enfin, nous comparons les activités de nos électrocatalyseurs avec celles déjà publiées pour certains matériaux parmi les plus performants (mentionnés au chapitre 1) pour les réactions de RDH et RDO.

Les matériaux sont résumés ci-dessous (Tableau III.5). Il est bien connu que la surtension et la densité de courant sont directement liées à l'efficacité énergétique de l'électrolyseur. Ces sont donc les caractéristiques les plus remarquables pour comparer et évaluer les performances des électrolyseurs.

Selon le Tableau III.5, avec l'aide de notre électrocatalyseur CND, la surtension de RDH a été considérablement réduite par rapport aux résultats des autres travaux. Cette surtension se

compare favorablement aux comportements des électrocatalyseurs RDH de métaux non nobles les plus récemment signalés dans les milieux alcalins.

Tableau III.5: Performances des matériaux en graphite utilisés dans ce travail par rapport aux matériaux à base de carbone pour les réactions de décomposition électrochimique de l'eau.

Réaction	Matériau	Densité de courant J (mA. cm ⁻²)	Surtension (mV vs. ERH) au courant correspondant	Electrolyte	Vitesse de balayage (mV. s ⁻¹)	Ref
RDH	CoPNAs/CC	10	80	1M KOH	5	[35]
	FeS ₂ -OGR	10	139	0.5M H ₂ SO ₄	2	[36]
	Ni/Ni(OH) ₂ /graphite	10	230	0.5M HCl	5	[37]
	C ₃ N ₄ @ NG	10	240	0.5M H ₂ SO ₄	5	[38]
	MoS ₂ /OG	10	107	0.5M H ₂ SO ₄	5	[39]
	MoS _x /OG	10	180	0.5M H ₂ SO ₄	20	[40]
	ONPPGC/OCC	10	446	1M KOH	2	[41]
	(Co-NMC) ₁ /NC	10	220	0.1M KOH	0.5	[42]
	Co-N _x P-GC/FEG	10	260	1M KOH		[43]
	CND	10	60	1M NaOH	0.5	Notre travail
RDO	ONPPGC/OCC	10	410	1M KOH	2	[41]
	(Co-NMC) ₁ /NC	10	350	0.1M KOH	0.5	[42]
	Co-N _x P-GC/FEG	10	320	1M KOH		[43]

	α -Fe ₂ O ₃ NA/CC	10	420	0.1M KOH	5	[46]
	CND	10	490	1M NaOH	1	Notre travail
	Fe ₂ O ₃ /CND	10	390			

Conclusion

Ce travail a permis de produire des électrodes actives et stables pour l'électrolyse de l'eau de façon très remarquable particulièrement dans le cas de la réaction d'évolution d'hydrogène. Nos électrodes robustes, moins coûteuses, abondantes et disponibles, sont élaborées par un simple traitement thermique à basse température. Ces électrodes en carbone ont démontrées des activités électrochimiques extrêmement surprenantes. Par rapport aux données fournies en littérature, les performances de nos électrodes, quoique préparées d'une façon très simple, surpassent les meilleures électrodes à base des matériaux excluant les métaux nobles produites jusqu'à maintenant. Il faut signaler que le type d'électrode ayant l'activité la plus élevée, est celle élaborée à partir du matériau appelé CND et recuit à 400 °C seulement. Cela est dû à son caractère défectueux qui améliore les sites actifs accessibles pour la réaction ainsi qu'à sa conductivité électrique plus élevée et sa surface spécifique importante. Ce travail montre également que l'utilisation de graphite défectueux, comme support pour les nanoparticules d'oxyde de fer préparées à l'aide de l'extrait de feuilles d'olivier, peut donner des performances plus élevées pour la décomposition électrochimique de l'eau en raison de la synergie provenant de la surface élevée, de la bonne conduction, des défauts et de l'effet catalytique du Fe₂O₃.

*Conclusion
générale et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Le remplacement des électrocatalyseurs en métaux nobles par des alternatives très actives et économiques pour la dissociation de l'eau à basse tension a récemment attiré une attention croissante. Dans ce travail, il est rapporté comment les carbones semi-graphitisés peuvent être transformés en électrocatalyseurs hautement actifs pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO).

Trois matériaux ont été choisis : un graphite pur bien cristallisé et hautement graphitisé de qualité nucléaire, un graphite impur et un matériau impur peu graphitisé. Ces matériaux ont ensuite été soigneusement caractérisés et d'importants résultats concluants ont été obtenus. Bien que le graphite et le carbone non modifié soient généralement inactifs en tant qu'électrocatalyseur pour la décomposition de l'eau, le traitement thermique à basse température (1 h à 400 °C) de carbone défectueux ou de carbone partiellement graphitisé peut conduire à une grande amélioration de l'activité électrocatalytique. Plus précisément, une corrélation directe entre les défauts de structure et composition, la surface spécifique et les performances électrochimiques peut être établie.

Les défauts intrinsèques de structure des carbones faiblement graphitisés (le CND qui est un mélange de sphère de carbone creuse et de carbone graphitique) ainsi que leur surface spécifique pourraient en faire une forme supérieure de carbone actif et stable sans adjonction des métaux nobles pour les applications RDH et RDO. Ainsi, des matériaux dont la méthode de fabrication à l'échelle industrielle est déjà établie, tels que des tiges de carbone robustes autonomes constituées de particules microcristallines défectueuses pourraient remplacer les catalyseurs coûteux en métaux nobles pour la décomposition de l'eau s'ils sont convenablement recuits.

Le meilleur matériau de carbone pour la dissociation de l'eau qui fournit une densité de courant élevée à des potentiels relativement faibles a également été utilisé comme support pour les nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui ont été préparées en utilisant des feuilles d'olivier. Il a été constaté que la densité de courant pour la réaction RDO peut être améliorée grâce à cette décoration en raison de la synergie de la surface élevée, de la bonne conduction, des défauts et effet catalytique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Indépendamment de la détermination exacte de la nature et de la population des défauts à ce stade précoce, nous pensons que les résultats actuels ont une signification pratique importante pour ouvrir une nouvelle voie plus facile et moins coûteuse vers l'électrolyse de l'eau.

Conclusion Générale et Perspectives

Il est possible d'améliorer beaucoup plus d'avantage l'activité électrochimiques des matériaux de carbone par dopage. Dans un travail à venir, il serait très intéressant d'étudier des électrodes de carbone qui seront préparées directement à partir du bois de différentes origines (bois d'olivier, bois de sapelli, etc). Il suffit de découper la forme appropriée en bois puis le traiter sous atmosphère contrôlée ou sous vide pour obtenir une conductivité et une porosité élevée avec une structure semi graphitique contenant des défauts actifs. En effet, nous avons déjà effectué des travaux préliminaires, dans ce sens, qui s'avéraient très prometteurs.

Références

Références

- [1] R. Boudries-Khellaf, «Etude d'un Système de Production d'Hydrogène Solaire en Algérie », Rev. Energ. Ren. : Zones Arides, 17-29, 2002.
- [2] Johanna Toupin, «Photoélectrolyse de l'eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂», Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2016.
- [3] M.A. Ronaldo Roque Malherbe, «The Physical Chemistry of Materials», CRC Press, 2010.
- [4] L'actualité chimique de décembre 2001 : « l'hydrogène, carburant de demain ? ».
- [5] G. Bourbonneux, «Production d'hydrogène, Le Raffinage du Pétrole», Tome 3 Procédés de transformation, 463-515, 1998.
- [6] R. Marseu, «Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell». Techniques de l'ingénieur j5440, 1997.
- [7] J. R. Muenger, F. B. Seufert, C. P. Marion, et al, «Oxydation partielle des charges pétrolières par le procédé Texaco». Techniques de l'ingénieur j5445, 1986.
- [8] Th. Alleau, «Mémento de l'hydrogène», Fiche 3.2.1, AFH₂, 2011.
- [9] F. Werkoff, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3. 2. 2, AFH₂, 2007.
- [10] D. Tigreat, «Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés», Rapport d'étude, N° DRA-08-95313-07833B, 2008.
- [11] Association Française de l'hydrogène, Bioproduction d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques, 2003.
- [12] Céline Hognon, «Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane», Thèse de Doctorat, Université de Lorraine Ensic-Nancy, 2012.
- [13] Raphael Rousseau, «Production de bio hydrogène par électro-catalyse microbienne», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [14] Asseli Rabah, «Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré», Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas- Setif1, 2014.
- [15] Yanick Grégoire, «électrolyse de l'eau en milieu alcalin a l'aide d'électrodes produites par plasma H.F», Mémoire de maître dès sciences (M. Sc.), Université de Sherbrooke, 1997.
- [16] A.Damien, «Hydrogène par électrolyse de l'eau», Techniques de l'Ingénieur, J.6366 v1, 1992.
- [17] O. Ulleberg, «Modeling of advanced alkaline electrolyzers: A system simulation approach», International journal of hydrogen energy, 28(1), p. 21-33, 2008.
- [18] K. Zeng, D. Zhang, «Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications», Progress in Energy and Combustion Science, 36(3), p.307-326, 2010.
- [19] Caroline Rozain, «Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau», Thèse de Doctorat, Université Paris-sud XI, 2013.
- [20] W. Dönitz, E. Erdle, «High-temperature electrolysis of water vapor-status of development and perspectives for application», Int. J. Hydrogen Energy, 10, p.291-295, 1985.
- [21] J.H. Russel, L.J. Nuttall, A.P. Fickett, «Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis», Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 18, p.24-40, 1973.
- [22] O. Megret, L. Hubert, M. Calbry, et al, «Production d'hydrogène à partir de déchets, Etat de l'art et potentiel d'émergence», Rapport, 226 p. - Réf. 13-0239/1A, 2015.
- [23] CEA, «Les technologie de l'hydrogène au CEA,» 2012.
- [24] CEA-AFHYPAC, «Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire,» 2012.
- [25] Mahmoudi Nawal, Nemsy Asma, «Etude du comportement anodique de Nphényl-N-benzoylferrocényl méthylamine», Mémoire de fin d'étude, Centre Universitaire d'El-oued, 2009.
- [26] <https://sop4cv.com/chapters/Catalysis.html>.

- [27] C. Zhao, J. Wang, «Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts», *Chemical Engineering Journal*, 293, p.161-170, 2016.
- [28] M. Irfan Malik, Z.O. laibari, M. Atieh, et al, «Electrochemical reduction of CO₂ to methanol over MWCNTs impregnated with Cu₂O», *Chemical Engineering Science*, 152, p.468-477, 2016.
- [29] C. Rochaix "Électrochimie thermodynamique, Cinétique", Edt. Nathan, Paris (1996).
- [30] Aboulbaba Eladeb, «Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air», Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [31] X. Li, X. Hao, A. Abudula, et al, « Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects», *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31), 11973-12000, 2016.
- [32] Simon-Claude Poirier, « Nouveaux matériaux d'électrodes a base de Co₃O₄/Nb_{0.1}Ti_{0.9}O₂ pour l'électrolyse de l'eau et les accumulateurs métal-air», Mémoire de la maîtrise en chimie, université du Québec a Montréal, 2008.
- [33] H. A. Laitinen, C. G. Enke, «The Electrolytic Formation and Dissolution of Oxide Films on Platinum», *Journal of Electrochemical Society*, 107, pp. 773-781, 1960.
- [34] J. Bockris, «kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen», *The Journal of Chemical Physics*, 24, pp.817-827, 1956.
- [35] A. I. Krasil'shchikov, «Intermediate Stages in the Anodic Evolution of Oxygen», *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 37, 531-537, 1963.
- [36] Benoit Guenot, «Étude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie», Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2017.
- [37] RC. Weast, MJ. Astle, WH. Beyer, «CRC handbook of chemistry and physics», 64th ed., Boca Raton, FL: CRC Press; 1983.
- [38] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, «Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review», *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, p.1121-1140, 2007.
- [39] Khellal Bassim, Boudid Fares, « Etude d'une installation de production d'hydrogene photovoltaïque par électrolyse de l'eau », Thèse de Master, Université de Bouira, 2015.
- [40] Pierre-Yves Solane, «Spectroscopie optique du graphite et du graphène sous champ mégagauss», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [41] José Antonio Morán Meza, «Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM», Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2013.
- [42] Sarine Chho, «Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [43] Mikaël Dumont, «Composites C/C 3D densifiés par imprégnation/carbonisation de brai mésophasique», Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2001.
- [44] A. Oberlin, «Application of dark-field electron microscopy to carbon study», *Carbon*, 17 (1), p.7-20, 1979.
- [45] M. Monthieux, «Chapitre 4 : Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant(dir.)», Gordon and Breach Science Publishers, Londres, p.137-182, 1997.
- [46] S. S. Major, J. C. Grosskreutz, «Thermal behavior of stacking faults in graphite platelets», *Journal of Applied Physics*, 37 (11), p.4275-4277, 1966.
- [48] P. Dalhaès, «Introduction aux matériaux composites», Editions du CNRS, ed. R. Naslain. Vol 2, 1985.
- [49] Rawen Jday, «Caractérisation microstructurale du graphite sphéroïdal formé lors de la solidification et à l'état solide», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2017.
- [50] Y. Xu, M. Kraft, R. Xu, «Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting», *Chemical Society Reviews*, 45(11), p.3039-3052, 2016.

- [51] I-Y Jeon, S. Zhang, L. Zhang, et al, «Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect». *Advanced Materials*, 25(42), p.6138-6145, 2013.
- [52] M.A Pimenta, G Dresselhaus, M.S Dresselhaus, et al, «Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy», *Phys.Chem. Chem. Phys*, 9(11), p. 1276-1290, 2007.
- [53] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, et al, «Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts. *Chemical Society Reviews*», 46(15), p.4501-4529, 2017.
- [54] E. Lam, J. H. T. Luong, «Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals», *ACS Catalysis*, 4(10), p.3393-3410, 2014.
- [55] D. Zhan, Z. Ni, W. Chen, et al, «Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide», *Carbon*, 49(4), p.1362-1366, 2011.
- [56] G. Compagnini, G.A. Baratta, R.S. Cataliotti, et al, «New assignment of crystalline and ion-irradiated graphite phonon spectra», *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(8-9), p.917-920, 1995.
- [57] E. J. Ra, M-H Tran, S. Yang, et al, «Synthesis of nitrogen doped graphite oxide and its electrochemical properties», *Current Applied Physics*, 14(1), p.82-86, 2014.
- [58] L. Yang, K. Wang, G. Du, et al, «Cobalt phosphide nanowall arrays supported on carbon cloth: an efficient monolithic non-noble-metal hydrogen evolution catalyst», *Nanotechnology*, 27(47), 475702, 2016.
- [59] Y. Chen, S. Xu, Y. Li, et al, «FeS₂ Nanoparticles Embedded in Reduced Graphene Oxide toward Robust, High-Performance Electrocatalysts», *Advanced Energy Materials*, 7(19), p.1700482, 2017.
- [60] M. Chhetri, S. Sultan, C. N. R. Rao, «Electrocatalytic hydrogen evolution reaction activity comparable to platinum exhibited by the Ni/Ni(OH)₂/graphite electrode», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(34), p.8986-8990, 2017.
- [61] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, et al, «Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst», *Nature Communications*, 5(1), 2014.
- [62] W. Zhou, K. Zhou, D. Hou, et al, «Three-dimensional hierarchical frameworks based on MoS₂ nanosheets self-assembled on graphene oxide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution», *ACS Appl Mater Interfaces*, 6, p.21534-21540, 2014.
- [63] W-H Hu, X. Shang, G- Q Han, et al, «MoS_x supported graphene oxides with different degree of oxidation as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution», *Carbon*, 100, p.236-242, 2016.
- [64] J. Lai, S. Li, F. Wu, et al, «Unprecedented metal-free 3D porous carbonaceous electrodes for full water splitting», *Energy & Environmental Science*, 9(4), p.1210-1214, 2016.
- [65] B. Bayatsarmadi, Y. Zheng, Y. Tang, et al, «Significant Enhancement of Water Splitting Activity of N-Carbon Electrocatalyst by Trace Level Co Doping», *Small*, 12(27), p.3703-3711, 2016.
- [66] Y. Hou, M. Qiu, T. Zhang, et al, «Efficient Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting by a 3D Nanostructured Carbon Supported on Flexible Exfoliated Graphene Foil», *Advanced Materials*, 29(3), p.1604480, 2016.
- [67] H. C. Nguy n, F. A. Garc s-Pineda, M. de Fez-Febr , et al, «Non-redox doping boosts oxygen evolution electrocatalysis on hematite», *Chemical Science*, 2020.
- [68] Q. Liu, A. M. Asiri, X. X. Sun, «Hematite nanorods array on carbon cloth as an efficient 3D oxygen evolution anode», *Electrochemistry Communications*, 49, p.21-24, 2014.
- [69] https://fr.wikipedia.org/wiki/Olea_europaea.
- [70] Ayachi Ahmed Abdelhakim, « Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha », Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [71] Cynthia Joseph Eid, « Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures a base d'oxyde et de carbure de Fe », Thèse de Doctorat, Université Libanaise et Université de Lyon 1, 2010.

- [72] Nurcan Mamaca, «Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM», Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [73] Clément Marchal, «Synthèse et réactivité de nanocomposites Au/g-C₃N₄/TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible», Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2017.
- [74] Aurélie Godon, «Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique», Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2010.
- [75] Olga A. Maslova, «Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes», Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2014.
- [76] L.Wang, C-Y. Lee, P. Schmuki, P, «Solar water splitting: preserving the beneficial small feature size in porous α -Fe₂O₃photoelectrodes during annealing», J Mater Chem A, 1(2), p.212-215, 2013.
- [77] *ERC_16_Chapitre_8B*.
- [78] I. Atmane , N. Sobti, L. Chetibi, et al, «Defective Graphite and its Decoration with Copper Oxide Nanoparticles Synthesized with Olive Leaf Extract for Electrochemical Water Splitting», J Inorg Organomet Polym Mater, (29), p. 132-143, 2019.
- [79] X. Yang, C. Li, Y. Chen, «Hierarchical porous carbon with ultrahigh surface area from corn leaf for high performance supercapacitors application», J .Phys. D: Appl. Phys., (50), p. 055501-05509, 2017.
- [80] S. Reich, C. Thomsen, «Raman spectroscopy of graphite», Phil. Trans. R. Soc Lond A. (362), p. 2271-2288, 2004.
- [81] S. Kim, R. Sergiienko, E. Shibata, et al, «Production of graphite nanosheets by low current plasma discharge in liquid ethanol», Mater. Trans, 51(8), p. 1455-1459, 2010.
- [82] A.C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects», Solid State Communications, 143(1-2), 143(1-2), p. 47-57, 2007.
- [83] M. Tsutsumi, M. S. Islam, M.R. Karim, et al, «Tri-functional OER, HER and ORR electrocatalyst electrodes from in situ metal-nitrogen co-doped oxidized graphite rods», Bulletin of the Chemical Society of Japan, 90(8), p. 950-954, 2017.
- [84] M. Devi, A. Kumar, «Enhanced electrochemical performance of in situ reduced graphene oxide–polyaniline nanotubes hybrid nanocomposites using redox-additive aqueous electrolyte», Journal of Physics D: Applied Physics, 51(8), p. 085501-085513, 2018.
- [85] C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, et al, Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries, Int. J. Electrochem. Sci. (8), p. 6269-6280, 2013.
- [86] A. Shalaby, V. Yaneva, A. Staneva, et al, «Thermal stability of RGO and RGO/ SiO₂ nanocomposite prepared by sol gel technique», J. Nanoscience & Nanotechnology, 14, p. 120-125, 2014.
- [87] B.D. Ossoonon, D. Bélanger, «Synthesis and characterization of sulfophenyl functionalized reduced graphene oxide sheets», RSC Advances, 7(44), p. 27224-27234, 2017.
- [88] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, et al, «Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach», International Journal of Mining Science and Technology, 27(2), p. 371-377, 2017.
- [89] S. Ding, S. Sun, H. Xu, et al, «Preparation and adsorption property of graphene oxide by using waste graphite from diamond synthesis industry», Materials Chemistry and Physics, 221, p. 47-57, 2019.
- [90] J. Gong, Z. Zhou, K. Sumathy, et al, Activated graphene nanoplatelets as a counter electrode for dye-sensitized solar cells, Journal of Applied Physics, 119(13), p. 135501-135507, 2016.

- [91] D. Strmcnik, P.P. Lopes, B. Genorio, et al, «Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials», *Nano Energy*, 29, p. 29-36, 2016.
- [92] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, et al, «High electrocatalytic hydrogen evolution activity of an anomalous ruthenium catalyst», *Journal of the American Chemical Society*, 138(49), p. 16174-16181, 2016.
- [93] S.J. Gutíć, A.S. Dobrota, M. Leetmaa, et al, «Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface», *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(20), p. 13281-13293, 2017.
- [94] N. Mahmood, Y. Yao, J-W. Zhang, et al, «Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions», *Advanced Science*, 5(2), p. 1700464-1700487, 2017.
- [95] A. Eftekhari, «Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction», *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), p. 11053-11077, 2017.
- [96] J. Tymoczko, F. Calle-Vallejo, W. Schuhmann, et al, «Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolyzers even faster», *Nature Communications*, 7, p. 10990, 2016.
- [97] G. Li, J. Wang, J. Yu, et al, «Ni-Ni₃P Nanoparticles Embedded into N, P-doped Carbon on 3D Graphene Frameworks via In Situ Phosphatization of Saccharomyces with Multifunctional Electrodes for Electrocatalytic Hydrogen Production and Anodic Degradation», *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, p. 118147-11874, 2020.
- [98] D.H. Youn, S. Han, J.Y. Kim, et al, «Highly active and stable hydrogen evolution electrocatalysts based on molybdenum compounds on carbon nanotube-graphene hybrid support», *ACS Nano*, 8(5), p. 5164-5173, 2014.
- [99] J. Yu, G. Li, H. Liu, et al, «Electrochemical Flocculation Integrated Hydrogen Evolution Reaction of Fe@N-Doped Carbon Nanotubes on Iron Foam for Ultralow Voltage Electrolysis in Neutral Media», *Advanced Science*, p. 1901458-1901467, 2019.
- [100] H.K. Jeong, M. Jin, E. J. Ra, et al, «Enhanced electric double layer capacitance of graphite oxide intercalated by Poly (sodium 4-styrenesulfonate) with high cycle stability», *ACS Nano*, 4(2), p. 1162-1166, 2010.
- [101] W. Zhou, J. Jia, J. Lu, et al, «Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction», *Nano Energy*, 28, 29-43, 2016.
- [102] Conway, B. E, «Electrochemical Supercapacitors», Kluwer Academic and Plenum: New York, pp 12-156, 1999.
- [103] L. Lai, H. Yang, L. Wang, et al, «Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities», *ACS Nano*, 6(7), 5941-5951, 2012.
- [104] J. Zhang, H. Zhou, J. Zhu, et al, «Facile synthesis of defect-rich and S/N co-doped graphene-like carbon nanosheets as an efficient electrocatalyst for primary and all-solid-state Zn-air batteries», *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(29), p. 24545-24554, 2017.
- [105] X. Liu, L. Dai, «Carbon-based metal-free catalysts», *Nature Reviews Materials*, 1(11), p.1-12, 2016.
- [106] J. Yu, G. Li, H. Liu, et al, «Ru-Ru₂P₃NPC and NPC@RuO₂ Synthesized via Environment-Friendly and Solid-Phase Phosphating Process by Saccharomyces as N/P Sources and Carbon Template for Overall Water Splitting in Acid Electrolyte», *Advanced Functional Materials*, 29(22), p. 1901154-1901163, 2019.
- [107] L. Dai, «Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis», *Current Opinion in Electrochemistry*, 4(1), p.18-25, 2017.
- [108] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, et al, «Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction», *ACS Nano*, 6(1), p.205-211, 2011.
- [109] A. G. Garcia, S. E. Baltazar, A. H. R. Castro, et al, «Influence of S and P Doping in a Graphene Sheet», *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 5(11), p.2221-2229, 2008.

[110] A.Y. El Etre, «Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves», *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2),p. 578-583, 2007.

دراسة محفزات كهربائية من الكربون شبه الجرافيتي للتحليل الكهروكيميائي للمياه.

ملخص

اجتذب استبدال المحفزات الكهربائية المعدنية النبيلة ببدائل نشطة للغاية واقتصادية لتفكك المياه عند الجهد المنخفض في الأونة الأخيرة اهتماماً متزايداً. في هذا العمل ، قمنا بالإبلاغ عن كيفية تحويل مواد الكربون شبه الجرافيتية إلى محفزات كهربائية نشطة للغاية لتفاعل تشكل الهيدروجين (RDH) وتفاعل تشكل الأكسجين (RDO).

على الرغم من أن الجرافيت والكربون غير المعدل غير نشطين بشكل عام كمحفزات كهربائية لتحلل الماء ، إلا أن المعالجة الحرارية عند درجة حرارة منخفضة (ساعة واحدة عند 400 درجة مئوية) للكربون المعيب أو الكربون المدرج جزئياً يمكن أن تؤدي إلى تحسن كبير في نشاط التحفيز الكهربائي وبشكل ملحوظ للغاية خاصة في حالة تفاعل تشكل الهيدروجين. بشكل أكثر تحديداً ، يمكن تأسيس ارتباط مباشر بين العيوب الهيكلية والتركيبية، ومساحة السطح والأداء الكهروكيميائي.

كما تم استخدام أفضل مادة كربونية لتفكك المياه التي توفر كثافة تيار عالية عند جهد منخفض نسبياً كدعم للجسيمات النانومترية $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ التي تم إعدادها باستخدام أوراق الزيتون. وقد وجد أنه يمكن تحسين كثافة التيار لتفاعل تشكل الأكسجين من خلال هذه الزخرفة بسبب تآزر السطح المرتفع والتوصيل الجيد والعيوب والتأثير الحفاز لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

الكلمات المفتاحية: العيوب ، الكربون المعيب ، محفزات كهربائية ، كربون شبه جرافيتي ، تشكل الهيدروجين ، تشكل الأكسجين.

Study of semi-graphitized carbon electrocatalysts for the electrochemical water splitting

Abstract

The replacement of precious metal electrocatalysts by highly active and cost-efficient alternatives for complete water splitting at low voltage has recently attracted a growing attention. In this work, we reported how semi-graphitized carbons are transformed into highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER).

Although graphite and unmodified carbon are generally inactive as an electrocatalyst for water splitting, the low temperature heat treatment (1h at 400 °C) of defective carbon or partially graphitized carbon can lead to a great improvement in electrocatalytic activity and very remarkably particularly in the case of the hydrogen evolution reaction (HER). More specifically, a direct correlation between structural and composition defects, specific surface area and electrochemical performance can be established.

The best carbon material for water splitting which provides a high current density at relatively low potentials has also been used as a support for the α -Fe₂O₃ nanoparticles which have been prepared using olive leaves. It has been found that the current density for the OER can be improved by this decoration due to the synergy of the high surface, the good conduction, the defects and the catalytic effect of α -Fe₂O₃.

Keywords: Defects, defective carbon, electrocatalysts, semi-graphitized carbon, hydrogen evolution, oxygen evolution.

Résumé

Le remplacement des électrocatalyseurs en métaux nobles par des alternatives très actives et économiques pour la dissociation de l'eau à basse tension a récemment attiré une attention croissante. Dans ce travail, nous avons rapporté comment les carbones semi-graphitisés peuvent être transformés en électrocatalyseurs hautement actifs pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO).

Bien que le graphite et le carbone non modifié soient généralement inactifs en tant qu'électrocatalyseur pour la décomposition de l'eau, le traitement thermique à basse température (1 h à 400 °C) de carbone défectueux ou de carbone partiellement graphitisé peut conduire à une grande amélioration de l'activité électrocatalytique et de façon très remarquable particulièrement dans le cas de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH). Plus précisément, une corrélation directe entre les défauts de structure et composition, la surface spécifique et les performances électrochimiques peut être établie.

Le meilleur matériau de carbone pour la dissociation de l'eau qui fournit une densité de courant élevée à des potentiels relativement faibles a également été utilisé comme support pour les nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui ont été préparées en utilisant des feuilles d'olivier. Il a été constaté que la densité de courant pour la réaction RDO peut être améliorée grâce à cette décoration en raison de la synergie de la surface élevée, de la bonne conduction, des défauts et effet catalytique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Mots-clés: défauts, carbone défectueux, électrocatalyseurs, carbones semi-graphitisés, évolution d'hydrogène, évolution d'oxygène.