



Centre d'Etudes Doctorales
Sciences et Techniques



Mémoire de thèse de Doctorat

Présenté par

Mme CHAKIK Fatima ezzahra

Pour obtenir le diplôme de Doctorat National

Formation Doctorale : CAE

Spécialité : **Physico-Chimie des Procédés**

Option : **Matériaux et Energie**

Sous le thème

Développement de nouvelles cathodes pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau et étude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de ce processus

Soutenue le 20/11/2020

Pr. NAJA Jamal	FST Settat	Président
Pr. IHLAL Ahmed	Faculté des Sciences Agadir.	Rapporteur
Pr. NAIMI Youssef	Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca.	Rapporteur
Pr. TAJMOUATI Abdelali	FST Settat	Rapporteur
Pr. BOUZZIRI Miloudi	FST Settat	Examineur
Pr. ABDELMOUNIM Elhassane	FST Settat	Examineur
Pr. Mohammed MIKOU	FST Settat	Co-Directeur de thèse
Pr. Mohammed KADDAMI	FST Settat	Directeur de thèse

Résumé

L'électrolyse de l'eau, couplée à l'énergie solaire, est une technologie propre de production d'hydrogène de grande pureté et sans émission de gaz à effet de serre. Ce procédé électrolytique est axé en partie sur la dissociation de la molécule de l'eau en deux gaz : le dioxygène et le dihydrogène grâce aux deux électrodes immergées dans un électrolyte et connectées à une source de courant continu.

Cette thèse propose ainsi de développer de nouveaux matériaux pour la cathode à base des métaux de transition et d'étudier les différents paramètres agissant sur le rendement de production de la cellule d'électrolyse. Pour cela la conception d'un prototype de production d'hydrogène à l'échelle laboratoire, a été réalisée. Ce montage conçu a permis d'étudier via le générateur incorporé, l'impact de la composition métallique des électrodes et des paramètres d'alimentation électrique sur la production du gaz d'hydrogène. L'hydrogène produit est quantifié en mesurant son volume à pression atmosphérique.

L'élaboration des électrodes est réalisée par la méthode de frittage en phase solide. Deux types de traitements thermiques ont été testés : sous atmosphère ambiante et sous atmosphère d'azote. La caractérisation des phases chimiques de différentes cathodes, préparées et traitées thermiquement, a été réalisée par analyse DRX. Les résultats obtenus ont montré que le traitement thermique des alliages de métaux de transition sous une atmosphère ambiante, a conduit à la formation des alliages constitués des mélanges de ses oxydes métalliques. Ces alliages sont jugés solides, facilement manipulables et actifs vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène. Les résultats obtenus ont révélé aussi que le traitement thermique des alliages sous atmosphère inerte, a empêché la formation des oxydes. Cependant, l'essai pour produire l'hydrogène de l'ensemble des cathodes obtenues par ce type de traitement n'a pas été effectué à cause de leur fragilité. Les paramètres opératoires affectant le processus de production d'hydrogène sont : le voltage et l'ampérage appliqués, le type et la concentration d'électrolyte utilisé, la composition chimique des cathodes employées et la température du système. Les résultats ont montré qu'il existe une forte interaction entre ces paramètres et qu'il faut obligatoirement les prendre en compte lors de l'optimisation de la production. La cathode Zn95%Al5% (% massique), traitée sous atmosphère ambiante, a été sélectionnée et prouvée comme étant la meilleure cathode dans différentes conditions de réaction. Cette électrode sera comme une cathode extrêmement attrayante pour produire de l'hydrogène en raison du prix bas de ces deux métaux et de leur disponibilité ainsi que la simplicité de sa procédure d'élaboration.

Mots clés : Electrolyse d'eau, énergie solaire, hydrogène, électrodes, métaux de transition, frittage.

Abstract

The electrolysis of water, coupled with solar energy is a clean technology for producing high purity hydrogen without emitting greenhouse gases. This electrolytic process is focused on the dissociation of the molecule of water into two gases: oxygen and hydrogen due two electrodes immersed in an electrolyte and connected to a power supply.

This thesis aims to develop new materials for the cathode based on transition metals and study various parameters that influence the production efficiency of the electrolysis cell. For this purpose, a prototype of hydrogen production was developed at the laboratory scale. This prototype lets to study, via the generator, the effect of electrode composition and power supply parameters on hydrogen. The hydrogen produced is quantified by measuring its volume at atmospheric pressure.

The preparation of electrodes is carried out by sintering method. Two types of heat treatment were tested: under ambient atmosphere and under nitrogen atmosphere. The characterization of chemical phases, of different cathodes prepared and heat-treated, were performed by XRD analysis. The results showed that the heat treatment of transitions metals alloy under ambient atmosphere leads to the formation of a mixture of its metal oxides. These alloys are considered solid, easily manipulated and active vis-a-vis the reaction for producing hydrogen. The results revealed also that the heat treated the alloys under N₂ atmosphere, prevented the formation of oxides. However, the hydrogen production test for all cathodes obtained by this type of treatment has not been performed because of their fragility. Operating parameters that influence hydrogen production are input voltage and amperage, electrolyte type and concentration, electrodes compositions and temperature. The results showed that there is a strong interaction between these parameters and that it is necessary to consider them on optimizing the production. (Zn95%Al5%) (mass %) cathode heat treated under ambient atmosphere, has been selected and proved, as the best cathode at different reaction conditions. This electrode will be as an extremely attractive cathode to produce hydrogen due to low price, the availability of its metal and the simplicity of its elaboration procedure.

Key words: electrolysis of water, solar energy, hydrogen, electrodes, transition metals, sintering method.

ملخص

يعتبر التحليل الكهربائي للماء باستخدام الطاقة الشمسية، تقنية نظيفة لإنتاج غاز الهيدروجين عالي النقاء وبدون انبعاث غازات الاحتباس الحراري. وترتكز هذه التقنية على فصل جزيئات الماء إلى غازي الأكسجين والهيدروجين، وذلك عن طريق تمرير تيار كهربائي متصل بقطبين كهربائيين موضوعين في محلول إلكتروليتي.

تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير مواد جديدة للقطب المسؤول عن إنتاج غاز الهيدروجين، باستخدام المعادن الانتقالية ودراسة مختلف العوامل التي تؤثر على مردودية إنتاج عملية التحليل الكهربائي. لهذا الغرض، تم تصميم نموذج أولي لإنتاج الهيدروجين على مستوى المختبر. وقد استخدم هذا التصميم من أجل دراسة أثر التركيب المعدني للأقطاب على إنتاج غاز الهيدروجين وكذلك أثر العوامل الكهربائية. يتم حساب كمية الهيدروجين المنتج من خلال قياس حجمه في الضغط الجوي.

يتم صنع الأقطاب الكهربائية بواسطة عملية تليد (frittage)، تم اختبار نوعين من المعالجة الحرارية: المعالجة الحرارية في الغلاف الجوي المحيط والمعالجة الحرارية تحت جو النيتروجين. ويتم تمييز التركيبات الكيميائية لمختلف الأقطاب المصنوعة عن طريق دراسة البلورات بالأشعة السينية (XRD).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المعالجة الحرارية للمعادن الانتقالية في الغلاف الجوي المحيط، أدت إلى تشكيل سبائك تتكون من خليط من أكاسيد المعادن المستعملة. تعتبر هذه السبائك صلبة ويمكن استخدامها بسهولة، كما أنها جد نشطة أثناء تفاعل إنتاج الهيدروجين. وقد كشفت النتائج أيضا أن المعالجة الحرارية للسبائك باستخدام النيتروجين منعت تشكيل الأكاسيد. ومع ذلك، لم يتم إجراء اختبار إنتاج الهيدروجين لهذا النوع من الأقطاب بسبب هشاشتها.

من بين العوامل التي تؤثر على مردودية إنتاج الهيدروجين نجد: الجهد المسلط، شدة التيار، نوع وتركيز المحلول الكهربائي المستعمل، التركيبة الكيميائية للأقطاب المستعملة وكذلك درجة الحرارة. أظهرت النتائج وجود تفاعل قوي بين هذه العوامل وأنه من الضروري أخذها في الاعتبار عند تحسين الإنتاج.

تم اختيار الخليط المعدني المكون من (Zn95%A15%) (نسبة الكتلة)، والمعالج حراريا في الغلاف الجوي المحيط، كأفضل قطب لإنتاج الهيدروجين. وبالتالي يمكن استخدام هذا الخليط المعني كبديل للأقطاب المصنوعة من المعادن النبيلة لإنتاج الهيدروجين، نظرا لانخفاض أسعار هذين المعدنين وتوافرها وكذلك بساطة تقنية الصنع المستخدم في هذه الأطروحة.

الكلمات المفتاحية: التحليل الكهربائي للماء، الطاقة الشمسية، الهيدروجين، الأقطاب الكهربائية، الفلزات الانتقالية، طريقة التليد.

Publications et communications

Articles publiés en ligne :

- 1) EFFECT OF OPERATING PARAMETERS ON HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF WATER. International Journal of Hydrogen Energy Volume 42, Issue 40, 5 October 2017, Pages 25550-25557. Published by Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.015>.
- 2) OPTIMIZATION OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF WATER. 2018 Renewable Energies, Power Systems & Green Inclusive Economy (REPS-GIE). IEEE Xplore. INSPEC Accession Number: 18151200.DOI: 10.1109/REPSGIE.2018.8488777.
- 3) EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION THROUGH ELECTROLYSIS OF ALKALINE SOLUTION USING OXIDES OF ZINC-IRON ALLOY AS CATHODE. Journal of Science and Arts.Year 19, No. 4(49), pp. 967-972, 2019. ISSN: 1844 – 9581.

Brevet d'invention déposé à l'OMPIC:

Intitulé de l'invention : Procédé de fabrication des cathodes à base d'un mélange des oxydes d'Aluminium et de Zinc pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.

N° de dépôt de la demande: 50314

Article rédigé pour publication:

Titre du Papier: STUDY AND OPTIMIZATION OF HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF WATER USING NEWS CATHODES BASED ON TRANSITION-METAL OXIDES.

Communications internationales et nationales :

- 1) Titre : Détermination des Conditions Optimales pour le Stockage de l'Hydrogène en tant que Source Futur d'Energie.
Manifestation : La 8^{ème} Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Physique. Faculté des Sciences Ben M'Sik. 21 et 22 décembre 2015. Casablanca Maroc.

Publications et communications

- 2) Titre: Prediction of thermodynamic properties of supercritical hydrogen
Manifestation: Third edition of the PhD student day: Tuesday 16 June, 2015 - FST Settat MAROC.
- 3) Titre : Production et stockage du dihydrogène par électrolyse d'eau en utilisant l'énergie solaire.
Manifestation : Les doctorales de la région Casablanca-Settat édition 2016. 13 au 19 Mars 2016 centre des sciences et techniques de l'électricité Ain Sbaâ Casablanca. Maroc
- 4) Titre : Etude de trois modèles d'équation d'état pour décrire les paramètres thermodynamiques de l'hydrogène gazeux.
Manifestation : 4^{ème} édition de la journée doctorant : 20 et 21 Avril 2016 - FST de Settat Maroc.
- 5) Titre: Effect of operating parameters on performance of hydrogen production by electrolysis of water.
Manifestation: 9th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection Erciyes University, Engineering Faculty Department of Mechanical Engineering Eriyes University Campus. September 22-25, 2016. Kayseri, Turkey.
- 6) Titre : Présentation du prototype de production d'hydrogène par électrolyse en exploitant l'énergie solaire.
Manifestation : Pré-COP22 Laayoune 2016 Salon d'innovation. 19-20 octobre place EL MCHWAR. LAAYOUNE. Maroc.
- 7) Titre: The study of the effect of electrode composition, the electrolyte used, the voltage and amperage on production of hydrogen by electrolysis of water.
Manifestation: Fifth edition of the PhD student day :30-03-2017 FST Settat Maroc.
- 8) Titre: Hydrogen production by electrolysis of water: study of the effects of voltage and amperage applied.
Manifestation: Sixth edition of the PhD student day: 05-04-2018 FST Settat Maroc.
- 9) Titre: Optimization of physico-chemical parameters of hydrogen production by electrolysis of water.
Manifestation: Renewable Energies, Power Systems and Green Inclusive Economy (REPS & GIE-2018) 3rd Edition. 23 au 24 Avril 2018 EST Casablanca Settat.
- 10) Titre: Study of cell temperature on hydrogen production by electrolysis of water in alkaline solution.
Manifestation : la 2^{ème} Journée Internationale en Génie des Procédés au Service du Développement Durable. 29 Novembre 2018 FST Settat.
- 11) Titre: Hydrogen production by electrolysis of water: a full factorial design analysis.
Manifestation: Seventh edition of the PhD student day. 02 Mai 2019 FST Settat Maroc.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre le laboratoire Physico-Chimie des Procédés et des Matériaux (PCPM) et le laboratoire Analyse des Systèmes et Traitement de l'Information (ASTI) de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat. Je remercie M. Mohammed KADDAMI directeur du laboratoire PCPM et M. Mohammed MIKOU directeur du laboratoire ASTI, pour avoir dirigé et encadré ce doctorat.

Je tiens particulièrement à adresser mes remerciements aux membres du jury de thèse : Pr. NAJA Jamal, Pr.IHLAL Ahmed, Pr.NAIMI Youssef, Pr.TAJMOUATI Abdelali, Pr. BOUZZIRI Miloudi et Pr.ABDELMOUNIM Elhassane.

Je remercie M. Abdellah ANOUAR Chef du département de Chimie Appliquée et Environnement de la FST Settat, pour avoir accepté à préparer mes échantillons au sein du laboratoire des Travaux Pratiques de Chimie.

Un grand merci à mes collègues du laboratoire Physico-Chimie des Procédés et des Matériaux (PCPM), du laboratoire Analyse des Systèmes et Traitement de l'Information (ASTI) et du laboratoire Chimie Appliquée et Environnement (CAE), de m'avoir aidé et encouragé pendant les moments les plus difficiles.

Enfin, je souhaiterais également remercier toute ma famille, pour son soutien et ses encouragements dans ces longues années d'études. Particulièrement ma chère mère, mes beaux-parents, mes sœurs et mon frère.

Toute ma reconnaissance va aussi à mon mari M. Jawad KATTEN, pour sa présence, sa confiance, son soutien, sa patience, et pour avoir su trouver les mots justes dans les moments les plus difficiles.

J'ai une pensée pour mon père qui aura toujours cru en moi.

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract	II
ملخص.....	III
Publications et communications	IV
Remerciements	VI
Table des matières	VII
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	XIV
Nomenclature	XV
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Contexte et état d’art	4
I.1 Enjeux énergétiques et environnementaux	5
I.1.1 Différentes sources d’énergie primaire.....	5
I.1.1.1 Energie fossile.....	5
I.1.1.2 Energie nucléaire	6
I.1.1.3 Energie renouvelable	6
I.1.2 Conséquences de l’utilisation massive d’énergie fossile.....	7
I.1.2.1 Croissances démographique et économique	7
I.1.2.2 Réserves limitées	9
I.1.2.3 Problèmes environnementaux	9
I.1.3 Mise en place des énergies renouvelables	11
I.1.3.1 Avantages d’utilisation des énergies renouvelables	11
I.1.3.2 Intermittence des énergies renouvelables	12
I.1.3.3 Stockage des énergies renouvelables	12
I.2 Hydrogène, vecteur énergétique de demain	12
I.2.1 Historique et propriétés.....	13
I.2.1.1 Histoire de l’hydrogène.....	13
I.2.1.2 Caractéristiques chimiques	14
I.2.2 Modes de production	16
I.2.2.1 Voie thermochimique.....	17
I.2.2.1.1 Vaporeformage.....	17
I.2.2.1.2 Oxydation partielle	18
I.2.2.1.3 Reformage autotherme	19
I.2.2.2 Voie électrochimique	19
I.2.2.2.1 Electrolyse alcaline	21
I.2.2.2.2 Electrolyse à membrane échangeuse de proton (PEM).....	22
I.2.2.2.3 Electrolyse haute température (EHT).....	24
I.2.2.3 Voie biochimique.....	25
I.2.3 Utilisations énergétiques de l’hydrogène	26
I.2.3.1 Moteurs thermiques à hydrogène.....	26
I.2.3.2 Applications aéronautiques et spatiales	27
I.2.3.3 Pile à combustible	28
I.3 Technique d’électrolyse d’eau	30
I.3.1 Notions de base.....	30
I.3.1.1 Electrode	30
I.3.1.2 Electrolyte	31
I.3.1.3 Cellule d’électrolyse	31
I.3.2 Aspects théoriques	32
I.3.2.1 Aspect thermodynamique	33

I.3.2.2 Aspect énergétique	35
I.3.3 Matériaux	35
I.3.3.1 Matériaux pour cathode	35
I.3.3.2 Matériaux pour anode	37
I.4 Conclusion du chapitre I	38
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	39
II.1 Description du protocole expérimental de production d'H ₂	40
II.1.1 Alimentation électrique	42
II.1.1.1 Module photovoltaïque	42
II.1.1.2 Coffret électrique	43
II.1.1.3 Générateur de tension continue	44
II.1.2 Cellule d'électrolyse.....	45
II.1.2.1 Produits d'électrolyte utilisés	46
II.1.2.2 Fixation des électrodes et collecte des gaz	46
II.1.2.3 Thermostat	47
II.2 Caractérisation des électrodes par diffraction des rayons X	47
II.2.1 Généralités.....	48
II.2.2 Appareil de mesure.....	48
II.2.3 Logiciel d'identification des phases	49
II.3 Méthode des plans d'expériences	49
II.3.1 Généralité	49
II.3.1.1 Notions de base.....	50
II.3.1.1.1 Réponse.....	50
II.3.1.1.2 Facteurs	50
II.3.1.1.3 Niveaux	51
II.3.1.1.4 Domaine d'étude	51
II.3.1.2 Principe de la méthode	51
II.3.2 Plan factoriel complet.....	52
II.3.3 Logiciel de plan d'expériences :	54
II.4 Conclusion du chapitre II.....	54
Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote	56
III.1 Processus d'élaboration des électrodes.....	57
III.1.1 Pressage de poudre.....	57
III.1.1.1 Principe de l'opération	57
III.1.1.2 Application	59
III.1.2 Traitement thermique (frittage).....	60
III.1.2.1 Principe de l'opération	60
III.1.2.2 Application	63
III.1.2.2.1 Four et outils utilisés.....	63
III.1.2.2.2 Choix des conditions expérimentales	64
III.2 Elaboration des électrodes à base de Zinc	65
III.2.1 Alliages préparés.....	65
III.2.1.1 Cas de l'anode	66
III.2.1.2 Cas de la cathode.....	68
III.2.2 Caractérisation par XRD des cathodes	70
III.2.2.1 Cathodes Zn et Fe.....	70
III.2.2.2 Cathodes Zn et Cu	73
III.2.2.3 Cathodes Zn et Co	75
III.2.2.4 Cathodes Zn et Cr.....	76
III.2.2.5 Cathode Zn et Mo.....	77

III.2.2.6 Cathode Zn et Ti.....	78
III.2.2.7 Cathode Zn et Al	78
III.3 Mise au point du Four à Azote	79
III.3.1 Description du four adapté au traitement sous N ₂	79
III.3.2 Caractérisation par XRD des alliages traités sous N ₂	81
III.3.2.1 Cathodes Zn et Cu	82
III.3.2.2 Cathode Zn et Al	85
III.4 Conclusion du chapitre III	86
Chapitre IV : Etudes de la production d'H ₂ et sélection des meilleures cathodes	88
IV.1 Objectifs fixés.....	89
IV.2 Principaux facteurs influençant la production d'H ₂	89
IV.2.1 Influence de l'ampérage.....	89
IV.2.1.1 Etude de la cathode Zn95%Fe5%	90
IV.2.1.2 Etude comparative de quatre cathodes.....	91
IV.2.1.3 Calcul des rendements	92
IV.2.2 Influence du voltage.....	93
IV.2.2.1 Etude de la cathode Zn90%Cr10%	93
IV.2.2.2 Etude comparative de quatre cathodes.....	94
IV.2.2.3 Calcul des rendements	95
IV.2.3 Influence de la concentration de l'électrolyte.....	96
IV.2.4 Influence de l'électrolyte	98
IV.2.4.1 Influence de la nature de l'électrolyte.....	98
IV.2.4.2 Détermination de la concentration optimale	99
IV.2.5 Influence de la composition des cathodes.....	100
IV.2.6 Influence de la température.....	102
IV.3 Relation courant-voltage	104
IV.4 Sélection meilleures cathodes	106
IV.4.1 Tests de production des cathodes.....	107
IV.4.2 Tests de dissolution des cathodes	108
IV.5 Conclusion du chapitre IV.....	110
Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences.....	112
V.1 Objectifs fixés	113
V.2 Application des plans d'expériences sur la cathode Zn95%Al5%	113
V.2.1 Préparation de l'étude	114
V.2.1.1 Définition des niveaux des facteurs.....	114
V.2.1.2 Fixation des expériences à faire	115
V.2.2 Expérimentation	116
V.2.3 Interprétation des résultats	120
V.2.3.1 Modélisation mathématique	120
V.2.3.2 Effets des facteurs et leurs interactions	123
V.2.3.2.1 Plan 3Volts NaOH	124
V.2.3.2.2 Plan 3Volts KOH.....	126
V.2.3.2.3 Plan 4Volts NaOH	127
V.2.3.2.4 Plan 4Volts KOH.....	129
V.2.3.2.5 Plan 5Volts NaOH	130
V.2.3.2.6 Plan 5Volts KOH.....	131
V.2.3.2.7 Plan 6Volts NaOH	133
V.2.3.2.8 Plan 6Volts KOH.....	134
V.3 Application des plans d'expériences sur la cathode Zn95%Cr5%	135

V.3.1 Préparation de l'étude	136
V.3.1.1 Définition des niveaux des facteurs.....	136
V.3.1.2 Fixation des expériences à faire	137
V.3.2 Expérimentation	137
V.3.3 Interprétation des résultats	141
V.3.3.1 Modélisation mathématique	142
V.3.3.2 Effets des facteurs et leurs interactions	145
V.3.3.2.1 Plan 3Volts NaOH	146
V.3.3.2.2 Plan 3Volts KOH	147
V.3.3.2.3 Plan 4Volts NaOH	149
V.3.3.2.4 Plan 4Volts KOH	150
V.3.3.2.5 Plan 5Volts NaOH	151
V.3.3.2.6 Plan 5Volts KOH	153
V.3.3.2.7 Plan 6Volts NaOH	154
V.3.3.2.8 Plan 6Volts KOH	155
V.4 Etude comparative	157
V.5 Conclusion du chapitre V	158
Conclusions et perspectives	159
Bibliographie	162

Liste des figures

Figure 1: Estimation de la croissance mondiale de la population (1950-2015) et prévisions moyennes (2015-2100) ¹⁴	8
Figure 2: Évolution des émissions de CO ₂ provenant de la combustion des combustibles fossiles, 1870-2014 ¹⁷	10
Figure 3: Frise chronologique des importantes dates marquant l'histoire de la découverte du gaz d'hydrogène ²⁴	14
Figure 4: Comparaison des densités énergétiques de différents carburants ²⁸	16
Figure 5: Principales sources d'hydrogène à partir de l'énergie fossile	17
Figure 6: Cycle de l'hydrogène renouvelable basé sur les énergies renouvelables	20
Figure 7: Evolution du cout de production d'H ₂ par électrolyse d'eau ⁴¹	21
Figure 8: Schéma principe de l'électrolyse alcaline ⁴³	22
Figure 9: Principe de l'électrolyse de l'eau à membrane acide ⁴⁷	23
Figure 10: Principe d'une cellule d'électrolyse EHT ³¹	24
Figure 11 : Evolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la température pour l'électrolyse d'eau ⁴⁸	25
Figure 12: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible ⁶⁰	28
Figure 13: Schémas des cellules électrochimiques ; a : cellule à un compartiment et deux électrodes; b: cellule à deux compartiments et deux électrodes ⁶³	32
Figure 14: Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique ; a : générateur (pile ou accumulateur en décharge). B : récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge) ⁶³	32
Figure 15: Influence de la densité du courant d'échange de la RDH sur les forces de liaison métal-Hydrogène ⁷⁵	36
Figure 16: Montage expérimental de la production d'H ₂ par électrolyse d'eau à partir l'énergie solaire	41
Figure 17: Vue réelle du montage expérimental conçu pour produire l'H ₂ par électrolyse d'eau	41
Figure 18: Module photovoltaïques utilisé pour alimenter la cellule d'électrolyse d'eau	43
Figure 19: Coffret électrique connecté au module photovoltaïque	44
Figure 20: Générateur électrique utilisé dans le montage d'électrolyse d'eau	45
Figure 21: La courbe de puissance caractérisant le générateur électrique	45
Figure 22: Ensemble (bêcher + tubes + supports de fixation) constituant la cellule d'électrolyse	47
Figure 25: Méthode traditionnelle d'expérimentation, la variable X1 prend des niveaux différents, les autres variables sont fixées.	49
Figure 26: Représentation du plan d'expérimentation ;a) selon la méthode traditionnelle et b) selon la méthode des plans d'expériences	52
Figure 27: Procédé de compression de poudre en matrice ⁹⁹	58
Figure 28: Outillage utilisé pour le pressage de poudre	59
Figure 29: Mortier et Presse hydraulique manuelle utilisés pour le pressage de poudre	60
Figure 30: Voies d'évolution possibles pour une poudre soumise à un traitement thermique ¹⁰³	61
Figure 31: Allure générale d'un cycle de frittage	62
Figure 32: Four utilisé pour le traitement thermique des électrodes	63
Figure 33: Photos des premières électrodes préparées (cassées).....	64
Figure 34: Profil Température-Temps du cycle thermique (atmosphère ambiante).....	65
Figure 35: Plaque à base de Nickel et plaque à base de Cuivre utilisées comme anodes.....	66
Figure 36: Couleurs de la solution électrolytique après le test des deux plaques d'anodes : Nickel et Cuivre	67
Figure 37: Diffractogramme de rayons X de la plaque de Nickel utilisée comme anode. Le pic de référence correspond au Ni référence 00-001-1258 ¹⁰⁵ (DPF JCPDS-ICDD).....	68
Figure 38: Diffractogramme de rayons X de la plaque de Cuivre utilisée comme anode. Le pic de référence correspond au Cu référence 00-003-1005 ¹⁰⁶ (DPF JCPDS-ICDD).....	68
Figure 39: Photos des cathodes préparées à base des métaux de transition	70
Figure 40: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Fe5%	71
Figure 41: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Fe10%	72
Figure 42: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn85%Fe15%	72
Figure 43: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Cu5%	73
Figure 44: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Cu10%	74
Figure 45: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn85%Cu15%	74
Figure 46 : Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Co5%	75
Figure 47: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Co10%	75
Figure 48: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Cr5%	76

Figure 49 : Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Cr10%	77
Figure 50: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Mo5%	77
Figure 51: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Ti5%	78
Figure 52: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Al5%	79
Figure 53: Schéma principe du four adapté au fonctionnement sous atmosphère contrôlée	80
Figure 54: Four et éléments employés pour le fonctionnement sous N ₂	81
Figure 55: Profil Température-Temps du cycle thermique (atmosphère N ₂)	82
Figure 56: Diagramme de phase du système Cu-Zn ¹⁵¹	83
Figure 57: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn48%Cu52%	84
Figure 58: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn64%Cu36%	84
Figure 59: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn84%Cu16%	85
Figure 60: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Al5% traitée sous N ₂	86
Figure 61: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différents ampérages pour Zn95%Fe5% (5Volts & 20g/l NaOH).....	90
Figure 62: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différents voltages pour Zn90%Cr10% (0,35Amps & 20g/l NaOH).....	94
Figure 63: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Fe5% (4Volts & 0,25Amps).....	96
Figure 64: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Co5% (4Volts & 0,25Amps).....	97
Figure 65: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Cu5% (4Volts & 0,25Amps).....	97
Figure 66: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Cr5% (4Volts & 0,25Amps).....	97
Figure 67: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps à différents électrolytes pour Zn95%Cr5% (4Volts - 0,25Amps- 20g/l)	98
Figure 68: Volume d'H ₂ produit/4min en fonction de la concentration de KOH en utilisant la cathode Zn95%Cr5%	100
Figure 69: Volume d'H ₂ produit/4min en fonction de la concentration de NaOH en utilisant la cathode Zn95%Cr5%	100
Figure 70: Volume d'H ₂ produit en fonction du temps pour les cathodes Zn95%Fe5% ; Zn90%Fe10% et Zn85%Fe15% (4Volts ; 0,35Amps et 20g/l NaOH)	101
Figure 71 : Volume d'H ₂ produit en fonction du temps pour les cathodes Zn95%Cu5% ; Zn90%Cu10% et Zn85%Cu15% (4Volts ; 0,35Amps et 20g/l NaOH).....	101
Figure 72: Volume d'H ₂ produit/4min en fonction de la température à 4Volts/0,25Amps et 5Volts/0,3Amps en utilisant Zn95%Cr5% et 20g/l NaOH	103
Figure 73: Variations du voltage et d'ampérage de sortie en fonction du temps de la réaction dans le cas de 4Volts en utilisant la cathode Zn95%Cr5% et 20g/l NaOH à 20 g/l à 25°C	106
Figure 74: Le système Na ₂ O-ZnO-H ₂ O à 303 K ^{172,173}	109
Figure 75: Représentation du plan d'expérimentation d'un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux	115
Figure 76: Comparaison entre les volumes expérimentaux et volumes calculés pour tous les plans factoriels complets dans le cas de la cathode Zn95%Al5%	122
Figure 77: Diagramme des effets pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Al5%).....	124
Figure 78: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Al5%)	125
Figure 79: Diagramme des effets pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Al5%)	126
Figure 80: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Al5%).....	127
Figure 81: Diagramme des effets pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Al5%).....	127
Figure 82: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Al5%)	128
Figure 83: Diagramme des effets pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Al5%)	129
Figure 84 : Diagramme des interactions pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Al5%).....	130
Figure 85: Diagramme des effets pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Al5%).....	130
Figure 86: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Al5%)	131
Figure 87: Diagramme des effets pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Al5%)	132
Figure 88: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Al5%).....	132
Figure 89: Diagramme des effets pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Al5%).....	133

Figure 90 : Diagramme des interactions pour le plan 6Volts NaOH (Zn95% Al5%)	134
Figure 91: Diagramme des effets pour le plan 6Volts KOH (Zn95% Al5%)	134
Figure 92: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts KOH (Zn95% Al5%)	135
Figure 93: Comparaison entre les volumes expérimentaux et volumes calculés pour tous les plans factoriels complets dans le cas de la cathode Zn95%Cr5%	144
Figure 94: Diagramme des effets pour le plan 3Volts NaOH (Zn95% Cr5%).....	146
Figure 95: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts NaOH (Zn95% Cr5%)	146
Figure 96: Diagramme des effets pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)	147
Figure 97: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)	148
Figure 98: Diagramme des effets pour le plan 4Volts NaOH (Zn95% Cr5%).....	149
Figure 99: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts NaOH (Zn95% Cr5%)	150
Figure 100: Diagramme des effets pour le plan 4Volts KOH (Zn95% Cr5%).....	150
Figure 101: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Cr5%)	151
Figure 102: Diagramme des effets pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Cr5%)	152
Figure 103: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Cr5%)	152
Figure 104: Diagramme des effets pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Cr5%).....	153
Figure 105: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Cr5%)	154
Figure 106: Diagramme des effets pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Cr5%)	154
Figure 107: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Cr5%)	155
Figure 108: Diagramme des effets pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Cr5%).....	156
Figure 109: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Cr5%)	156

Liste des tableaux

Tableau 1: Population du monde, prévisions moyennes en 2017 et estimations moyennes en 2030, 2050 et 2100 ¹⁴	9
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène ^{25,26}	15
Tableau 3: Grandeurs thermodynamiques standards liées à la dissociation de l'eau liquide ⁴⁷	34
Tableau 4: Caractéristique technique de la presse hydraulique	59
Tableau 5: Temps pour produire 6 ml d'O ₂ pour deux plaques d'anode utilisées (Nickel et Cuivre) à différentes combinaisons de voltage et d'ampérage d'entrée	66
Tableau 6: Conditions expérimentales de préparation des cathodes à base métaux de transition	69
Tableau 7: Conditions expérimentales de préparation des cathodes à base de Zn-Cu traitées sous N ₂	83
Tableau 8: Conditions expérimentales de préparation de la cathode Zn95%Al5% traitée sous N ₂	85
Tableau 9: Temps pour produire un volume d'H ₂ à différents ampérages pour Zn95%Fe5% (5Volt & 20g/l NaOH)	90
Tableau 10: Temps pour produire 6 ml d'H ₂ à différents ampérages pour différentes cathodes testées à 5Volt et 20g/l NaOH	92
Tableau 11: Rendements calculés à 5Volts et 20g/l NaOH pour différentes cathodes (Zn95%Fe5% ; Zn95%Co5% ; Zn95%Cu5% et Zn95%Cr5%)	93
Tableau 12: Temps pour produire un volume d'H ₂ à différents voltages pour Zn90%Cr10% (0,35Amps & 20g/l NaOH)	94
Tableau 13: Temps pour produire 6 ml d'H ₂ à différents voltages pour différents cathodes testées à 0,35 Amps et 20g/l NaOH	95
Tableau 14: Rendements calculés à 0,35Amps et 20g/l NaOH pour les cathodes (Zn90%Fe10% ; Zn90%Co10% ; Zn90%Cu10% et Zn90%Cr10%)	95
Tableau 15: Les proportions choisies pour les alliages ZnFe et ZnCu utilisés pour tester l'influence de la composition de la cathode sur la production d'H ₂	100
Tableau 16: Combinaisons voltage-ampérage détectées à la sortie de la cellule pendant 4 minutes de réaction en utilisant la cathode Zn95%Cr5% et 20g/l de NaOH à 25°C	105
Tableau 17: Volume d'H ₂ produit/4min à 25°C pour différents alliages (Zn95%Al5%, Zn95%Cr5%, Zn95%Mo5% et Zn95%Ti5%)	107
Tableau 18: Rendements calculés pour produire l'hydrogène durant 4 min de réaction en utilisant les différents alliages (Zn95%Al5%, Zn95%Cr5%, Zn95%Mo5% et Zn95%Ti5%)	108
Tableau 19: Suivi de la masse des cathodes (Zn-Al, Zn-Cr, Zn-Mo et Zn-Ti) de la préparation à l'utilisation	110
Tableau 20: Facteurs et domaines d'études des plans factoriels complets choisis (Zn95%Al5%)	114
Tableau 21: Matrice d'expériences des plans 3 Volts NaOH et 3Volts KOH (Zn95%Al5%)	115
Tableau 22: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts NaOH Zn95%Al5%	116
Tableau 23: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts KOH Zn95%Al5%	116
Tableau 24: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts NaOH Zn95%Al5%	117
Tableau 25: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts KOH Zn95%Al5%	117
Tableau 26: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5Volts NaOH Zn95%Al5%	118
Tableau 27: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5 Volts KOH Zn95%Al5%	118
Tableau 28: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts NaOH Zn95%Al5%	119
Tableau 29: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts KOH Zn95%Al5%	119
Tableau 30: Effets et interactions des facteurs (unités codées), cas cathode Zn95%Al5%	123
Tableau 31: Facteurs et domaines d'études des plans factoriels complets choisis (Zn95%Cr5%)	136
Tableau 32: Matrice d'expériences des plans 3 Volts NaOH et 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)	137
Tableau 33: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts NaOH Zn95%Cr5%	137
Tableau 34: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts KOH Zn95%Cr5%	138
Tableau 35: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts NaOH Zn95%Cr5%	138
Tableau 36: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts KOH Zn95%Cr5%	139
Tableau 37: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5Volts NaOH Zn95%Cr5%	139
Tableau 38: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5 Volts KOH Zn95%Cr5%	140
Tableau 39: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts NaOH Zn95%Cr5%	140
Tableau 40: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts KOH Zn95%Cr5%	141
Tableau 41: Effets et interactions des facteurs (unités codées), cas de la cathode Zn95%Cr5%	145
Tableau 42: Comparaison de la production de l'hydrogène pour deux cathodes étudiées : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5% selon les plans factoriels complets utilisés	157

Nomenclature

Abréviations

<i>EF</i>	<i>Energie fossile</i>
<i>EN</i>	<i>Energie nucléaire</i>
<i>ER</i>	<i>Energie renouvelable</i>
<i>IEA</i>	<i>Agence Internationale de l'Energie</i>
<i>PB</i>	<i>Compagnie Pétrolière</i>
<i>GIEC</i>	<i>Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat</i>
<i>ppm</i>	<i>Partie par million</i>
<i>GtCO₂</i>	<i>Gigatonnes de CO₂</i>
<i>PEM</i>	<i>Electrolyse à membrane échangeuse d'ions</i>
<i>EHT</i>	<i>Electrolyse à haute température</i>
<i>EME</i>	<i>Cellule (Electrode – Membrane - Électrode)</i>
<i>MCFC</i>	<i>Piles à combustible à carbonate fondu</i>
<i>SOFC</i>	<i>Piles à combustible à oxyde solide</i>
<i>PEMFC</i>	<i>Piles à combustible à membrane échangeuse de proton</i>
<i>DMFC</i>	<i>Piles à combustible au méthanol direct</i>
<i>AFC</i>	<i>Piles à combustible alcalines</i>
<i>Red</i>	<i>Réducteur</i>
<i>Ox</i>	<i>Oxydant</i>
<i>RDH</i>	<i>Réaction de production de l'hydrogène</i>
<i>RDO</i>	<i>Réaction de production de l'oxygène</i>
<i>M</i>	<i>Métal à la surface de l'électrode</i>
<i>MH</i>	<i>Hydrogène adsorbé à la surface du métal</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffraction des rayons</i>
<i>PDF</i>	<i>Powder diffraction File</i>
<i>ICDD</i>	<i>International Center for Diffraction Data</i>

Paramètres

<i>T</i>	<i>Température</i>	<i>[K]</i>
<i>P</i>	<i>Pression</i>	<i>[Pa]</i>
<i>V</i>	<i>Volume</i>	<i>[l]</i>
<i>C</i>	<i>Concentration massique</i>	<i>[g/l]</i>
<i>n</i>	<i>Quantité de matière</i>	<i>[mol]</i>
<i>V_M</i>	<i>Volume molaire</i>	<i>[l/mol]</i>
<i>R</i>	<i>Constante universelle des gaz parfaits</i>	
<i>ρ</i>	<i>Masse Volumique</i>	<i>[kg/m³]</i>
<i>PCI</i>	<i>Pouvoir calorifique inférieur</i>	<i>[kJ/kg]</i>
<i>PCS</i>	<i>Pouvoir calorifique supérieur</i>	<i>[kJ/kg]</i>
<i>C_p</i>	<i>Chaleur spécifique (Pression constant)</i>	<i>[J/kg.K]</i>
<i>C_v</i>	<i>Chaleur spécifique (Pression constant)</i>	<i>[J/kg.K]</i>
<i>Δ_rG</i>	<i>Variation d'enthalpie libre de dissociation</i>	<i>[KJ/mol]</i>
<i>Δ_rH(T, P)</i>	<i>Variation d'enthalpie</i>	<i>[KJ/mol]</i>
<i>Δ_rS(T, P)</i>	<i>Variation d'entropie</i>	<i>[KJ/K.mol]</i>
<i>F</i>	<i>Constante de Faraday</i>	<i>[C/mol]</i>
<i>E</i>	<i>Tension thermodynamique</i>	<i>[V]</i>
<i>V</i>	<i>Tension enthalpique ou thermoneutre</i>	<i>[V]</i>
<i>U_{cell}</i>	<i>Tension appliquée à la cellule d'électrolyse</i>	<i>[V]</i>
<i>I</i>	<i>Courant</i>	<i>[A]</i>
<i>j</i>	<i>Densité de courant</i>	<i>[A/cm²]</i>
<i>t</i>	<i>temps</i>	<i>[s]</i>
<i>η</i>	<i>Rendement de production</i>	

Nomenclature

$V_{H_2 i}$	Volume idéal de l'hydrogène	
$V_{H_2 \text{ mesuré}}$	Volume d'hydrogène mesuré en pratique	
$V(H_2)/4\text{min}$	Volume d'hydrogène produit en 4 min de réaction	[ml]
T_{standard}	Température standard	
$T_{\text{mesurée}}$	Température mesurée	
W_c	Puissance crête	
V_{mp}	Tension de fonctionnement optimale	[V]
I_{sc}	Cours-circuit courant	[A]
d	Distance inter réticulaire (entre deux plans cristallographiques)	
θ	Demi-angle de déviation	
N	Ordre de réflexion	
λ	Longueur d'onde des rayons X	
L	Longueur tube four	[mm]
\varnothing_{int}	Diamètre intérieur du tube de four	[mm]
\varnothing_{ext}	Diamètre extérieur du tube de four	[mm]
$R_v^2; R^2; R'^2; R''^2$	Coefficients de détermination	

Introduction générale

Jusqu'à présent, la croissance des demandes en énergie a conduit à une surconsommation des énergies fossiles, dont le gaz naturel, le charbon et le pétrole. L'usage de ces ressources non renouvelables fait planer une double menace liée à l'énergie, celle de ne pas disposer d'approvisionnements suffisants et sûrs à des prix acceptables (épuisement des ressources de carburants fossiles) d'une part, celle de nuire à l'environnement par une consommation excessive des ressources naturelles (changements climatiques) d'autre part. Il devient aujourd'hui indispensable de développer de nouvelles sources d'énergies durables ayant moins d'impact sur l'environnement. Le déploiement des énergies renouvelables s'est avéré une alternative attractive qui suscite de nombreuses études de recherche et développement.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses technologies permettant l'exploitation du rayonnement solaire ont été testées et développées : le solaire thermique qui convertit l'énergie solaire en chaleur, le solaire thermodynamique dont le principe est de convertir l'énergie solaire en chaleur puis en électricité et le solaire photovoltaïque qui convertit directement l'énergie solaire en électricité. Cependant, vu leur nature intermittente, ces énergies renouvelables ne pourront être valorisées que si elles sont combinées à un système de stockage d'énergie dont l'air comprimé, les batteries, le barrage réversible ou les vecteurs énergétiques tels que l'hydrogène.

Le dihydrogène, communément appelé hydrogène, est la molécule la plus légère, la plus petite de la nature et aussi la plus énergétique par unité de poids. Contrairement aux carburants fossiles présents naturellement dans les sous-sols, l'hydrogène n'est pas une source d'énergie mais un vecteur d'énergie qui permet de stocker ou de transporter l'énergie issue d'autres processus. Par exemple, l'hydrogène peut être produit par électrolyse d'eau en utilisant un module photovoltaïque, ensuite il peut être stocké dans des réservoirs, puis être converti ultérieurement en énergie électrique, au moyen de piles à combustible. Il s'agit d'une option prometteuse pour le stockage chimique de l'énergie solaire. Il faut noter que le seul rejet de la combustion, ou la conversion du gaz d'hydrogène pour la production de l'énergie, est l'eau.

L'électrolyse de l'eau, couplée à une source d'énergie renouvelable, est une technologie propre de production d'hydrogène, elle fournit de l'hydrogène gazeux de pureté élevée et sans émission de gaz à effet de serre.

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrolytique qui permet de décomposer la molécule de l'eau en deux gaz : le dioxygène et le dihydrogène grâce à un courant électrique. La cellule électrolytique est constituée principalement de deux électrodes immergées dans un électrolyte et connectées à une source de courant continu. Ce courant électrique peut être fourni par un module photovoltaïque. L'électrolyse de l'eau permet alors de convertir l'énergie électrique en énergie chimique ce qui offre une solution propre de stockage des énergies renouvelables notamment l'énergie solaire.

A l'échelle internationale, l'électrolyse de l'eau ne représente que quelques pourcents de la totalité de l'hydrogène produit, néanmoins, elle suscite beaucoup d'intérêt car elle est un mode de production propre dont la maturation à ce jour va de la recherche en laboratoire à la commercialisation.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la production d'hydrogène par électrolyse d'eau en utilisant l'énergie solaire, qui est axé en partie sur l'élaboration de nouvelles cathodes à base des métaux de transition pour la production de l'hydrogène en étudiant les différents paramètres agissant sur le rendement de production de la cellule d'électrolyse.

Dans le cas des électrodes (cathode et anode), plusieurs métaux sont utilisés et suggérés. Le choix de ces métaux nécessite : une activité maximale, une résistivité élevée contre la corrosion et une surtension minimale. Dans les cellules classiques d'électrolyse, les métaux nobles tels que le platine et l'or sont connus pour être les meilleurs matériaux pour la cathode. Cependant, à cause de leur coût; des métaux de transition ont été essayés pour remplacer ces métaux nobles. En raison de la complexité du comportement des éléments d'une cellule d'électrolyse, l'efficacité de production dépend fortement des propriétés physiques, chimiques et électriques du procédé.

Ces travaux de recherche consistent dans un premier temps à développer un montage de production d'hydrogène par électrolyse d'eau à l'échelle laboratoire, ensuite élaborer des alliages à base des métaux de transition pour la cathode où a lieu la réaction électrochimique de production du gaz d'hydrogène et étudier les différents paramètres prouvant avoir des effets remarquables sur le volume de l'hydrogène produit.

Le premier chapitre, bibliographique, positionne l'étude dans le contexte énergétique actuel. Il fait le point sur les sources d'énergies, leurs réserves limitées et les problèmes environnementaux liés à leur consommation excessive. Les différentes technologies de production de l'hydrogène, ses propriétés chimiques et ses utilisations sont également décrites.

Enfin, la théorie de la technique d'électrolyse d'eau et les matériaux d'électrode, les plus performants, ont été aussi présentés.

Le deuxième chapitre décrit le protocole développé et l'ensemble des méthodes expérimentales qui ont été utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre se concentre tout d'abord sur la description du processus d'élaboration des électrodes. La présentation de l'ensemble des électrodes préparées et leurs caractérisations par XRD est ensuite détaillée. La mise au point du four adapté au travail sous atmosphère contrôlée sera aussi exposée.

Le travail regroupé dans le quatrième chapitre concerne les premières études réalisées sur la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline. Il s'agit des études préliminaires donnant une vision claire des différents paramètres intervenant dans le processus d'électrolyse permettant ainsi de sélectionner les meilleurs alliages constituant la cathode.

Le cinquième chapitre reporte l'ensemble des résultats obtenus lors de l'optimisation de la production de l'hydrogène, par la méthode des plans d'expériences. Elles concernent principalement deux meilleures cathodes sélectionnées : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5% (% massique).

Chapitre I : Contexte et état d'art

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte énergétique et l'état d'art du projet de production du gaz d'hydrogène par électrolyse d'eau type alcaline. L'étude sera focalisée dans un premier temps, sur les enjeux énergétiques et environnementaux. Ensuite, une étude bibliographique de l'hydrogène en tant que source future d'énergie sera exposée en détail. Enfin, la présentation de la technique d'électrolyse d'eau (principe de fonctionnement, aspects théoriques et matériaux utilisés) sera également décrite.

I.1 Enjeux énergétiques et environnementaux

Le contexte énergétique actuel, caractérisé par une baisse remarquable des approvisionnements en pétrole et gaz naturel, des problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies non renouvelables et du concept de développement durable, conduit à s'intéresser davantage aux sources et technologies énergétiques de substitution¹. Une présentation des différents types d'énergie sera abordée dans un premier lieu suivie par une vue d'ensemble des conséquences relatives à l'utilisation massive des énergies non renouvelables. La mise en place des énergies renouvelables sera aussi présentée dans cette première section du chapitre I.

I.1.1 Différentes sources d'énergie primaire

L'énergie est à l'origine de tous les phénomènes naturels : la croissance des plantes, le vent, les courants des rivières, les vagues, la chute d'objets... etc. Elle est indispensable à la vie et au développement de l'humanité. L'énergie se présente sous multiples formes (mécanique, chimique, cinétique, potentielle, chaleur, électricité,... etc.), et l'une de ses propriétés essentielles et de pouvoir être convertie d'une forme en une autre.

Au cours de l'histoire, les sources d'énergie ont énormément évolué passant des combustibles fossiles, avec des utilisations successives et toujours actives du pétrole, du charbon et du gaz naturel, à des sources nucléaires et renouvelables.

I.1.1.1 Energie fossile

L'énergie fossile (EF) désigne le charbon, le gaz naturel et le pétrole, qui ont été synthétisés par la nature il y a des centaines de millions d'années. Ils sont présents en quantité limitée et non renouvelable².

Par exemple, le charbon se constitue au cours d'un processus de sédimentation : les plantes mortes tombent sur le sol et s'entassent progressivement. En s'enfonçant dans le sol, les débris végétaux fermentent et sont soumis à des températures et des pressions de plus en plus importantes³. Sous ces effets, les débris subissent des modifications physiques et chimiques qui ont une grande influence sur la qualité du charbon.

Le gaz naturel et le pétrole sont issus aussi d'un long processus de décomposition, à l'échelle de plusieurs dizaines de millions d'années. Ils proviennent de micro-organismes végétaux et animaux déposés au fond des mers au sein de bassins sédimentaires. Sous l'effet de la pression et de la température, la matière organique se décompose généralement en

pétrole d'abord, puis en gaz⁴. A l'échelle mondiale, ces hydrocarbures fossiles jouent un rôle important depuis des siècles dans la production d'électricité et aussi comme principaux combustibles dans plusieurs activités industrielles.

I.1.1.2 Energie nucléaire

L'énergie nucléaire (EN) correspond à l'énergie libérée lorsque le noyau d'un atome se transforme en entrant en collision avec d'autres corps qui peuvent être des particules alpha, des rayons gamma, des neutrons, des protons ou d'autres atomes. Ce processus de transformation conduit à une chaîne de réactions nucléaires possibles ; parmi toutes ces réactions, deux, la fission et la fusion sont particulièrement intéressantes parce qu'elles libèrent une grande quantité d'énergie, mais jusqu'à présent seule la fission a pu être maîtrisée pour produire de l'électricité⁵. La réaction en chaîne de fission est entretenue généralement dans un appareil appelé réacteur nucléaire. Il s'agit d'une machine conçue pour déclencher et contrôler les réactions qui produiront de la chaleur et de l'électricité⁶.

La production d'électricité grâce à cette technologie nucléaire, a atteint des niveaux exemplaires de fiabilité dans les pays occidentaux. Or ce type d'énergie rejette des déchets radioactifs très nocifs pour l'environnement et tous les êtres vivants qui le composent. De plus, elle a une durée de vie limitée et pose un grand problème de coût, puisque la durée nécessaire de construction d'une centrale nucléaire est presque de 10 ans, alors que sa durée de fonctionnement n'est que de 30 à 40 ans⁷.

I.1.1.3 Energie renouvelable

Les énergies renouvelables (ER) sont des énergies produites à partir de ressources issues directement ou indirectement du rayonnement solaire ou de la chaleur de la terre et, pour la plupart d'entre elles, inépuisables à très long terme⁸. Les énergies renouvelables sont divisées en cinq catégories⁹ :

- ✓ L'énergie solaire : est une énergie qui a directement pour origine l'activité du soleil, les rayons du soleil chauffent l'eau grâce à des capteurs solaires ou fournissent de l'électricité grâce à des cellules photovoltaïques ou des centrales solaires ;
- ✓ L'énergie éolienne : est l'énergie du vent et plus spécifiquement, l'énergie mécanique issue des déplacements de masse d'air à l'intérieur de l'atmosphère et exploitée par une éolienne ou un moulin à vent ;

- ✓ L'énergie hydraulique : est l'énergie issue des phénomènes météorologiques et donc du soleil. Ces phénomènes prélèvent de l'eau dans les océans et en libèrent une partie sur les continents à des altitudes variables ;
- ✓ La géothermique : est l'énergie provenant de l'extraction de l'énergie contenue dans le sol. Elle peut être utilisée pour le chauffage mais aussi pour la production d'électricité. Il s'agit de l'une des seules énergies ne dépendant pas des conditions atmosphériques.
- ✓ Les bioénergies : est l'énergie provenant de la combustion de la matière organique (plantes, arbres, déchets animaux, agricoles ou urbains).

Le recours à ces formes d'énergie a permis la valorisation des ressources naturelles à travers le monde. Ce sont des sources d'énergie non polluantes, hautement efficaces et qui existent en quantité illimitée. Elles représentent un potentiel largement suffisant pour satisfaire nos besoins, notamment en énergie électrique.

I.1.2 Conséquences de l'utilisation massive d'énergie fossile

Depuis un siècle, l'utilisation massive des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) a conduit à une augmentation de l'espérance de vie de la population, en particulier dans les pays en développement. Selon les prévisions, la population mondiale devrait passer de 7,3 milliards à 9,8 milliards entre 2015 et 2050¹⁰. Par conséquent, au cours des prochaines années, la consommation mondiale d'énergie augmentera en raison de l'industrialisation, de la croissance démographique et de l'augmentation d'espérance de vie¹¹. Dans ce contexte, le monde énergétique est exposé à deux problèmes majeurs : l'épuisement des réserves des ressources fossiles à long terme et l'accroissement de problèmes environnementaux, liés à l'utilisation de ces énergies non renouvelables, à relativement court terme.

I.1.2.1 Croissances démographique et économique

Les croissances démographique et économique soulèvent des problèmes majeurs sur l'environnement. Depuis le 20^{ème} siècle, la forte croissance économique qui s'est produite à partir de la révolution industrielle et suite à l'explosion démographique au niveau mondial, l'environnement a été profondément modifié. La consommation ainsi que le prix des ressources naturelles non renouvelables subissent des fluctuations jour après jour¹². Les croissances démographique et économique comptent parmi les principaux facteurs d'influence de la demande en énergie dans différents secteurs d'activité¹³. Exemple, le graphique de la

Figure 1, montre que la croissance annuelle de la population totale continuera à augmenter au cours des prochaines décennies¹⁴. Les nouvelles projections démographiques montrent que l'augmentation rapide de la population aura lieu dans les régions de l'Afrique Subsaharienne et les régions les plus pauvres d'Asie et du Moyen-Orient. Par exemple, en Afrique, la population devrait doubler en 2050 par rapport à 2017 (voir Tableau 1)¹⁴. Cette croissance rapide de la population traduirait la consommation massive des énergies fossiles, selon un scénario réalisé par l'Agence Internationale de l'Energie (IEA), la demande mondiale annuelle en énergie primaire devrait grimper d'environ 30% d'ici 2040. Dans ce scénario, l'énergie fossile (charbon, pétrole et gaz) resterait prépondérante dans la demande globale, passant de 80 % en 2002 à 82 % en 2040¹⁵. Ces études à long terme, élaborées par l'Agence Internationale de l'Energie et reposées sur des analyses approfondies des experts économiques mondiaux, montrent bien que la demande mondiale en énergie ne peut que croître, pour deux raisons : l'une est l'accroissement accéléré de la population, l'autre réside dans le fait que les pays en développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique. Cette consommation mondiale d'énergie requiert les combustibles fossiles à réserves limitées et qui ne sont en aucun cas renouvelables. Il a fallu des millions d'années pour que les gisements de pétrole, de gaz et de charbon se constituent. Aussi, il faut noter que ce type d'énergie représente les combustibles fossiles les plus polluants.

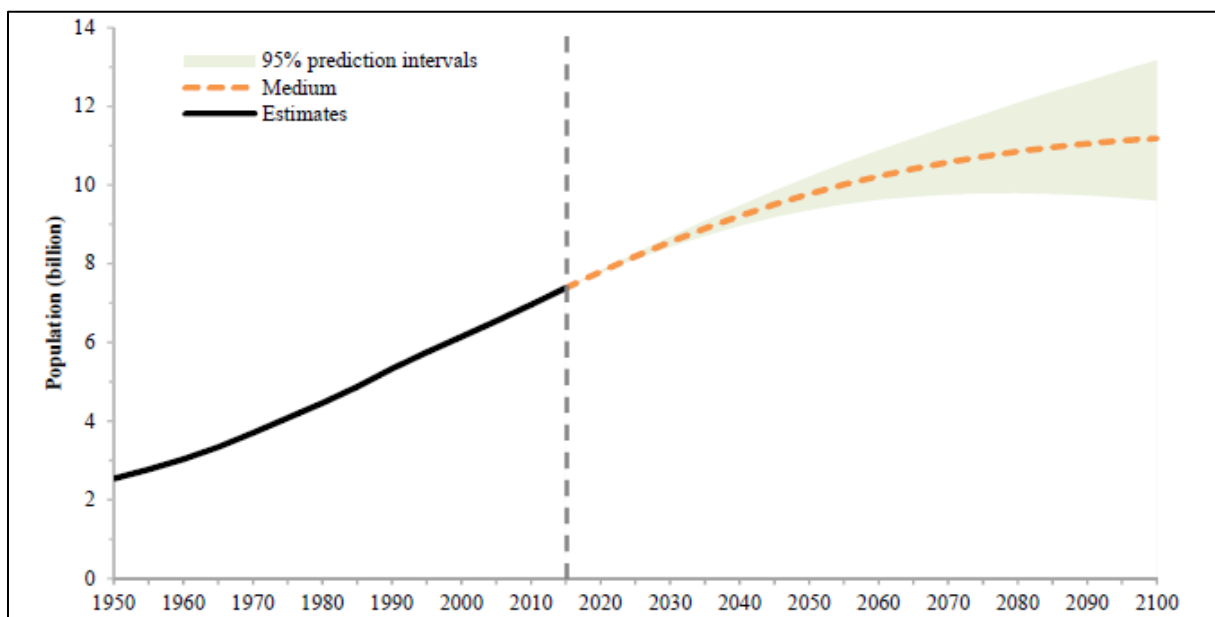


Figure 1: Estimation de la croissance mondiale de la population (1950-2015) et prévisions moyennes (2015-2100)¹⁴

Tableau 1: Population du monde, prévisions moyennes en 2017 et estimations moyennes en 2030, 2050 et 2100¹⁴

Régions	Population (millions)			
	2017	2030	2050	2100
Monde	7550	8551	9772	11184
Afrique	1256	1704	2528	4468
Asie	4504	4947	5257	4780
Europe	742	739	716	653
Amérique latine et les Caraïbes	646	718	780	712
Amérique du Nord	361	395	435	499
Océanie	41	48	57	72

I.1.2.2 Réserves limitées

L'augmentation continue de la demande d'énergie a créé une pression considérable sur des ressources finies en énergies non renouvelables. En effet, un des principaux problèmes lié à l'utilisation des énergies fossiles est l'épuisement des ressources. Les ressources des énergies fossiles produites il y a des millions d'années sont en quantités limitées et sont non renouvelables à l'échelle du temps humain ; elles s'épuisent lors de leur exploitation. Selon la Compagnie Pétrolière BP¹⁶ qui publie des statistiques énergétiques annuelles très complètes, les réserves énergétiques mondiales prouvées fin 2017 sont de l'ordre de 239,3 milliards de tonnes pour le pétrole, 193,5 trillion de mètre cubes pour le gaz naturel et 1035 milliards de tonnes pour le charbon¹⁶. En termes de consommation annuelle, ces chiffres correspondent à 40 ans de pétrole, 67 ans de gaz naturel et 164 ans de charbon restants (chiffres BP)¹⁶.

I.1.2.3 Problèmes environnementaux

L'utilisation massive de combustibles fossiles, notamment leur combustion, entraîne le rejet dans l'atmosphère d'une grande quantité de gaz carbonique (CO₂), gaz qui contribue à l'augmentation de l'effet de serre. L'Agence Internationale de l'Energie (IEA) souligne que les concentrations de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère ont augmenté de manière significative au cours du dernier siècle. En 2016, la concentration moyenne de (CO₂) était supérieure d'environ 40% à celle du milieu des années 1800, avec une croissance moyenne de 2 ppm/an au cours des dix dernières années. Des augmentations significatives ont également

été observées au niveau des émissions des gaz de méthane (CH_4), du dioxyde de soufre (SO_2), du trioxyde de soufre (SO_3) et du dioxyde d'azote (NO_2). La Figure 2 représente les émissions annuelles de CO_2 liées à l'utilisation des énergies fossiles. Depuis la révolution industrielle, ces émissions de CO_2 provenant de la combustion des carburants fossiles ont considérablement augmenté, passant de près de zéro en 1870 à plus de 33 GtCO_2 en 2015¹⁷. Selon le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), cette situation engendrerait un réchauffement de la planète de 5,8 °C à la fin de ce siècle.

Les émissions des gaz à effet de serre provoquent aussi des problèmes de santé par les pluies acides et peuvent nuire gravement à certaines espèces vivantes. Les pluies acides surviennent lorsque le dioxyde de soufre (SO_2) ou le trioxyde de soufre (SO_3) et le dioxyde d'azote (NO_2) réagissent ensemble pour former des composants acides. Ceux-ci sont absorbés par les gouttelettes d'eau en formation dans les nuages puis tombent avec les précipitations, augmentant ainsi l'acidité de l'écosystème. Ce phénomène affecte la vie végétale, les sols et les bâtiments. La plupart de ces retombées acides se produisent près de la source de pollution et peuvent être transportés dans l'atmosphère sur des distances de centaines ou de milliers de kilomètres¹⁸.

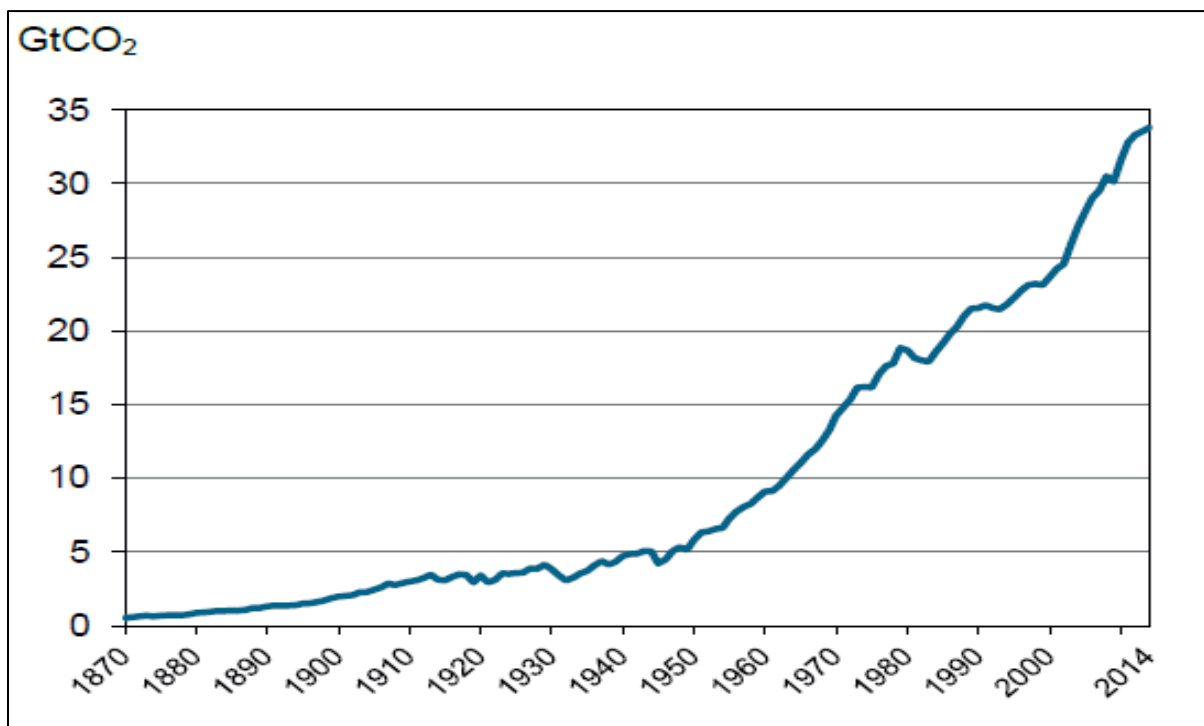


Figure 2: Évolution des émissions de CO_2 provenant de la combustion des combustibles fossiles, 1870-2014¹⁷

I.1.3 Mise en place des énergies renouvelables

Actuellement, la plus grande partie des besoins mondiaux en énergie est couverte par les combustibles fossiles. L'utilisation de ces combustibles a joué un facteur stratégique pour le développement économique et social de plusieurs pays durant les deux derniers siècles. Bien que les combustibles fossiles ont apporté énormément d'avantages, ils ont aussi apporté d'importants inconvénients pour l'environnement. Afin de lutter contre les changements climatiques, les pays adhèrent en 1992 à un traité international : la Convention-Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. Cette convention prend la forme d'une suite de Conférences des parties (Conference of the Parties (COP)) organisée chaque année depuis 1995. Elle appelle les pays à agir en fonction de leurs responsabilités et capacités pour atteindre les objectifs de lutte contre les changements climatiques¹⁹. Deux ans plus tard, les pays adoptent le Protocole de Kyoto. Le protocole de Kyoto est un accord international visant la réduction des émissions de certains gaz à effet de serre, responsables du réchauffement planétaire, de 5% en moyenne par rapport aux niveaux de 1990. La première période d'engagement du Protocole a commencé en 2008 et s'est terminée en 2012. La deuxième période d'engagement a débuté le 1^{er} janvier 2013 et s'achèvera en 2020²⁰.

Pour atteindre les objectifs fixés par ces conventions et ces engagements, la recherche s'est orientée vers des sources d'énergie alternatives, qui sont devenues une priorité pour l'avenir. Le monde a besoin alors d'une source d'énergie peu polluante, hautement efficace et qui existe en quantité illimitée afin de satisfaire les besoins d'une population croissante. De nombreuses énergies alternatives ont été testées et développées. Celles-ci comprennent le soleil, le vent, l'hydro-électrique, la bioénergie, la géothermie et bien d'autres encore.

I.1.3.1 Avantages d'utilisation des énergies renouvelables

D'une façon générale, les technologies des énergies renouvelables présentent de nombreux avantages, il s'agit des modes de production d'énergie qui utilisent des forces ou des ressources dont les stocks sont illimités. Ces sources renouvelables permettent aux pays d'alimenter les zones isolées en électricité, de produire de l'électricité raccordée au réseau et de réduire la menace du changement climatique.

Les énergies renouvelables présentent aussi l'avantage d'accroître la sécurité de l'approvisionnement énergétique, de stimuler la croissance économique, de promouvoir l'équité sociale et de contribuer à la création d'emplois, surtout en milieu rural⁸.

I.1.3.2 Intermittence des énergies renouvelables

Au cours des dernières décennies, les énergies renouvelables sont de plus en plus prises en considération pour la réalisation d'un développement durable. A l'échelle mondiale, elles suscitent un intérêt remarquable puisqu'elles offrent des avantages aussi bien économiques que sociaux et environnementaux.

La principale difficulté de la mise en place des énergies renouvelables réside dans leur caractère intermittent et assez largement aléatoire. Ces énergies alternatives ne sont pas forcément disponibles au moment où l'on en aurait besoin, certaines de ces énergies ont une production variable, discontinue et non programmable, car dépendantes des conditions météorologiques et du cycle des jours et des saisons. C'est notamment le cas de l'éolien et du solaire⁹.

I.1.3.3 Stockage des énergies renouvelables

Pour pallier le caractère intermittent, les énergies renouvelables ne pourront être valorisées que si elles sont combinées à un système de stockage d'énergie. En effet, l'électricité produite à partir des énergies renouvelables peut être stockée directement dans des super-condensateurs et dans des supraconducteurs, ou indirectement par sa transformation en d'autres formes énergétiques. La forme énergétique de stockage peut être mécanique en comprimant l'air ou en pompant l'eau à des niveaux supérieurs, ou chimique dans des batteries ou par la production de l'hydrogène.

Actuellement, le stockage de l'électricité se fait dans l'objectif de permettre une meilleure exploitation des installations de production de base pendant des heures creuses, et une fourniture plus économique de l'électricité pendant les heures de pointe²¹.

I.2 Hydrogène, vecteur énergétique de demain

Le dihydrogène, communément appelé hydrogène, est perçu par de nombreux chercheurs, environnementalistes et certains hommes politiques comme le vecteur énergétique de demain, car celui-ci cumulerait les avantages d'être renouvelable, non polluant et stockable. Du fait du caractère intermittent de certaines énergies renouvelables, l'hydrogène est positionné comme le meilleur complément de ces énergies alternatives²². Dans cette deuxième section du chapitre I, une présentation des propriétés et caractéristiques de l'hydrogène sera abordée suivie d'un aperçu des modes de production ainsi que les différents processus d'utilisation de ce vecteur énergétique.

I.2.1 Historique et propriétés

Depuis plus d'un siècle, *Jules Verne* écrivait dans son œuvre « *L'Île mystérieuse* » qu'un jour l'eau serait employée comme source de combustible : « *L'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables.* »²³. Aujourd'hui, grâce à l'hydrogène, qui peut être produit à partir de l'eau et qui, en brûlant dans l'air, produit lui-même de l'eau, la fiction devient réalité. Il est désormais au cœur de recherches au niveau international.

I.2.1.1 Histoire de l'hydrogène

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du XVI^e siècle quand l'alchimiste et le physicien suisse *Paracelse*, se demande si l'air qui se dégage lors de la réaction de l'acide sulfurique sur le fer est bien identique à l'air que nous respirons.

Au milieu du XVIII^e siècle, *Henry Cavendish*, physicien et chimiste britannique, reprend les travaux de *Paracelse* avec différents métaux. En 1766, il a découvert le gaz hydrogène en isolant une substance gazeuse qui, en brûlant dans l'air donne de l'eau, baptisé « air inflammable ». Ces travaux furent ensuite poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français *Lavoisier*. Il présenta une interprétation des résultats précédents grâce à la synthèse de l'eau effectuée à l'Académie des Sciences Française en 1783. C'est alors qu'il fut appelé « gaz hydrogène », ce qui signifie « gaz qui produit de l'eau ».

De nombreuses découvertes suivirent, en 1804, le français *Louis-Joseph Gay-Lussac* et l'Allemand *Alexander von Humbolt* ont révélé que la molécule d'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

Quelques années plus tard, en 1839, *William R. Grove* découvre la pile à combustible : un procédé utilisant l'hydrogène capable de produire simultanément de l'électricité, de la chaleur et de l'eau.

En 1913, les allemands *Fritz Haber* et *Carl Bosch* inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac par l'hydrogène gazeux. Dès le début du XIX^e siècle, l'hydrogène devient alors une matière première de l'industrie chimique qui, aujourd'hui, outre la synthèse de l'ammoniac, est utilisée dans de nombreux secteurs (pétrochimie, fabrication d'amines, de méthanol, d'eau oxygénée, industrie alimentaire, etc.)²⁴. L'histoire de l'hydrogène peut être résumée en cinq dates importantes retracée par la frise de la Figure 3.

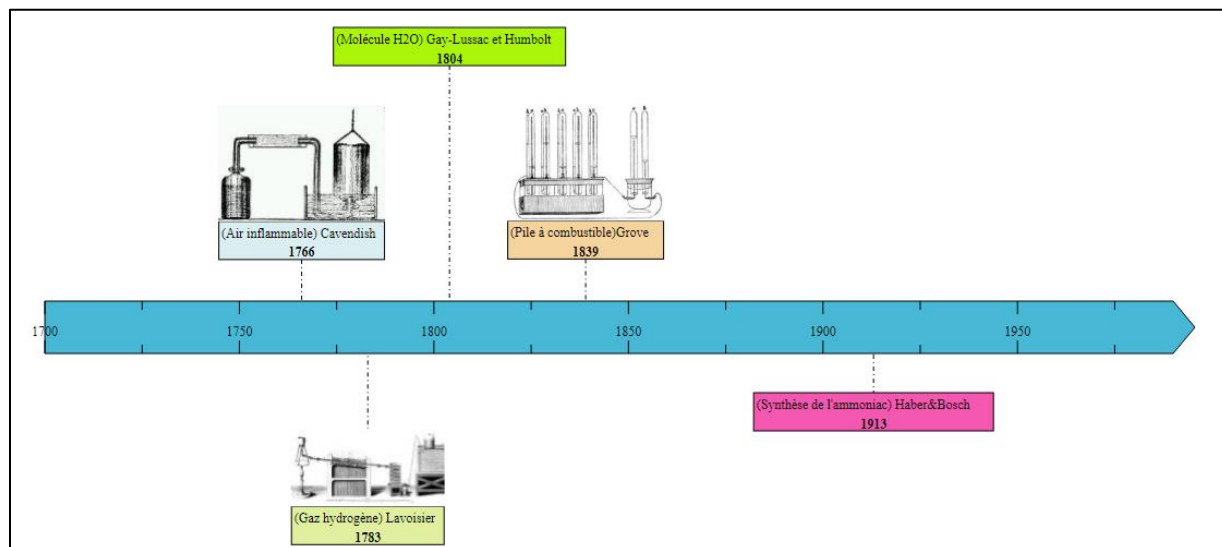


Figure 3: Frise chronologique des importantes dates marquant l'histoire de la découverte du gaz d'hydrogène²⁴

I.2.1.2 Caractéristiques chimiques

L'hydrogène, de symbole H, est le plus simple des atomes parce que son noyau est constitué d'un seul proton autour duquel gravite un seul électron. La molécule d'hydrogène, constituée de deux atomes H₂, possède des caractéristiques bien particulières. Il est le plus léger des éléments chimiques. Présent dès l'origine de l'univers, il est l'ancêtre de tous les éléments. C'est un gaz incolore, inodore, non corrosif et extrêmement inflammable. L'atome d'hydrogène perd facilement un électron pour former le proton H⁺ qui joue un rôle important dans les réactions acide-base. Des liaisons covalentes sont possibles avec les non-métaux. Il forme aussi des liaisons extrêmement importantes dites « *hydrogène* » principalement avec l'oxygène, l'azote et le fluor. L'atome d'hydrogène peut également gagner un électron pour former l'ion hydruure H⁻. Celui-ci est important dans les réactions de réduction en chimie organique et les hydrures métalliques^{25,26}. L'ensemble des propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène ^{25,26}

Désignation	Caractéristiques
Série chimique	Non-métaux
Groupe, Période, Bloc	1,1,s
Masse Volumique ρ	0,08988 g/l (gaz, P_{atm} 25°C) 0,0708 g/ml (liquide, -253°C) 0,0706 g/ml (solide, -262°C)
Masse atomique	1,0079±0,00007 u
Rayon atomique	0,259Å
Configuration électronique	1s ¹
Structure cristalline	Hexagonale
PCI(Pouvoir calorifique inférieur)	10800kJ/Nm ³ 119930 kJ/kg(gaz naturel 50020 kJ/kg) 3,00 kWh/Nm ³ 33,33 kWh/Nm ³
PCS(Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12770 kJ/Nm ³ 141860kJ/kg 3,55kWh/Nm ³ 39,41kWh/kg
Chaleur spécifique (Pression constant) (Cp)	14266J/kg.K (293K)
Chaleur spécifique (Volume constant) (Cv)	10300J/kg.K
Conductivité thermique du gaz	0,1897W/(m.K)
Chaleur d'évaporation	445,4kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112J/g(3,92kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2,1
Constante du gaz	4124,5J/kg.K
Température critique	30,3K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K (gaz naturel 813K)
Température de flamme dans l'air à 300K	2318K (gaz naturel 2148K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75(gaz naturel 5,3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65(gaz naturel 6,3-13.5)
Energie minimale d'inflammation (μ J)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m3 de gaz)	2,02 (gaz naturel 7,03)
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14,7 bars(gaz naturel 16,8 bars)
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s (gaz naturel 0,16)
Vitesse de flamme dans l'air	260cm ² /s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2 km/s (gaz naturel 1,8km/s)

L'hydrogène est la molécule la plus abondante de l'univers. Elle représente 92% des atomes, ce qui équivaut à 75% de la masse de l'univers. Sur terre, l'hydrogène ne se trouve pratiquement pas sous forme H_2 , ses atomes chimiquement très actifs sont toujours liés à ceux d'autres éléments au sein de plusieurs molécules dont la plus courante est celle de l'eau. Il est cependant possible de l'isoler pour obtenir de l'hydrogène moléculaire pur sous forme gazeuse. Aussi, l'hydrogène représente 63% des atomes constituant le corps humain²⁷.

La molécule d'hydrogène a l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1kg d'hydrogène libère lors de sa combustion près de 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence, soit 33,3 kWh/kg contre 12,78 kWh/kg. La Figure 4 présente les densités massiques énergétiques de différents combustibles ; l'hydrogène possède la plus haute densité énergétique par kilogramme comparé aux autres carburants usuels²⁸. D'un point de vue environnemental, l'hydrogène est un gaz écologique, il libère son énergie chimique par combustion, en produisant de la chaleur et de l'eau sans émettre de gaz à effet de serre²⁹. Raison pour laquelle, l'hydrogène est considéré comme étant un vecteur énergétique propre et renouvelable pour le futur.

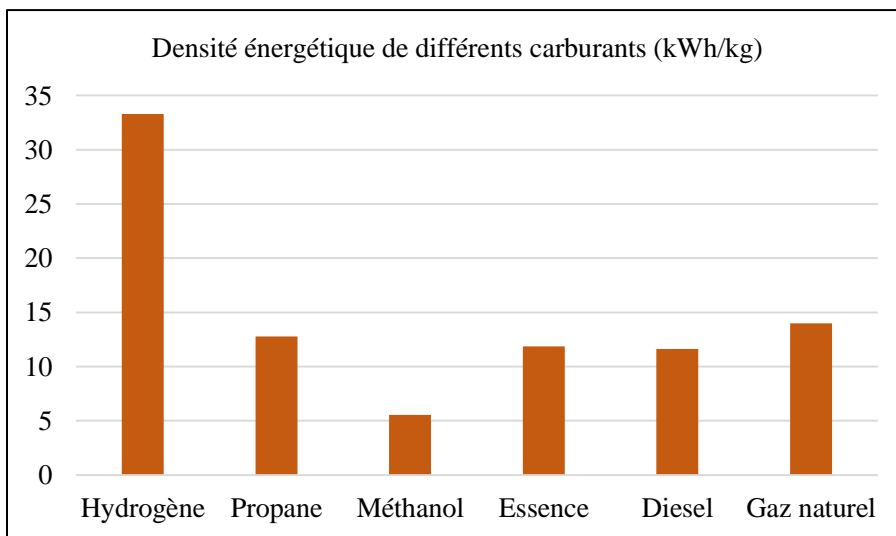


Figure 4: Comparaison des densités énergétiques de différents carburants²⁸

I.2.2 Modes de production

Bien qu'elle soit la molécule la plus répandue dans l'univers, le gaz d'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Cependant, il a l'avantage de pouvoir être produit en utilisant plusieurs sources d'énergie, notamment les énergies fossiles et les énergies renouvelables.

Mais pour être économiquement et écologiquement viable, la production de l'hydrogène doit répondre à trois critères³⁰ :

- ✓ la compétitivité : les coûts de production ne doivent pas être trop élevés ;
- ✓ le rendement énergétique : la production ne doit pas nécessiter trop d'énergie ;
- ✓ la propreté : le processus de fabrication doit être non polluant.

Aujourd'hui, plusieurs techniques de production de l'hydrogène sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade du développement. Elles peuvent être regroupées en trois grandes catégories : les techniques thermochimiques, les techniques électrochimiques et les techniques biochimiques.

I.2.2.1 Voie thermochimique

Actuellement, plus de 95% de la production industrielle d'hydrogène est assurée à partir des hydrocarbures, particulièrement à partir : 49% de gaz naturel ; 29% d'hydrocarbures liquides et 18% de charbon³¹. Les principales techniques thermochimiques de production d'hydrogène à partir des hydrocarbures, passent par la production de gaz de synthèse : mélange des composés gazeux (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et H_2O) et de certaines impuretés. Aujourd'hui, les technologies les plus répandues sont : Le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage autotherme. Il existe aussi d'autres procédés d'industrie pétrolière et pétrochimique où l'hydrogène est obtenu comme un sous-produit (Figure 5). Malgré la rentabilité de ces différentes technologies, la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures fossiles est très émettrice de gaz à effet de serre^{32,33}.

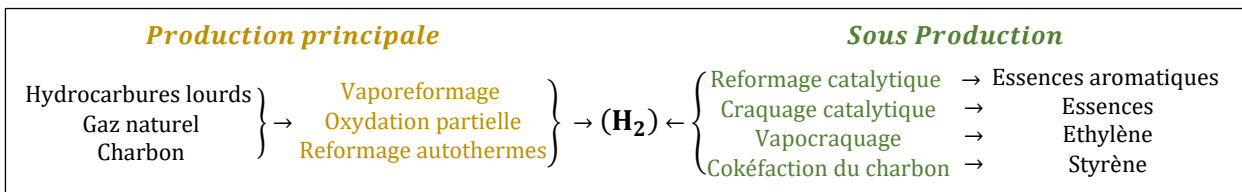
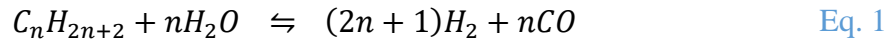


Figure 5: Principales sources d'hydrogène à partir de l'énergie fossile

I.2.2.1.1 Vaporeformage

Le vaporeformage³⁴ ou le reformage à la vapeur est la méthode la plus répandue pour la production de l'hydrogène à partir des hydrocarbures légers dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C. C'est un procédé endothermique, nécessitant de forte température (entre 840 et 950°C), une pression modérée (20 à 30 bars) et un catalyseur à base de nickel (Ni). Il consiste principalement à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau. Les hydrocarbures doivent être traités au préalable (élimination de soufre,

d'arsenic et des halogènes) avant l'opération de vaporeformage. La réaction catalytique de reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau est décrite par l'équilibre suivant :



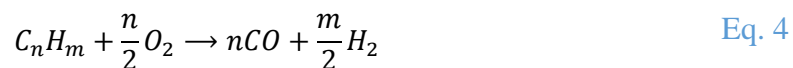
Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires. Pour le cas du méthane, deux principales réactions chimiques sont mises en œuvre : réaction de production de gaz de synthèse Eq. 2 et réaction de conversion de monoxyde de carbone CO Eq. 3.



Ces deux réactions sont en équilibre thermodynamique, la composition alors du gaz formé dépend des conditions opératoires et de la quantité de vapeur d'eau utilisée. L'étape de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau constitue la source importante d'hydrogène. Elle est connue et mise en œuvre depuis fort longtemps. C'est une réaction légèrement exothermique et très sensible aux variations de température. Elle est réalisée principalement en présence des catalyseurs à base d'oxyde de fer communément appelés catalyseurs hautes températures (350°C à 450°C).

I.2.2.1.2 Oxydation partielle

L'oxydation partielle³⁵ est un autre procédé utilisé pour la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures (légers, lourds, coke de pétrole) ou le charbon et la biomasse (bois). L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par une réaction d'oxydation en présence d'oxygène. C'est une réaction exothermique réalisée à haute température à pression élevée et qui ne nécessite pas la présence d'un catalyseur. Les mécanismes chimiques qui interviennent dans l'oxydation partielle sont extrêmement complexes, particulièrement lors de la gazéification du charbon et de la biomasse. Pour le cas des hydrocarbures, la réaction d'oxydation globale s'écrit sous la forme simplifiée :



Cette réaction globale est la résultante de nombreuses réactions intervenant dans le mélange. Certaines de ces réactions sont très exothermiques, d'autres sont endothermiques. Pour limiter la température de la réaction entre 1200 et 1500°C, le mélange de gaz doit être bien homogène. A température très élevée, des réactions secondaires se produisent :

- ✓ l'hydrocraquage : formation du méthane CH_4 et du carbone C à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène H_2 ;
- ✓ la gazéification à la vapeur du carbone C : formation d'hydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO à partir du carbone C et d'eau ;
- ✓ la réaction catalytique de reformage des hydrocarbures (décrite par Eq. 1) ;
- ✓ la réaction de conversion du monoxyde de carbone (décrite par Eq. 3) ;
- ✓ la conversion du soufre : formation du sulfure de carbone COS et d'hydrogène H_2 à partir du sulfure d'hydrogène H_2S et du monoxyde de carbone CO.

Il existe aujourd'hui deux grands procédés d'oxydation partielle qui diffèrent par la mise en œuvre concrète de ces réactions et le mode de traitement thermique: le *procédé Shell* et le *procédé Texaco*.

I.2.2.1.3 Reformage autotherme

Le reformage autotherme³⁶ combine les deux procédés décrits précédemment : l'oxydation partielle et le vaporeformage. L'intérêt majeur de cette technique est qu'elle nécessite seulement un chauffage au démarrage, par la suite, l'exothermicité de l'oxydation partielle compense l'endothermicité du vaporeformage limitant ainsi les besoins d'apports extérieurs.

Ce procédé peut être réalisé avec ou sans catalyseur. La réaction se produit en deux étapes. La première consiste à oxyder partiellement le combustible afin de fournir des hydrocarbures légers et la chaleur nécessaire à la deuxième étape. Les principaux produits de cette première étape sont l'hydrogène, les hydrocarbures légers, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'eau. Dans la seconde étape, l'opération du vaporeformage a lieu.

Dans le cas du procédé non catalysé, l'étude cinétique montre que les réactions ne restent ni stœchiométriques ni totales au cours du temps. La nécessité alors de fonctionner en excès d'eau permet de déplacer les réactions vers la production de gaz de synthèse. De plus, une température de réaction supérieure à 1100 °C est souhaitée pour favoriser la cinétique et obtenir des conversions significatives. De nombreux procédés sont appuyés sur cette combinaison de réactions pour maximiser l'efficacité énergétique.

I.2.2.2 Voie électrochimique

L'hydrogène peut également être extrait de l'eau via la technique d'électrolyse. Cette méthode électrochimique consiste à dissocier la molécule de l'eau en hydrogène et oxygène par le passage d'un courant électrique, à travers deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique. L'hydrogène ainsi produit présente une pureté très élevée en comparaison

avec les méthodes thermochimiques. La réaction de la décomposition de l'eau par électrolyse est présentée par Eq. 5³⁷.



D'un point de vue environnemental, cette méthode reste intéressante en termes d'émission de gaz à effet de serre lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable. Comme il a été déjà souligné dans la première section de ce chapitre, le recours aux énergies renouvelables est une nécessité. Vu le caractère intermittent de ces sources, la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau permettra de résoudre les problèmes environnementaux et de réduire la dépendance vis-à-vis des carburants fossiles³⁸. La Figure 6 illustre le cycle de l'hydrogène (production, stockage et utilisation) basé sur les énergies renouvelables. Il s'agit du couplage d'un système de production d'hydrogène à des sources d'énergie renouvelable dont l'objectif est de transformer l'énergie électrique produite par ces sources en une énergie chimique sous forme d'hydrogène. Dans la Figure 6, l'électrolyse d'eau servant à produire l'hydrogène à partir d'un surplus d'électricité provenant des énergies renouvelables. L'hydrogène peut ensuite être stocké ou transporté. Il peut être utilisé directement sous forme de carburant ou bien reconverti en électricité au moyen d'une pile à combustible par exemple. Ce cycle de production, stockage et utilisation d'hydrogène respecte l'environnement ; l'électrolyse rejette de l'oxygène dans l'atmosphère et la conversion de l'hydrogène, en énergie électrique, par combustion produit de l'eau pure³⁹.

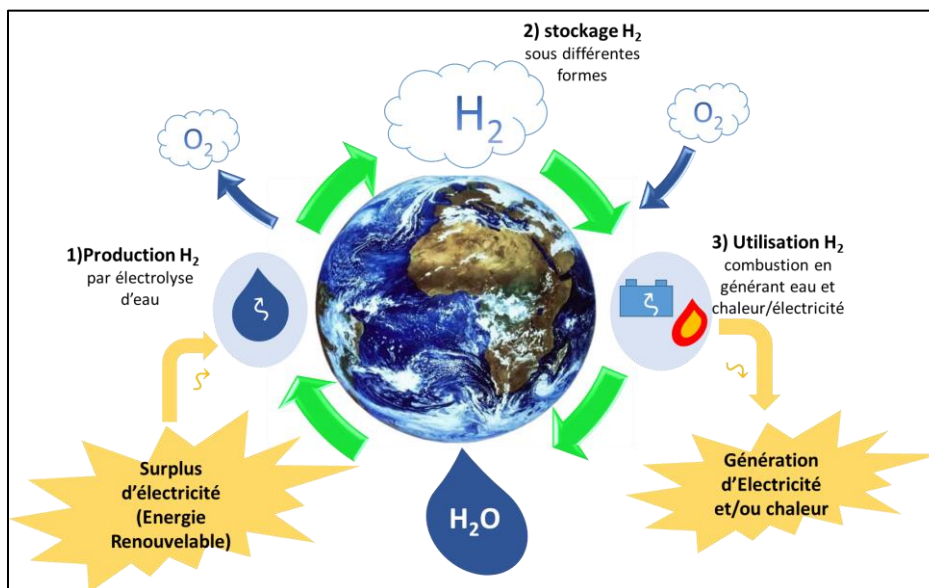


Figure 6: Cycle de l'hydrogène renouvelable basé sur les énergies renouvelables

Actuellement, l'électrolyse d'eau ne représente que quelques pourcents de la totalité de l'hydrogène produit dans le monde. Ainsi le coût de production par cette méthode dépend

principalement du prix de l'électricité, raison pour laquelle, l'utilisation de cette technique est restée très limitée³¹. Selon une étude réalisée sur un système de production d'hydrogène par électrolyse⁴⁰, l'évolution du coût de production pourra connaître jusqu'à 2030 une réduction importante si l'électricité vient d'une éolienne (source renouvelable) (Figure 7). La production alors de l'hydrogène par électrolyse d'eau reste la voie la plus prometteuse et qui pourra jouer dans un futur proche, un rôle primordial dans le stockage des énergies renouvelables⁴¹. Il existe différentes technologies d'électrolyse avec différents niveaux de développement. Les principales techniques se distinguent selon la nature d'électrolyte utilisé et les températures de fonctionnement (électrolyse alcaline, l'électrolyse à membrane échangeuse d'ions PEM ou électrolyse à haute température).

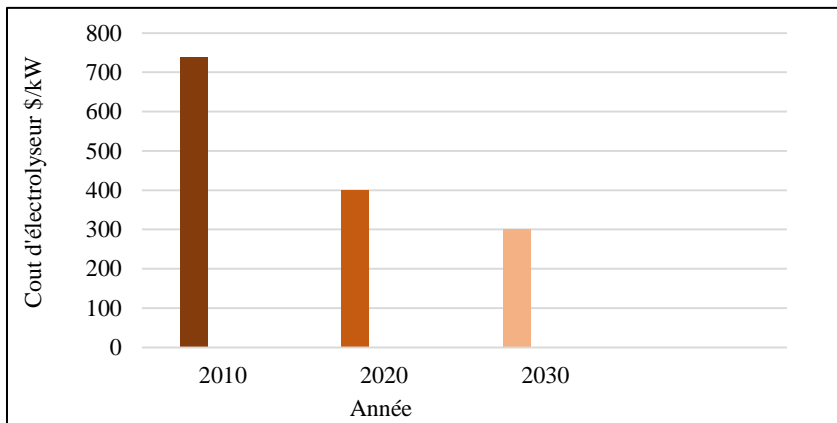


Figure 7: Evolution du coût de production d' H_2 par électrolyse d'eau⁴¹

I.2.2.2.1 Electrolyse alcaline

Depuis sa découverte en 1789 par *Van Troostwijk et Deinman*⁴², l'électrolyse alcaline a connu une progression continue au fil des années. Quelques semaines après l'invention de la pile électrique par Alessandro Volta (la pile voltaïque en 1800), les deux chimistes britanniques, *William Nicholson* et *Sir Anthony Carlisle* ont réalisé la première cellule d'électrolyse. Quelques années plus tard, avec le développement de l'électrochimie, la relation proportionnelle entre la consommation d'énergie électrique et la quantité de gaz produits est établi par la loi de Faraday de l'électrolyse. Finalement, le concept de l'électrolyse a été défini et reconnu scientifiquement. La 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). Dans le cas d'électrolyse alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse basique. Le principe de ce type d'électrolyse est schématisé sur la Figure 8. Les deux demi-réactions électrochimiques, se déroulant sur la cathode et l'anode où sont produits respectivement

l'hydrogène et l'oxygène, peuvent être décrites par les Eq.6 et Eq.7. Une présentation détaillée du principe de fonctionnement, de l'aspect thermodynamique et énergétique de cette technique sera discutée dans la dernière section de ce chapitre.

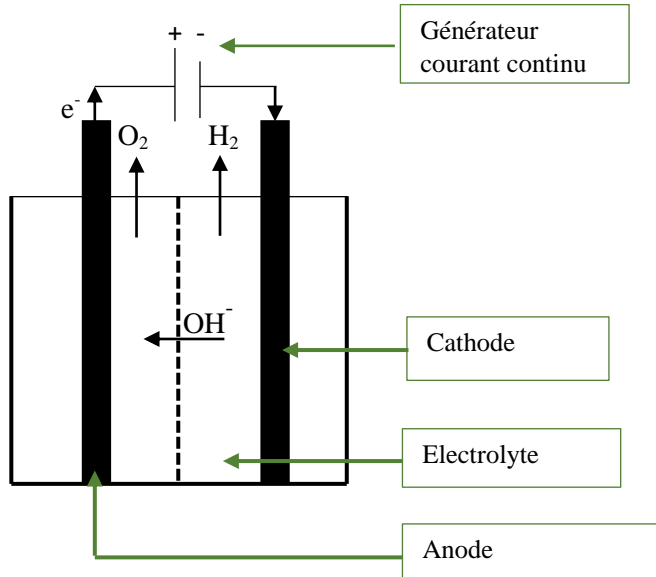
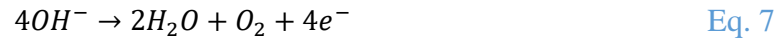


Figure 8: Schéma principe de l'électrolyse alcaline⁴³

I.2.2.2 Electrolyse à membrane échangeuse de proton (PEM)

Le principe de l'électrolyse (PEM) diffère de celui de l'électrolyse alcaline par le fait que l'électrolyte utilisé est une solution solide acide, constitué d'une membrane polymère conductrice de protons, les électrodes sont déposées de part et d'autre de ce matériau polymère.

Dans les années 1960 et au cours de développement de la technologie d'électrolyse, General Electric a développé le premier électrolyseur de l'eau basé sur un concept d'électrolyte solide polymère pour une production efficace d'hydrogène⁴⁴. Le concept a ensuite été amélioré par W.T. Grubb avec l'utilisation d'une membrane de polystyrène sulfoné^{45,46}. Dans cette technique, seule de l'eau déminéralisée sans aucun additif électrolytique est introduite dans la cellule.

Le principe du procédé d'électrolyse de l'eau à membrane acide est schématisé sur la Figure 9. Deux électrodes métalliques sont déposées à la surface des deux faces d'un film polymère conducteur protonique (membrane).

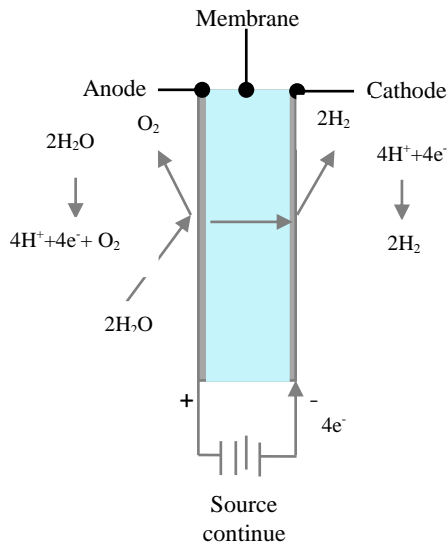


Figure 9: Principe de l'électrolyse de l'eau à membrane acide⁴⁷

L'ensemble est immergé dans de l'eau déminéralisée. Suite à une différence de potentiel électrique appliquée entre ces deux électrodes, l'électrolyse se produit. A l'anode, l'eau est oxydée selon la demi-réaction :



Les protons migrent à travers la membrane sous l'effet du champ électrique vers la cathode où ils sont réduits en molécules d'hydrogène selon la demi-réaction :



La membrane sert donc à la fois d'électrolyte (solide) et de séparateur de gaz pour éviter la recombinaison chimique de H₂ et O₂. Le matériau membranaire utilisé alors doit répondre aux exigences suivantes⁴⁷ :

- ✓ être facile à manipuler sous forme de film homogène de grande surface (membrane);
- ✓ présenter une bonne tenue mécanique ;
- ✓ être stable en dimension notamment en fonction de la teneur en eau ;
- ✓ être bon conducteur de protons ;
- ✓ ne pas être conducteur électronique ;
- ✓ être stable chimiquement (au contact des produits de la réaction que sont l'hydrogène et l'oxygène) et électro-chimiquement (au contact des électrodes polarisées) ;
- ✓ être stable thermiquement (jusqu'à 100°C au moins) ;
- ✓ être bon conducteur thermique ;
- ✓ être stable en pression, et pouvoir supporter des différentiels de pression élevés ;
- ✓ être imperméable à la diffusion gazeuse.

I.2.2.2.3 Electrolyse haute température (EHT)

L'Electrolyse à Haute Température (EHT) est un procédé avancé qui réalise la dissociation de la molécule d'eau en phase gazeuse, c'est à dire à partir de la vapeur d'eau, à une température comprise entre 600°C et 900°C. Le schéma de principe d'une cellule d'électrolyse EHT est présenté sur la Figure 10³¹.

La vapeur d'eau est introduite à la cathode. Suite à une différence de potentiel électrique imposée entre les électrodes de la cellule, une réaction de réduction électrochimique conduit à la formation d'ions O^{2-} et d'hydrogène. Ensuite, le gaz d'hydrogène produit est évacué en sortie de la cellule avec le surplus de vapeur d'eau non transformée. A l'anode, les anions O^{2-} , migrant depuis la cathode à travers la membrane électrolytique sous l'effet du champ électrique, sont oxydés en dioxygène et évacués en sortie de la cellule. L'électrolyte, l'anode et la cathode sont fabriqués à partir des matériaux céramiques. La nature de ces matériaux peut varier selon les conditions opératoires de la cellule. Les deux demi-réactions électrochimiques, se déroulant sur la cathode et l'anode où sont produits respectivement l'hydrogène et l'oxygène, peuvent être décrites par les Eq. 10 et Eq. 11.

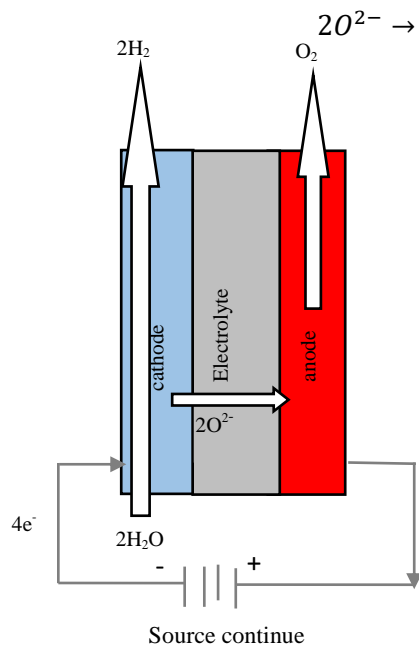


Figure 10: Principe d'une cellule d'électrolyse EHT³¹

D'un point de vue énergétique, l'électrolyse à haute température présente plusieurs avantages, parce que la réaction d'électrolyse de l'eau en phase vapeur nécessite moins d'énergie qu'en phase liquide. A 25°C, la quantité totale d'énergie nécessaire pour

électrolyser la molécule d'eau est d'environ 285 kJ/mol d'eau, dont une faible partie peut éventuellement être apportée sous forme thermique. Lorsque la réaction est réalisée en phase gazeuse, la quantité d'énergie totale pour la réaction d'électrolyse diminue sensiblement : elle est de l'ordre de 246 kJ/mol (à une température $\sim 200^\circ\text{C}$), dont 10% peuvent être sous forme thermique. Par ailleurs, le rapport de l'énergie électrique sur l'énergie totale diminue avec la température. La Figure 11 montre l'évolution de l'énergie nécessaire pour l'électrolyse en fonction de la température⁴⁸.

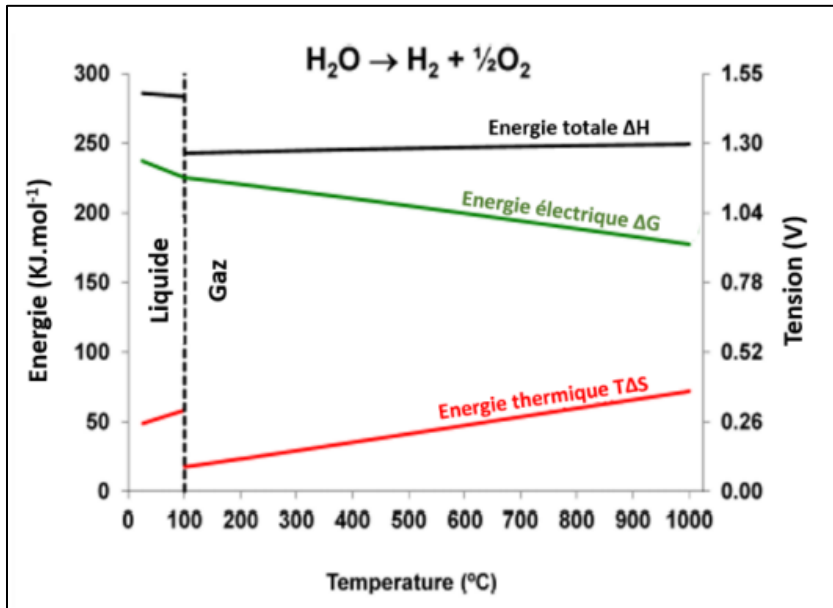


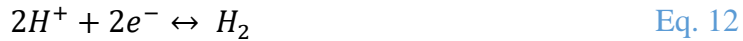
Figure 11 : Evolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la température pour l'électrolyse d'eau⁴⁸

I.2.2.3 Voie biochimique

A ce jour, outre les processus thermochimiques et électrochimiques de production d'hydrogène, il existe des technologies de production, aussi intéressantes à mettre en œuvre, notamment par utilisation de micro-organismes. Le gaz d'hydrogène obtenu par voie biochimique est dénommé bio-hydrogène. Les processus biochimiques sont plus respectueux de l'environnement et ne nécessitant que peu d'énergies pour fonctionner. En revanche, les rendements de production restent encore plus faibles et ses modes de production présentent quelques inconvénients liés à l'utilisation de micro-organismes⁴⁹.

En 1940, l'allemand *Hans Gaffron* découvre pour la première fois, que les algues vertes peuvent produire alternativement de l'oxygène ou de l'hydrogène. La production biochimique de l'hydrogène est définie comme le résultat du métabolisme d'un organisme vivant qui libère, dans des conditions spécifiques, de l'hydrogène gazeux comme sous-produit de leur métabolite⁵⁰. La production d'hydrogène par voie biochimique est un phénomène très

complexe qui implique de nombreuses réactions chimiques (réactions métaboliques). Le principe de production repose sur des réactions catalysées par un biocatalyseur appelé hydrogénase possédant la faculté de faciliter la réaction avec certains transporteurs d'électrons pour réduire les protons en hydrogène moléculaire selon la réaction de Eq. 12⁵¹ :



Cette réaction est réversible et dépend principalement du potentiel redox des éléments réagissant avec l'enzyme hydrogénase. La production de l'hydrogène est alors favorisée en présence d'un donneur d'électron de faible potentiel. Les procédés biochimiques de production de l'hydrogène peuvent être classés en 4 catégories⁵⁰ :

- ✓ la bio photolyse de l'eau ;
- ✓ la photo décomposition des composés organiques ;
- ✓ la fermentation des composés organiques ;
- ✓ le système hybride utilisant des bactéries photosynthétiques et des bactéries anaérobiques.

I.2.3 Utilisations énergétiques de l'hydrogène

L'hydrogène est considéré depuis longtemps comme une des matières de base des industries chimiques et pétrochimiques. Il est utilisé spécialement pour ses propriétés chimiques, en tant que sous-produit, dans les usines d'ammoniac et les raffineries de pétroles, dont une partie est commercialisée en tant que gaz industriel pour certains processus de l'industrie du verre, la soudure, la fabrication de semi-conducteurs et pour la fabrication de quelques aliments⁵². Aujourd'hui ses capacités, en tant que vecteur énergétique, peuvent jouer un rôle majeur dans le domaine des transports, dans la production d'électricité et de chaleur. Le gaz d'hydrogène, par sa combustion très énergétique, est utilisé pour produire différents types d'énergie (thermique, électrique ou mécanique) sans autre résidu que de l'eau. Cette conversion énergétique de l'hydrogène peut être assurée par les moteurs thermiques et les piles à combustibles. Actuellement, son utilisation en tant que vecteur d'énergie est limitée aux applications aéronautiques et spatiales⁵³.

I.2.3.1 Moteurs thermiques à hydrogène

Les moteurs thermiques sont les moteurs à combustion interne communément appelé moteurs à explosion. Il s'agit des moteurs qui transforment l'énergie provenant de la combustion d'un mélange air/carburant en une énergie mécanique. Les moteurs à combustion interne sont caractérisés par une facilité d'utilisation et de maintenance, ils peuvent équiper de

petits véhicules roulants et des appareils volants. Les carburants conventionnels qui font fonctionner ce type de moteur sont peu encombrants et faciles à se procurer. Néanmoins, ces moteurs ne sont pas très efficaces à haute altitude où la teneur en oxygène est faible, la combustion du carburant entraîne le rejet des gaz polluants et toxiques. Ils sont désignés alors comme une des principales sources de pollution atmosphérique. L'avantage des moteurs à combustion interne est qu'ils peuvent, sans importante modification, fonctionner à l'hydrogène (moteurs thermiques à l'hydrogène). De tels moteurs n'émettent pas de CO₂ mais seulement la vapeur d'eau et une petite quantité d'oxydes d'azote. Par conséquent, le moteur thermique à hydrogène pourrait contribuer à relever les deux principaux défis : réduire les émissions de gaz à effet de serre et remédier à l'épuisement des carburant fossiles⁵⁴.

L'histoire de ce type de moteurs remonte à 1806, quand l'inventeur François Isaac de Rivaz construit le premier moteur à combustion interne alimenté par un mélange hydrogène-oxygène dont il obtint le brevet le 30 janvier 1807⁵⁵. À partir de 1980, le constructeur automobile japonais *Mazda* planche sur l'application du dihydrogène aux moteurs rotatifs (*Moteur Wankel*) et en 1991 présente, pour la première fois, un concept de moteur rotatif à hydrogène au Salon Automobile de Tokyo⁵⁶.

I.2.3.2 Applications aéronautiques et spatiales

L'histoire de l'hydrogène avec le monde de l'aéronautique commence en 1782, où les frères français : *Joseph-Michel* et *Jacques-Étienne* inventeurs de la montgolfière (ballon à air chaud), gonflèrent des petits ballons en papier avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler. Ces premières expériences furent rapidement interrompues à cause de la porosité des enveloppes utilisées et ils remplacèrent l'hydrogène par de l'air chaud : ainsi ces ballons sont baptisée les (montgolfières). Une année plus tard, le physicien français *Jacques Charles* poursuivit ces travaux et, fit construire un ballon fait d'une étoffe de soie imperméabilisée par un vernis à base de caoutchouc. C'était un petit ballon sphérique de 4m de diamètre et d'un volume de 33m³. À la place de l'air chaud, il utilisait de l'hydrogène. Le 27 août 1783, le ballon s'envola et *Jacques Charles* est devenu le premier inventeur faisant voler un ballon à gaz gonflé à l'hydrogène. Ce résultat impressionnant a permis d'utiliser les ballons gonflés à l'hydrogène pour surveiller les mouvements de l'armée au cours des batailles. De nombreuses autres applications militaires suivirent et ces ballons furent utilisés par les français et les allemands, jusqu'à la première guerre mondiale. En 1937, la catastrophe de l'*Hindenburg*, (le plus grand ballon dirigeable (aéronef léger)), mit définitivement fin à la carrière des ballons gonflés à l'hydrogène, même il a été prouvé que cet accident est provoqué par

l'inflammabilité du vernis protecteur de l'enveloppe du ballon et en aucun cas par la nature du gaz qu'elle contenait. Dans les années soixante-dix et au début des années quatre-vingts, de nombreuses études ont été développées et réalisées sur le recours à l'hydrogène pour des applications à des avions de transport de forte capacité⁵⁷. Le principe de la propulsion aéronautique est de convertir la chaleur dégagée lors d'une réaction chimique entre un carburant et un comburant en énergie propulsive. À ce jour, le turboréacteur (turbines à gas) est le moteur le plus utilisé en aéronautique notamment pour le transport aérien, il s'agit d'un cas particulier de moteur thermique adapté à l'hydrogène. Au niveau de la chambre de combustion, la conception prend en compte les spécificités particulières de l'hydrogène (faible densité, faible viscosité, fort coefficient de diffusion⁵⁸). En industrie aérospatiale, la plus importante utilisation de l'hydrogène produit concerne la propulsion d'engins spatiaux. Par exemple, le groupe industriel *Air Liquide* (leader mondial fournisseur d'hydrogène) participe activement à la mise en place de plusieurs projets au service de l'aéronautique et développe des solutions plus respectueuses de l'environnement⁵⁹.

I.2.3.3 Pile à combustible

L'énergie chimique de l'hydrogène peut être utilisée pour produire de l'énergie électrique grâce à une pile à combustible. La Figure 12 présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible⁶⁰. Il s'agit d'un dispositif, permettant de produire simultanément de l'électricité et de la chaleur par une recombinaison électrochimique de l'oxygène avec l'hydrogène. Le seul rejet de la réaction est l'eau. Une pile à combustible fonctionne selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau.

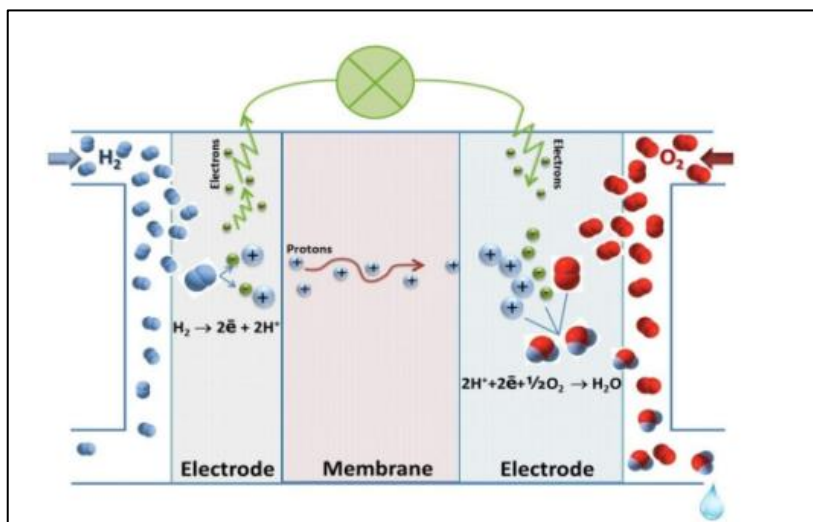


Figure 12: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible⁶⁰

En effet, la réaction d'oxydo-réduction se produit au sein d'une cellule électrochimique, appelé cellule EME (Electrode – Membrane - Électrode), constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par une membrane : électrolyte solide ou liquide permettant le passage des ions. Au pôle négatif (anode), le dihydrogène se transforme en ions H^+ en libérant des électrons selon Eq. 13 (réaction inverse de celle décrite par Eq. 9). Au pôle positif (cathode), les ions hydrogène, les électrons, et du dioxygène (pur ou provenant de l'air) se rencontrent pour former de l'eau selon Eq. 14 (réaction inverse de celle décrite par Eq. 8)⁶¹:



A l'aide d'un catalyseur disposé sur les électrodes, les deux demi réactions se déclenchent, les protons traversent la membrane séparant les compartiments anodiques et cathodiques alors que les électrons passent à travers le circuit électrique externe, ils créent ainsi un courant électrique. La tension produite par le courant électrique créé ne dépasse pas 0,7 Volts par cellule, il faut alors brancher plusieurs cellules en série pour obtenir une tension importante. Aussi, ce courant électrique créé par la pile est continu, par conséquent, pour certaines applications spécifiques, il devra être transformé en courant alternatif au moyen d'un alternateur. De plus, l'énergie non convertie en électricité est émise sous forme de chaleur et est évacuée sous forme d'eau chaude ou de vapeur. Cette perte énergétique peut être limitée par l'utilisation de la chaleur émise par la pile à des fins de cogénération, en chauffant de l'eau ou de l'air. La pile à combustible fut inventée par l'anglais *William R. Grove* en 1839. Il existe de nombreuses technologies de piles à combustible qui se distinguent en fonction de la nature de l'électrolyte utilisé, la température de fonctionnement et le type de combustible. La majorité de ces piles utilisent l'oxygène comme comburant à la cathode. Certaines technologies utilisent directement l'oxygène de l'air.

Pour les technologies à haute température, les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont les piles les plus prometteuses. Ces piles sont préférentiellement utilisées dans des applications stationnaires ainsi que pour la cogénération de certains produits chimiques. Pour des applications portables à faible température de fonctionnement, les principales technologies sont les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), les piles à combustible au méthanol direct (DMFC) ainsi que les piles à combustible alcalines (AFC)⁶². Les principaux avantages de la pile à combustible peuvent être résumés en trois points⁶¹:

- ✓ Haut rendement énergétique, notamment si les pertes énergétiques sont utilisées en cogénération où le rendement peut atteindre 80% ; Le rendement de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est en général voisin de 40 % à puissance nominale, ce qui reste supérieur à celui des moteurs thermiques (de l'ordre de 20 à 30%);
- ✓ Faible impact environnemental : émission d'eau pure lorsqu'elle n'est alimentée que par de l'hydrogène pur ; pas ou peu de bruit ;
- ✓ Construction modulaire : les piles à combustibles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série. Afin d'obtenir une puissance bien spécifique, il faut adapter le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune.

I.3 Technique d'électrolyse d'eau

Comme il a été décrit dans la rubrique *I.2.2.2* de ce premier chapitre, l'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. L'étude alors du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse implique l'examen de deux aspects fondamentaux : aspect thermodynamique et aspect électrochimique. Par conséquent, cette dernière section du chapitre I vise à donner une présentation détaillée des notions de base et des aspects théoriques (thermodynamique et énergétique) liés au processus d'électrolyse d'eau type alcaline. Ainsi à la fin de cette section, une revue des matériaux d'électrode les plus performants utilisés comme cathodes et anodes sera présentée.

I.3.1 Notions de base

L'étude et la mise au point de tout procédé électrochimique doit débiter par une étude théorique ayant pour but de fournir les notions de base permettant de comprendre le processus mis en œuvre. L'accent sera porté sur trois principaux éléments caractérisant la réaction d'électrolyse d'eau : électrode, électrolyte et cellule d'électrolyse.

I.3.1.1 Electrode

Un conducteur électrique est par définition tout corps au sein duquel les particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Un conducteur est appelé électronique lorsque les particules chargées sont des électrons et ionique lorsque les particules sont des ions. Le conducteur mixte relève d'un corps capable de faire passer à la fois les ions et les électrons. L'association alors de conducteurs électronique et de conducteur ionique ou mixte définit ce que l'on appelle le système électrochimique.

Une électrode est un système électrochimique, formé d'un conducteur majoritairement électronique (métal ou composé métallique, conducteur ou semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte (sel dissous dans l'eau). La surface de transfert de charges entre les constituants des deux conducteurs est appelée interface. L'électrode considérée dans la suite de l'étude est constituée d'un alliage métallique au contact d'une solution aqueuse (électrolyte)⁶³.

I.3.1.2 Electrolyte

Un électrolyte est une substance qui, une fois dissoutes dans l'eau, forme des ions et permet le passage d'un courant électrique. Les substances en questions peuvent être des sels, des acides ou des bases. Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble. Les électrolytes solides sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

Une attention particulière doit être portée au choix de l'électrolyte dans un procédé d'électrolyse d'eau. En effet, l'anion apporté rentre en compétition directe avec les ions hydroxyde pour la perte d'électron. Un électrolyte anionique avec un potentiel standard d'électrode inférieur à celui de l'hydroxyde sera oxydé à sa place, ne produisant donc pas de dioxygène. De manière similaire, un cation avec un potentiel standard d'électrode supérieur à celui de l'ion hydrogène sera réduit à sa place, et donc il n'y aura pas de production de dihydrogène. par conséquent, les cations acceptables pour un usage en tant que cations d'électrolyte, doivent avoir des potentiels d'électrode inférieurs à celui de H^+ , exemple de: Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , et Mg^{2+} . Le sodium, le potassium et le lithium, qui forment des sels solubles et peu chers, sont les plus fréquemment utilisés⁶⁴.

I.3.1.3 Cellule d'électrolyse

Avant de cerner la notion de la cellule d'électrolyse, il faut tout d'abord mettre l'accent sur la définition d'une chaîne ou cellule électrochimique. Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte. Il existe des cellules électrochimiques dont la fonction est d'être parcourue par un courant.

Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment contenant deux électrodes plongées dans une même solution ou deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritté, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions (voir Figure 13)⁶³.

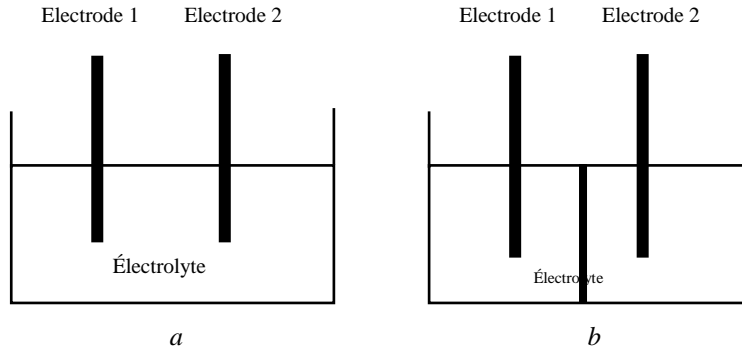


Figure 13: Schémas des cellules électrochimiques ; a : cellule à un compartiment et deux électrodes; b : cellule à deux compartiments et deux électrodes⁶³

Une chaîne peut fonctionner en générateur électrochimique lorsqu'elle débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique (voir Figure 14.a) ou en récepteur lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanées d'espèces chimiques aux interfaces électrode / solution électrolytique (voir Figure 14.b), il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

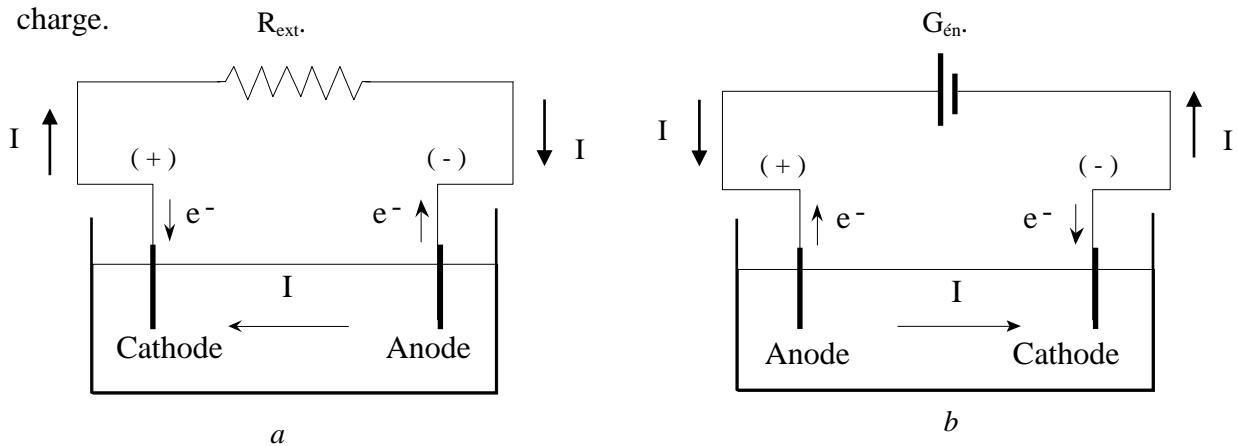


Figure 14: Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique ; a : générateur (pile ou accumulateur en décharge). B : récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge)⁶³

I.3.2 Aspects théoriques

Le processus d'électrolyse d'eau est fort probablement un des procédés électrochimiques les plus importants. Il s'agit d'une réaction chimique réalisée à partir d'énergie électrique. L'étude alors de ce type de réactions électrochimiques fait appel à des

connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité, hydrodynamique ... Le but de cette rubrique est d'introduire la notion des deux aspects de base nécessaires à l'étude de la réaction d'électrolyse d'eau : aspect thermodynamique et aspect énergétique.

I.3.2.1 Aspect thermodynamique

L'intérêt principal d'une étude thermodynamique du système d'électrolyse d'eau, est de calculer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques à partir de l'aspect moléculaire, c'est-à-dire des données expérimentales et théoriques sur les particules individuelles qui constituent ce système, cela permet de prédire les conditions de travail (température, pression, énergie nécessaire, tension,...) et de les améliorer.

Comme il a été mentionné précédemment, l'électrolyse de l'eau, type alcaline, est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte. Quelle que soit la dimension de la cellule d'électrolyse, le principe de fonctionnement reste le même : une cathode, électrode négative, pour la génération de l'hydrogène et une anode, électrode positive, pour la génération de l'oxygène. La décomposition de l'eau par électrolyse se produit selon la réaction déjà décrite Eq. 5 :



La quantité d'énergie électrique minimale (nFE) requise pour dissocier une mole d'eau est fournie à la cellule d'électrolyse par un générateur électrique. Elle est égale à la variation d'enthalpie libre de dissociation ($\Delta_r G$)(ou variation de l'énergie libre de Gibbs)⁴⁷.

$$\Delta_r G - nFE = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G > 0 \quad \text{Eq. 15}$$

Avec :

- ✓ n : nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique ;
- ✓ F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- ✓ E : tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule d'électrolyse ;
- ✓ $\Delta_r G$: variation d'enthalpie libre associée à la réaction de dissociation Eq. 5.

La variation de l'enthalpie libre dépend de la température et de la pression. Elle est reliée aux autres grandeurs thermodynamiques par la relation d'Eq. 16. $\Delta_r H(T,P)$ et $\Delta_r S(T,P)$ désignent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la réaction de dissociation Eq. 5. La réaction de décomposition de l'eau à une température

donnée requiert donc de la part du milieu extérieur (le générateur électrique) une énergie électrique (en J/mol) et une quantité de chaleur $T\Delta_r S(T, P)$ (en J/mol)⁴⁷.

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r H(T, P) - T\Delta_r S(T, P) > 0 \quad \text{Eq. 16}$$

Il est donc possible de définir deux tensions d'électrolyse. La tension thermodynamique $E(\text{Volts})$ et la tension enthalpique ou thermoneutre $V(\text{Volts})$.

$$E(T, P) = \frac{\Delta_r G(T, P)}{nF} \quad \text{Eq. 17}$$

$$V(T, P) = \frac{\Delta_r H(T, P)}{nF} \quad \text{Eq. 18}$$

Dans les conditions standards ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$), l'eau est liquide, l'hydrogène et l'oxygène sont gazeux. Les grandeurs thermodynamiques standards sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Grandeurs thermodynamiques standards liées à la dissociation de l'eau liquide⁴⁷

Désignation	Valeur numérique
$T^\circ (\text{°C})$	25
$\Delta G^\circ_d(\text{H}_2\text{O}) \text{ kJ. mol}^{-1}$	237,220
$\Delta H^\circ_d(\text{H}_2\text{O}) \text{ kJ. mol}^{-1}$	285,840
$\Delta S^\circ_d(\text{H}_2\text{O}) \text{ kJ. K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	0,163
$E^\circ (\text{Volts})$	1,229
$V^\circ (\text{Volts})$	1,481

$E^\circ (\text{Volts})$: Tension thermodynamique d'électrolyse d'eau dans les conditions standards ;

$V^\circ (\text{Volts})$: Tension enthalpique d'électrolyse d'eau dans les conditions standards.

La tension appliquée à la cellule d'électrolyse peut être définie par $U_{cell}(\text{Volts})$. En tenant compte les grandeurs thermodynamiques standards liées à la dissociation de l'eau liquide, les conclusions suivantes doivent être prises en considération :

- ✓ Si $U_{cell} < E^\circ$: il n'y a pas d'électrolyse ;
- ✓ Si $E^\circ < U_{cell} < V^\circ$: un apport extérieur de chaleur de $T\Delta S^\circ_d$ est nécessaire pour assurer une transformation autotherme ;
- ✓ Si $U_{cell} > V^\circ$: la chaleur nécessaire est produite par la dégradation irréversible de l'énergie électrique dans la cellule du fait des processus irréversibles (transfert de charge aux interfaces et transport ionique) qui s'y produisent.

I.3.2.2 Aspect énergétique

L'aspect énergétique du processus d'électrolyse d'eau couvre le calcul de rendement de production de la cellule d'électrolyse. Le rendement de la production d'hydrogène au cours du processus d'électrolyse peut être calculé selon l'Eq. 19⁶⁵:

$$\eta(\%) = \frac{V_{H_2r}}{V_{H_2i}} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

En utilisant la loi de *Faraday*, le volume idéal de l'hydrogène V_{H_2i} est calculé selon l'Eq. 20 :

$$V_{H_2i} = \frac{I \times V_M \times t}{2F} \quad \text{Eq. 20}$$

Où I est le courant (Amps) traversant la cellule pendant une période t , V_M est le volume molaire du gaz dans des conditions standards (298,15 K et 1 atm) et F le nombre de Faraday (96 485 C.mol⁻¹). En outre, pour simplifier les calculs, l'hydrogène a été supposé comme un gaz parfait. Par conséquent, dans des conditions standards, le volume réel V_{H_2r} sera calculé, en fonction du volume mesuré pratiquement $V_{H_2mesuré}$ et la température de la cellule d'électrolyse, selon l'équation suivante :

$$V_{H_2r} = V_{H_2mesuré} \frac{T_{standard}}{T_{mesure}} \quad \text{Eq. 21}$$

I.3.3 Matériaux

La nature des matériaux, constituant les électrodes, joue un rôle primordial dans le processus d'électrolyse d'eau. Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques, cela implique la complexité de leurs comportements, qui ne permet pas facilement de sélectionner un matériau d'électrode, uniquement sur des considérations théoriques. En effet, il est toujours hasardeux de prédire le succès d'un matériau d'électrode sans avoir étudié son comportement dans des conditions expérimentales. Cependant, il existe des critères de sélection qui peuvent être pris en compte dans le choix d'un matériau d'électrode de longévité importante : une densité de courant d'échange élevée, une bonne conductivité électronique, une bonne résistance à la corrosion, des propriétés mécaniques compatibles avec les applications industrielles et une grande disponibilité sous une grande diversité de forme⁶⁶. Les principaux matériaux utilisés dans l'élaboration d'électrodes seront présentés aux prochains paragraphes.

I.3.3.1 Matériaux pour cathode

La cathode est le siège de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Elle est en très grande partie responsable de la rentabilité de l'électrolyse. Depuis longtemps, le *platine* et

quelques métaux nobles sont connus pour être les catalyseurs les plus actifs vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène. Cependant, ils ne sont pas utilisés en milieu industriel en raison de leur prix élevé⁶⁷. Par la suite, le *nickel* a été considéré, par plusieurs chercheurs et industriels, comme le matériau de choix pour la cathode en raison de sa structure électronique optimale qui permet une cinétique relativement bonne⁶⁸⁻⁷⁰. Néanmoins, l'activité de *nickel* et sa stabilité à long terme diminuent progressivement. Pour résoudre ce problème, de nombreux chercheurs ont tenté d'augmenter l'activité électro-catalytique du *nickel* en développant des électrodes à base de *nickel de Raney* (alliage de *nickel* et autres éléments : *molybdène*, *zinc*, *cobalt*, *chrome*, *aluminium* et *tungstène*⁷¹⁻⁷⁴. L'activité catalytique d'un matériau peut être évaluée en représentant (voir Figure 15) la densité du courant de réaction de dégagement de l'hydrogène en fonction de la force des liaisons M-H, des différents métaux⁷⁵. Les métaux les plus actifs vis-à-vis de la réaction possèdent des énergies de liaisons intermédiaires tandis que ceux situés de part et d'autre ont des étapes de désorption de l'hydrogène cinétiquement lente. Les trois groupes de métaux classés selon l'activité catalytique sont les bons catalyseurs (Pd, Pt, Rh, Ir), les catalyseurs moyens (Ni, Au, W, Nb) et les mauvais catalyseurs (Cd, Mn, Tl, Pb, Hg). Néanmoins, il peut exister des cas intermédiaires entre ces trois groupes ; Le mécanisme cinétique dans ce cas peut être mixte⁷⁶.

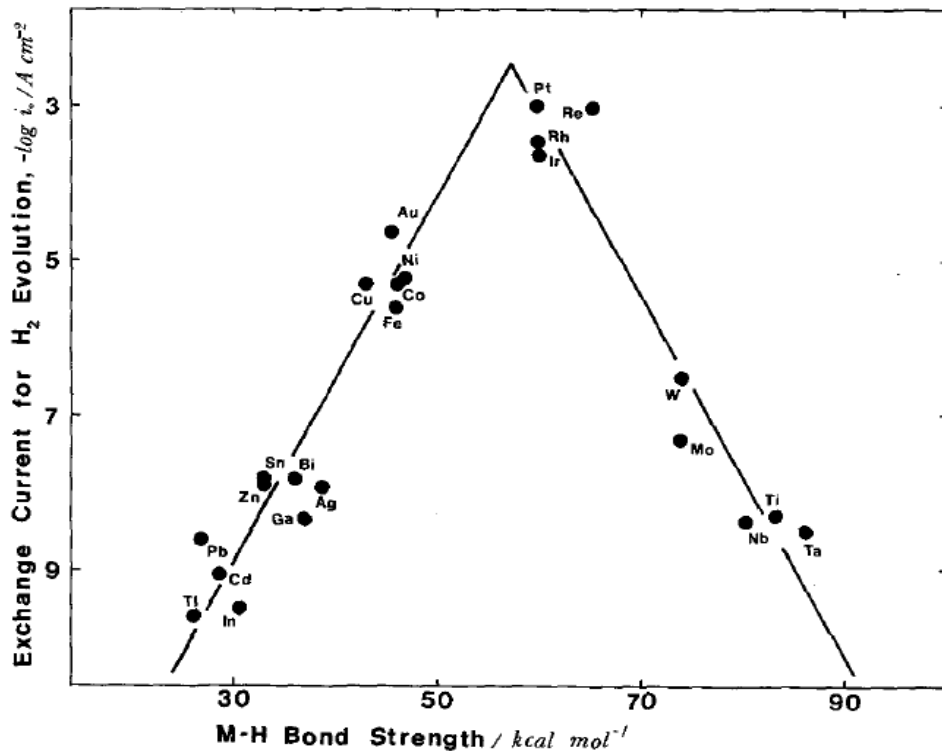


Figure 15: Influence de la densité du courant d'échange de la RDH sur les forces de liaison métal-Hydrogène⁷⁵

Depuis les années 90, les recherches se succèdent à travers le monde afin de développer de nouveaux matériaux de cathode à base des métaux de transition. Les métaux de transition sont des éléments chimiques dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète. Et puisqu'ils possèdent des propriétés intéressantes, ils ont été essayés pour remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles. Ainsi, quelques recherches réalisées sur les matériaux de transition, ont rapporté que ; lorsque les métaux avec orbitales d vides ou semi-remplies (comme *le tungstène, le molybdène, le lanthane, le hafnium, le zirconium*), sont alliés aux métaux avec orbitales d plus remplis (tels que *le fer, le cobalt et le nickel*), on obtient des phases d'alliage intermétallique avec une résistance et une stabilité maximales⁷⁷. D'après ces résultats, plusieurs autres recherches ont été initiées en vue d'élaborer des alliages, à base de ce type de métaux, plus actifs vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène⁷⁸⁻⁸¹.

I.3.3.2 Matériaux pour anode

L'anode est le siège de la réaction de production de l'oxygène (RDO). En raison de l'irréversibilité du processus, cette réaction demeure difficile et complexe. Elle engendre d'importantes surtensions dues à différentes étapes cinétiques plus ou moins lentes, dépendantes du matériau d'électrode utilisé. Depuis longtemps, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'anode uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique. En effet, l'anode est soumise à des conditions de fonctionnement sévères provenant du potentiel anodique élevé⁸².

Les matériaux les plus couramment rencontrés et les plus performants pour la RDO sont dans un premier lieu les métaux nobles et leurs oxydes ; Les métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Pt et Ir) offrent de très bonnes performances grâce à une bonne résistance à la corrosion et à des propriétés électro-catalytiques élevées. Des études antérieures ont rapporté que les alliages avec le Pt (comme Ru-Pt, Ir-Pt, Rh-Pt et Pd-Pt) présentent de meilleures activités en comparaison d'autres métaux. Et en milieu alcalin, les oxydes de ces métaux ont démontré les meilleures performances vis à vis de la RDO⁸³⁻⁸⁵. Aussi, les métaux de transition et leurs oxydes ont été utilisés depuis longtemps comme matériaux d'anode, notamment le *nickel*, qui, est connu comme étant le matériau de référence pour la RDO en milieu alcalin. Il offre des performances supérieures aux métaux nobles⁸⁶. Néanmoins, comme le cas de la cathode à base de *nickel* utilisée pour la RDH, l'activité de l'anode et sa stabilité décroît à plus long

terme. Ainsi, plusieurs études ont été réalisées pour améliorer les performances des anodes à base de *nickel*. En ce sens, les résultats ont montré que les performances du *nickel* sont fortement améliorées par la présence du *cobalt* sous la forme d'un oxyde^{71,87-89}.

I.4 Conclusion du chapitre I

Au niveau mondial, les combustibles fossiles sont les principales sources de production d'énergie. Ces ressources non renouvelables, sont limitées et leurs combustions engendrent des gaz à effet de serre.

Pour lutter alors contre les changements climatiques, il devient aujourd'hui indispensable de développer de nouvelles sources d'énergies durables ayant moins d'impact sur l'environnement. Le déploiement des énergies renouvelables s'est avéré une alternative attractive. Et vue le caractère intermittent de ces énergies renouvelables, une réflexion sur un système de stockage « propre » était nécessaire. Depuis plusieurs années, l'hydrogène est positionné comme étant le vecteur énergétique de l'avenir.

De nombreux projets basés sur une technologie de stockage à l'hydrogène ont vu le jour, et le processus d'électrolyse de l'eau, couplé à une source d'énergie renouvelable, paraît comme une option prometteuse pour le stockage chimique de ce type d'énergie. Elle fournit de l'hydrogène gazeux de pureté élevée et sans émission de gaz à effet de serre.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter la description des dispositifs et des différentes techniques utilisées dans ces travaux de thèse. La première section concerne la description du montage expérimental conçu pour la production de gaz d'hydrogène. Ensuite la deuxième section présentera la technique de caractérisation par diffraction des Rayons X des électrodes élaborées. Enfin, la description de la méthode des plans d'expériences employée pour étudier et optimiser la production de l'hydrogène sera aussi exposée.

II.1 Description du protocole expérimental de production d'H₂

L'étude de la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau en vue d'utiliser l'énergie solaire, nécessite la mise en place d'un montage expérimental permettant le travail dans des conditions opératoires bien spécifiques. Dans cette première section du chapitre II, un prototype d'électrolyse d'eau construit au laboratoire au début de la thèse est décrit. Ce prototype comporte principalement une alimentation électrique et une cellule d'électrolyse d'eau. L'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse d'eau a été réalisée en reliant un module photovoltaïque à un générateur de courant continu. Ce module photovoltaïque permet alors d'exploiter directement l'énergie solaire, énergie gratuite et renouvelable, afin de la convertir en une énergie chimique sous forme d'hydrogène, gaz extrêmement énergétique.

En effet l'étude des différents aspects théoriques de la réaction de décomposition de l'eau, a révélé l'intérêt de chaque composant constituant le montage. La conception et la réalisation alors d'un tel montage passe inévitablement par la recherche de plusieurs géométries pratiques. Il est à signaler que le prototype réalisé est le fruit d'une série d'essais sur d'autres géométries et d'autres concepts. Ces derniers ont permis d'apporter des améliorations et des modifications permettant de tenir compte des différents paramètres affectant la production d'hydrogène en milieux alcalin. La Figure 16 représente le schéma du montage d'électrolyse d'eau conçu pour réaliser le travail de thèse. Ce montage consiste en quatre éléments principaux :

- ✓ Module photovoltaïque pour exploiter l'énergie solaire.
- ✓ Coffret électrique (Régulateur + Batterie + Convertisseur) produisant 220Volts.
- ✓ Générateur de tension continue alimenté par le module photovoltaïque.
- ✓ Cellule d'électrolyse d'eau (Electrolyte + Electrodes + Tubes de collecte de gaz+ Thermostat de régulation de la température).

La description de chaque composant sera détaillée dans les paragraphes suivants. Aussi, une vue réelle du prototype proposé à l'exception du régulateur de la température du système est représentée par la Figure 17. L'intérêt de cette conception est qu'elle permet d'étudier via le générateur incorporé, l'impact de la composition métallique des électrodes et des paramètres d'alimentation électrique sur la production du gaz d'hydrogène. L'hydrogène produit est quantifié en mesurant son volume à pression atmosphérique.

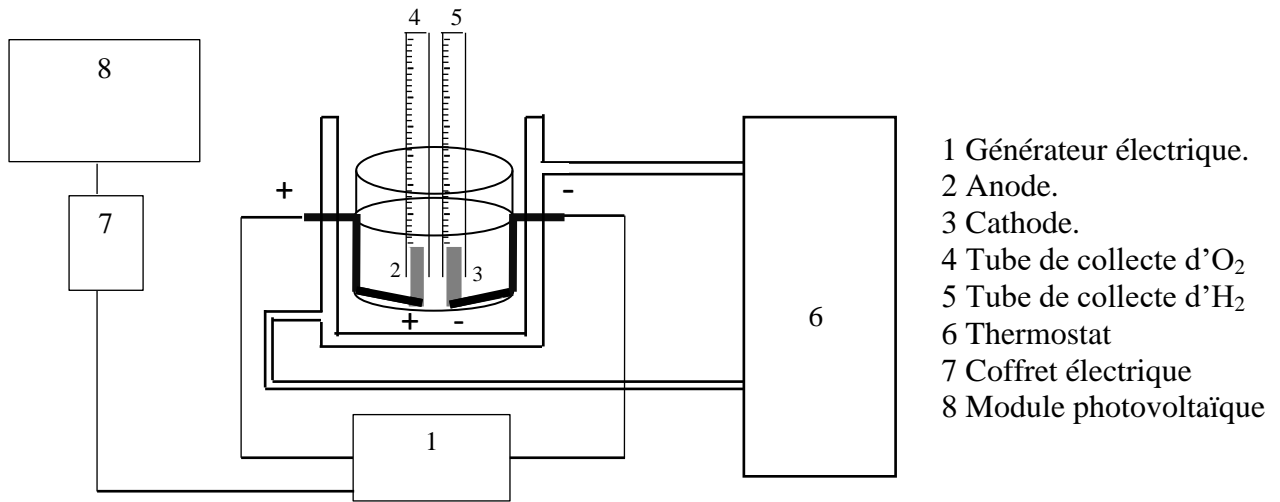


Figure 16: Montage expérimental de la production d'H₂ par électrolyse d'eau à partir l'énergie solaire



Figure 17: Vue réelle du montage expérimental conçu pour produire l'H₂ par électrolyse d'eau

II.1.1 Alimentation électrique

Parmi les objectifs fixés au début du projet de la thèse, était de produire le gaz hydrogène en exploitant l'énergie solaire. Par conséquent, l'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse a été réalisée en reliant un KIT photovoltaïque (module photovoltaïque + coffret électrique) à un générateur de tension continue.

II.1.1.1 Module photovoltaïque

Le module photovoltaïque utilisé dans la présente conception, permet de convertir directement l'énergie solaire, énergie gratuite et renouvelable, en une énergie électrique. En effet, le phénomène de transformation de la lumière en électricité, ce que l'on appelle l'effet photovoltaïque n'a été découvert qu'en 1839 par le physicien *Alexandre Edmond Becquerel*. Les premières cellules photovoltaïques ont vu le jour un siècle et demi après, et aujourd'hui les modules photovoltaïques fleurissent un peu partout autour du monde⁹⁰. Le fonctionnement du module photovoltaïque repose principalement sur le matériau dont il est constitué : le *silicium*. C'est un matériau semi-conducteur qui possède une propriété particulière : quand le module photovoltaïque est exposé à la lumière, les électrons constituant les atomes de silicium s'agitent dans tous les sens, et passent d'un atome à l'autre sans créer un courant électrique. Il est à noter que, le module photovoltaïque est généralement constitué de plusieurs couches. Ainsi, pour obtenir le courant électrique, la couche supérieure du module, qui est exposée à la lumière, sera dopée d'un matériau dont les atomes possèdent davantage d'électron que ceux de *silicium* (ex *phosphore*). Il y aura, dans cette partie de semi-conducteur, un excédent de charges négatives. Cette partie sera par conséquent donneuse d'électrons (dopée type N). En parallèle, la couche inférieure du module, sera dopée en atomes qui présentent un déficit d'électron (ex *bore*). Il y aura cette fois un excédent de charges positives. Le matériau deviendra alors accepteur d'électrons (dopé type P).

La mise en contact de ces deux zones provoquera un champ électrique. En effet, les charges négatives excédentaires du matériau dopé N chercheront à rejoindre les charges positives du matériau dopé P ; et inversement pour les charges positives excédentaires du matériau P. Il s'agit alors d'une configuration d'une pile, d'un côté une borne négative avec un surplus d'électron et de l'autre, une borne positive avec un déficit d'électron. Dès que la lumière arrive sur le module, les électrons se mettent à circuler selon un sens bien précis et créent un courant électrique^{90,91}.

Le module photovoltaïque (voir Figure 18), utilisé pour alimenter la cellule d'électrolyse dans le présent travail, possède les caractéristiques techniques suivantes :

- ✓ Puissance crête : 250 Wc (Watt crête) : la puissance maximale délivrée dans les conditions standards;
- ✓ Tension circuit ouvert : Voc 45,6 Volts ;
- ✓ Tension de fonctionnement optimale : Vmp 36,9 Volts ;
- ✓ Courant circuit : Isc 5,8 Amps ;
- ✓ Courant optimum opérationnel : Imp 5,42 Amps.



Figure 18: Module photovoltaïque utilisé pour alimenter la cellule d'électrolyse d'eau

II.1.1.2 Coffret électrique

Afin d'assurer la protection de l'installation photovoltaïque, un coffret électrique étanche est connecté au module. Ce coffret électrique permet le raccordement, la mise en sécurité et la régulation du système photovoltaïque. Le coffret est composé d'un régulateur, deux batteries et d'un convertisseur.

L'énergie électrique produite par le module photovoltaïque est stockée dans un système de deux batteries solaires. Les caractéristiques de chaque batterie sont :

- ✓ Voltage : 12Volts ;
- ✓ Technologie : Sans entretien ;
- ✓ Capacité : 9Ah.

Un régulateur de charge solaire 24Volts/10Amps est connecté entre le module et les deux batteries. Ce régulateur protège les batteries contre les risques de surcharge et les décharges au-dessous du seuil minimum (décharge profonde).

Un convertisseur DC-DC (transformateur de tension et de puissance électrique) associé à la batterie permet de fournir une tension de 220 Volts et une puissance de 500 W, ce qui permet d'alimenter un générateur de tension continue. L'ensemble : régulateur, batteries et convertisseur est rassemblé dans le coffret électrique représenté par la Figure 19.

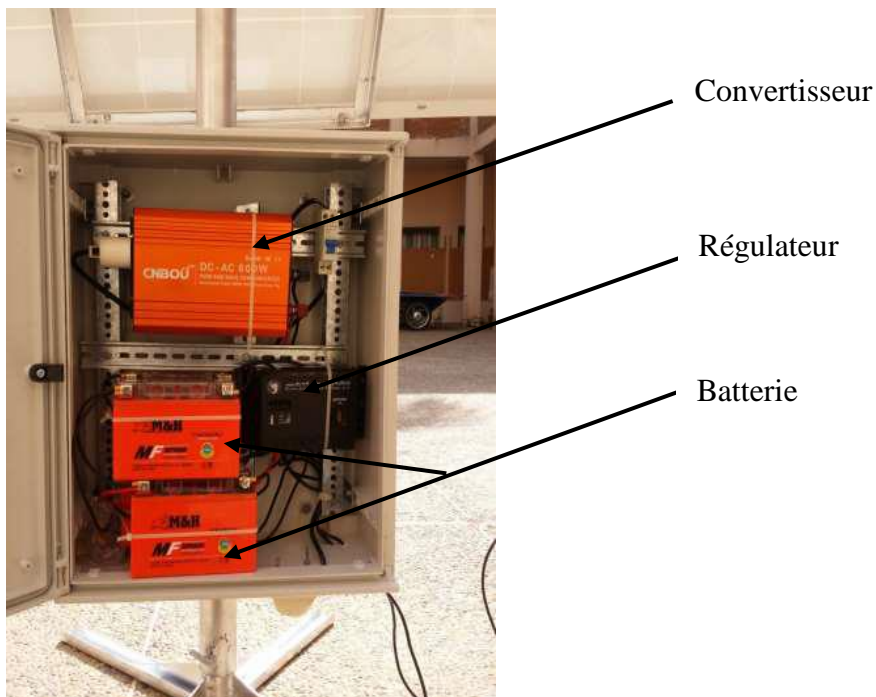


Figure 19: Coffret électrique connecté au module photovoltaïque

II.1.1.3 Générateur de tension continue

Le générateur électrique utilisé dans le présent travail, est un générateur de tension continue (voir Figure 20). Il s'agit d'une conception qui permet de générer des courants plus élevés à des tensions plus faibles dans une enveloppe globale de limite de puissance. Chaque sortie peut fournir deux fois plus de courant qu'une alimentation classique avec la même

tension et puissance maximale (voir la courbe de puissance Figure 21). Les caractéristiques techniques du générateur sont:

- ✓ Plage de tension : 0 à 60 Volts;
- ✓ Plage de courant : 0 à 20 Amps ;
- ✓ Maximum puissance 420 W ;
- ✓ Résolution / précision Tension : 10mV / $\pm 0,1\%$ de la lecture (± 2 chiffres) ;
- ✓ Résolution / précision Courant: 10mA / $\pm 0,3\%$ de la lecture (± 20 mA).



Figure 20: Générateur électrique utilisé dans le montage d'électrolyse d'eau

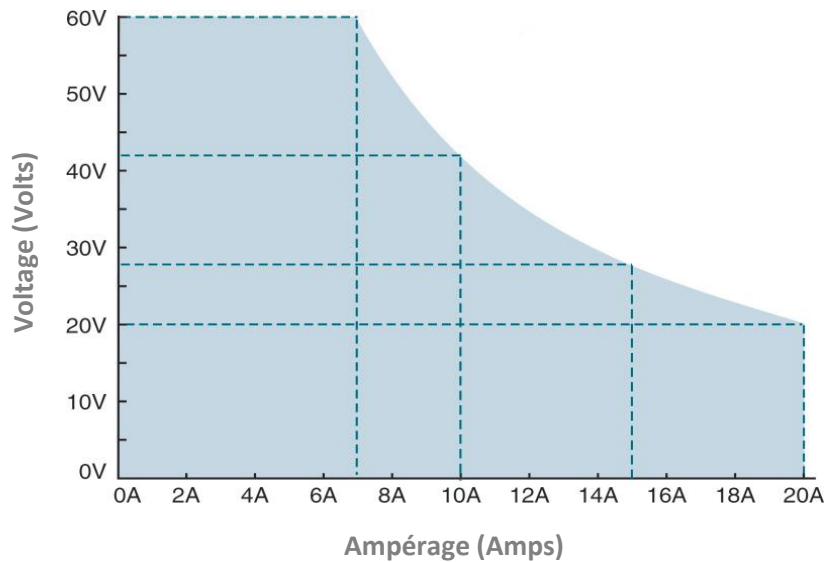


Figure 21: La courbe de puissance caractérisant le générateur électrique

II.1.2 Cellule d'électrolyse

Le deuxième élément constituant le prototype conçu dans le présent travail est la cellule d'électrolyse d'eau. La conception de cette cellule s'avère l'une des parties les plus critiques puisqu'elle est intimement liée aux résultats obtenus. L'objectif de cette étape, était de réaliser

une cellule permettant de quantifier le volume de l'hydrogène produit, d'étudier la productibilité des électrodes élaborées, et d'analyser les différents paramètres affectant le processus de production. Par conséquent, la recherche d'une conception tenant compte des dimensions des électrodes préparées et du matériel disponible au laboratoire était obligatoire. Les principaux éléments constituant la cellule d'électrolyse d'eau du présent travail sont : l'électrolyte, les électrodes et le thermostat de régulation de la température du système. La description de chaque élément sera présentée dans les paragraphes suivants.

II.1.2.1 Produits d'électrolyte utilisés

Les électrolytes utilisés tout au long des expériences sont, des solutions aqueuses, préparées à l'aide d'eau distillée (6 mS.cm^{-1} à 18°C). Trois types d'électrolyte ont été testés :

- ✓ l'hydroxyde de sodium (NaOH) de pureté 98% sous forme de pastilles blanches hygroscopiques ;
- ✓ l'hydroxyde de potassium (KOH) de pureté 98% sous forme de pastilles blanches hygroscopiques ;
- ✓ le chlorure de sodium (NaCl Hydraté) de pureté $> 98\%$.

Pour préparer une solution d'une concentration précise en NaOH, KOH ou NaCl, une masse d'électrolyte est pesée avec une balance analytique (Précision $0,0001\text{g}$), puis dissoute dans un volume spécifique d'eau distillée. Dans le souci d'observer en temps réel la production d'hydrogène, le bain électrolytique est introduit dans un bécher de 100ml fabriqué en verre *borosilicaté Pyrex*, qui possède une excellente résistance aux chocs thermiques.

II.1.2.2 Fixation des électrodes et collecte des gaz

Les électrodes préparées pour utilisation comme cathodes dans la cellule d'électrolyse d'eau, ont une dimension bien précise et exigent une attention particulière lors de leur manipulation (voir Chapitre III). Pour cette raison, plusieurs idées de fixation des électrodes dans la cellule ont été testées. L'idée la plus pratique était de pouvoir fixer les électrodes en bas du bécher contenant l'électrolyte. Une plaque constituée de polyester, sert comme support de fixation, permettant ainsi de connecter les deux électrodes aux fils électriques. Ce support incorporé dans le bain électrolytique aide aussi à fixer les surfaces à immerger des deux électrodes ainsi que la distance entre elles.

Afin de séparer les bulles d'hydrogène et d'oxygène produits, deux tubes gradués en vers (30ml par incrément $0,2\text{ml}$) ont été fixés au-dessus des électrodes. Après un remplissage complet des deux tubes avec la solution d'électrolyte choisi, la fermeture des deux tubes est

assurée par des bouchons avant de les insérer dans le bain électrolytique et les déboucher en immersion bien dans la solution. La translucidité des tubes permet de constater le dégagement des deux gaz et de mesurer le volume produit par le déplacement de l'électrolyte. La fixation des deux tubes au-dessus des électrodes est assurée à l'aide d'un support comme le montre la Figure 22.

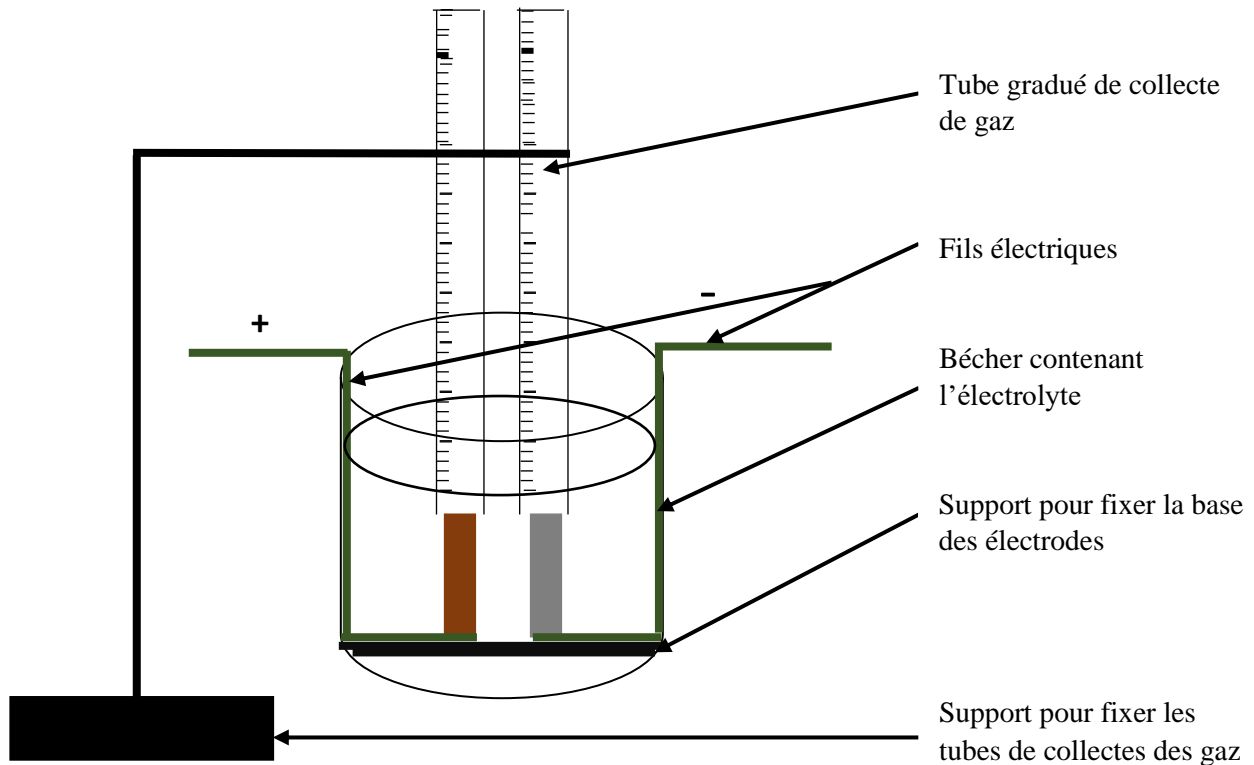


Figure 22: Ensemble (bécher + tubes + supports de fixation) constituant la cellule d'électrolyse

II.1.2.3 Thermostat

Le dispositif permettant de maintenir le système d'électrolyse d'eau à une température relativement stable, est un thermostat. L'ensemble décrit par la Figure 22 est inséré dans un bécher thermostaté à double enveloppe. Le milieu de temporisation est pompé à travers la double enveloppe à l'aide du thermostat.

II.2 Caractérisation des électrodes par diffraction des rayons X

La caractérisation de la nature des phases, des électrodes préparées, est réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre. Il s'agit d'une méthode d'analyse de structures cristallines puissante, efficace, peu cher et non destructif. Grace aux technologies modernes, cette méthode permet une identification rapide des phases cristallisées, présentes dans

l'échantillon à analyser, par une comparaison des spectres de diffraction obtenus avec les diagrammes de référence de plusieurs composés. Cette deuxième section du chapitre II, exposera une présentation de la technique de la diffraction du rayon X et l'appareil de mesure, ainsi que le logiciel d'identification des phases utilisé dans le présent travail.

II.2.1 Généralités

La diffraction X est une technique d'analyse fondée sur l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si ce rayonnement est de longueur d'onde inférieure ou égale aux distances interatomiques de l'échantillon, les atomes réémettent une partie du faisceau incident dans des directions de l'espace caractéristiques de leur structure, ce phénomène est appelé *diffusion Rayleigh*. Le rayonnement X est le domaine spectral correspondant à ces longueurs (ordre de grandeur est quelques Angströms). Lors de l'analyse d'un échantillon, les diagrammes représentant l'intensité des pics en fonction de l'angle 2θ sont appelés des diffractogrammes. Les pics de diffraction ainsi obtenus peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de *Bragg*⁹²:

$$2d\sin\theta = N\lambda \quad \text{Eq. 22}$$

- ✓ d : distance inter réticulaire, c'est la distance la plus courte entre deux plans cristallographiques de famille (hkl) ;
- ✓ θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- ✓ N : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- ✓ λ : longueur d'onde des rayons X.

II.2.2 Appareil de mesure

Les échantillons à analyser durant le travail de la thèse, sont préparé sous la forme d'une poudre, ou d'une plaquette solide plate. Dès l'envoi des rayons X sur chaque échantillon, un détecteur fait le tour de l'échantillon dans toutes les directions possibles pour mesurer l'intensité du faisceau diffracté. La diffraction des rayons X est réalisée à la température ambiante sur un diffractomètre *D2 PHASER* dont les caractéristiques sont :

- ✓ Géométrie : *Bragg–Brentano* ;
- ✓ Radiation : $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ;
- ✓ Voltage : 40 KVolts ;
- ✓ Ampérage : 30 mA.

Ce diffractomètre est équipé d'un PC intégré permettant d'afficher directement les diagrammes obtenus. Il faut signaler que les analyses de diffractions sont réalisées au Centre Régional d'Analyses et de Caractérisation (CRAC) de la FSTS.

II.2.3 Logiciel d'identification des phases

L'identification des phases a été réalisée au moyen du logiciel *High Score Plus version 3.0^e* ⁹³, qui permet de comparer les positions et les intensités mesurées des pics du diffractogramme à celles des standards enregistrés dans une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2004) est la *Powder diffraction File* (PDF) de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*), avec plus de 150 000 fiches ⁹⁴. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (*search*), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (*match*) ; il s'agit d'une procédure *search/match*.

II.3 Méthode des plans d'expériences

Afin d'organiser au mieux les essais expérimentaux réalisés dans le cadre de la présente thèse, la méthode des plans d'expériences a été exploitée. Elle permet d'extraire le maximum d'informations avec un nombre limité des expériences. En effet, dans un sujet d'optimisation, l'utilisation des plans d'expériences permet de modéliser mathématiquement le phénomène étudié, en gagnant du temps, grâce à un nombre minimum d'expériences bien choisies. Ce modèle mathématique devient alors un outil d'aide à la décision pour tester des scénarios sans réaliser les expériences (sauf pour validation). Dans cette section du chapitre II, les fondements de la méthode des plans d'expériences seront présentés pour mettre en évidence son intérêt et pour que son utilisation dans les chapitres suivants soit compréhensible.

II.3.1 Généralité

De façon générale, la méthode traditionnelle, dite de variation facteur par facteur, n'est pas toujours la meilleure solution pour étudier les phénomènes dépendant de différents paramètres. Elle consiste principalement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile (voir Figure 23).

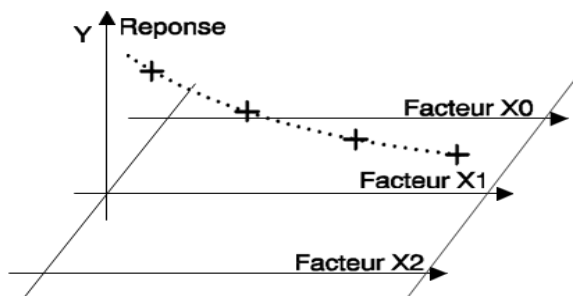


Figure 23: Méthode traditionnelle d'expérimentation, la variable $X1$ prend des niveaux différents, les autres variables sont fixées.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, s'il est souhaitable d'étudier 7 paramètres à 4 niveaux, il faut donc réaliser $4^7=16384$ expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et souvent irréalisable. Deux solutions sont alors envisageables : réduire le nombre de niveaux ou, et réduire le nombre de paramètres. Cela laisse un doute sur la pertinence du résultat obtenu. Pour résoudre ce problème, il faut adopter une méthode systématique et ordonnée comme la méthode des plans d'expériences. Elle permet de faire varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit alors à mettre en place un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précisions dans les résultats ⁹⁵.

II.3.1.1 Notions de base

Avant d'aborder l'étude des plans d'expériences, il convient de préciser le vocabulaire utilisé. Les principaux termes employés sont : la réponse (ou la grandeur d'intérêt), les facteurs, les niveaux et le domaine d'étude (ou le domaine expérimental) ⁹⁶.

II.3.1.1.1 Réponse

La réponse ou la grandeur d'intérêt est une grandeur particulière à laquelle s'intéresse l'expérimentateur dans une étude. Cette grandeur est mesurée à chaque essai et supposée être numérique dans la plupart des phénomènes étudiés. L'expérimentateur fixe alors un objectif à atteindre vis à vis de cette réponse. Dans la plupart des cas étudiés, cet objectif revient à rechercher un extremum.

La grandeur d'intérêt, qui sera fixée dans la présente étude, est le volume d'hydrogène produit. Ainsi, l'objectif souhaité est de maximiser cette réponse.

II.3.1.1.2 Facteurs

Les facteurs sont toutes les variables susceptibles d'influer sur la réponse mesurée. Ils sont obligatoirement contrôlables. Pour les études réalisées par la méthode des plans d'expériences, ces facteurs doivent pouvoir être modifiés sans difficulté, ils doivent être adaptés à diverses valeurs proposées par l'expérimentateur.

En général, les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (comme la pression, la température, la durée, etc...) ou bien qualitatifs dans le cas contraire (exemple de la couleur, le type de matériau, etc...).

L'ensemble des facteurs affectant la grandeur d'intérêt dans notre cas (volume d'hydrogène) seront bien déterminés selon une étude préliminaire qui fera l'objet des chapitres suivants.

II.3.1.1.3 Niveaux

Le niveau représente la valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience. En effet, lors de l'étude de l'influence d'un facteur, il faut définir toujours, en fonction des spécificités de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes. La borne inférieure retenue par l'expérimentateur est appelée niveau bas et la borne supérieure, niveau haut. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur.

Dans une étude d'un phénomène à plusieurs facteurs, dont chacun d'eux à son propre domaine de variation, une représentation commune pour tous les facteurs est nécessaire ; les niveaux bas peuvent être indiqués par -1 et les niveaux hauts par $+1$. Dans le cas de la présente étude, la détermination de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur sera bien détaillée dans les chapitres suivants.

II.3.1.1.4 Domaine d'étude

Le domaine d'étude ou le domaine expérimental est la partie de l'espace expérimental sélectionnée par l'expérimentateur afin de réaliser son étude. Dans la pratique, cette zone particulière est définie par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs ainsi que par les contraintes possibles entre les facteurs.

II.3.1.2 Principe de la méthode

La méthode des plans d'expériences consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis. Par exemple, pour étudier l'influence de deux facteurs (A et B) à deux niveaux sur une réponse, la méthode traditionnelle consiste à bloquer le facteur A au centre du domaine de variation et faire varier le facteur B aux deux extrémités de son domaine : les réponses seront M1 et M2, et réciproquement avec le facteur A, la même opération est réalisée pour obtenir les points M3 et M4 (voir Figure 24). Dans cette méthode, l'effet de B sera mesuré à partir des mesures M1 et M2 et celui de A à partir des mesures M3 et M4. Donc pour chaque facteur la moitié des mesures seulement est utilisée pour rendre compte d'un effet.

La méthode des plans d'expériences consistera à réaliser 4 essais aux extrémités du domaine expérimental (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4). L'effet de A apparaît comme la différence entre la moyenne $\frac{Y_2+Y_4}{2}$ et la moyenne $\frac{Y_1+Y_3}{2}$. Le même raisonnement s'applique pour l'effet de B. L'effet du facteur A est calculé à partir des 4 mesures. Grâce à cette méthode la précision du calcul est bien meilleure puisque tous les points de mesure sont utilisés pour estimer un effet. Aussi, il est également possible de calculer l'interaction entre les facteurs, ce qui était impossible auparavant. Un autre avantage de la méthode des plans réside dans un nombre beaucoup plus faible d'expériences à réaliser que dans la méthode traditionnelle quand le nombre de facteurs augmente⁹⁷.

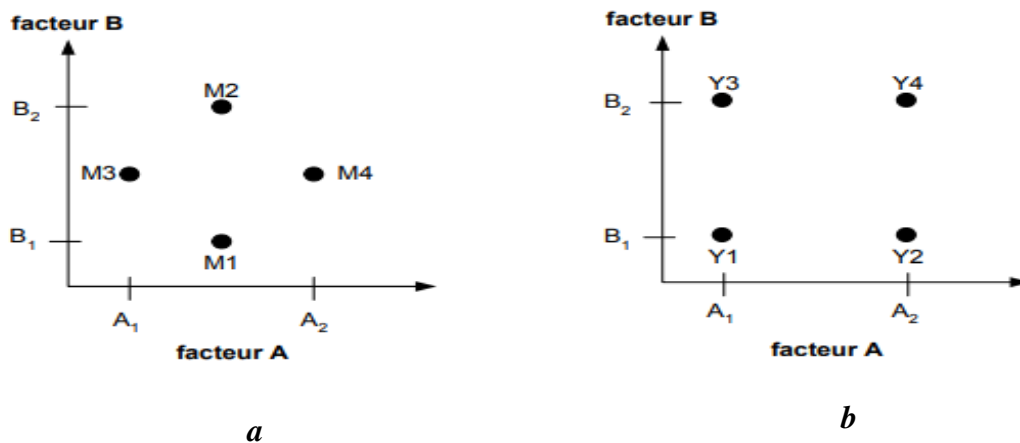


Figure 24: Représentation du plan d'expérimentation ; a) selon la méthode traditionnelle et b) selon la méthode des plans d'expériences

II.3.2 Plan factoriel complet

Après la détermination des différents facteurs influençant la grandeur d'intérêt, l'étape suivante est de définir l'ensemble d'essais qui permettra d'identifier la relation entre la réponse et ces facteurs. En effet, les études expérimentales sont généralement coûteuses ; ils convient alors de réaliser ces expériences de manière :

- ✓ Efficace : en effectuant le moins d'essais possible pour aboutir au résultat ;
- ✓ Robuste : en minimisant l'impact des erreurs de mesure et de modélisation sur les résultats obtenus.

L'efficacité et la robustesse des essais dépendent d'une part du choix des niveaux affectés aux différents facteurs, et d'autre part de l'ordre dans lequel ces tests sont effectués. La

sélection alors d'un plan d'expériences adéquat permettant de fixer une liste ordonnée d'essais à effectuer s'avère une étape critique.

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont courants car ils sont les plus simples à mettre en œuvre et ils permettent d'étudier les effets que plusieurs facteurs peuvent avoir sur une réponse ainsi d'étudier les interactions entre ces facteurs.

Afin d'optimiser la production de l'hydrogène, un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi et appliqué. Ce plan possède un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Le nombre d'expérience à réaliser est 2^p (où p représente le nombre des facteurs étudiés). Les niveaux représentés par les valeurs hautes (+1) et les valeurs basses (-1) permettent d'effectuer deux modifications importantes :

- ✓ Déplacement de l'origine des mesures ;
- ✓ Changement de l'unité de mesure.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables appelées variables centrées réduites (*v.c.r*) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Aussi appelées variables codées ou unités codées. Le passage des variables d'origine A aux variables codées x , et inversement, est donné par la formule suivante:

$$x = \frac{A - A_0}{Pas} \quad \text{Eq. 23}$$

A_0 : est la valeur centrale en variable d'origine ;

$Pas = \frac{\text{Borne Supérieure} - \text{Borne Inférieure}}{2}$ (Bornes du domaine d'étude choisi).

L'utilisation des unités codées permet de pouvoir présenter les plans d'expériences d'une manière identique quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs, cela permet de comparer des variables de grandeurs totalement différents.

Ainsi, une fonction mathématique reliant la réponse aux facteurs étudiés est choisie a priori. Elle s'agit d'un développement limité de la série de *Taylor-Mac Laurin*. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad \text{Eq. 24}$$

- ✓ y est la réponse ou la grandeur d'intérêt ;
- ✓ x_i représente un niveau du facteur i ;
- ✓ x_j représente un niveau du facteur j ;
- ✓ $a_0 ; a_i ; a_{ij} ; a_{ii}$ sont les coefficients du polynôme.

Ce modèle est nommé le modèle *a priori* ou le *modèle postulé*. Les modèles ainsi établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude précisé au début d'étude. L'intérêt principal de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer par la suite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences⁹⁷.

II.3.3 Logiciel de plan d'expériences :

Pour réaliser une étude rapide et précise grâce à un plan d'expériences, l'outil informatique s'avère nécessaire. De nombreux logiciels consacrés aux plans d'expériences sont apparus. Ils permettent de construire facilement tous les plans et réalisent les calculs les plus complexes rapidement et sans aucune difficulté. Ces outils favorisent également les représentations graphiques qui illustrent clairement les résultats et améliorent la compréhension des phénomènes⁹⁶.

Dans la présente thèse, l'interprétation des résultats d'expériences est menée à l'aide du plan factoriel complet par le logiciel *Minitab 17*. C'est un logiciel de traitement statistique, qui comprend un grand nombre de fonctionnalités. Il a permis de planifier les expérimentations, d'identifier les facteurs influents et d'optimiser les modèles mathématiques postulés.

II.4 Conclusion du chapitre II

L'objectif de ce deuxième chapitre était de présenter la description des dispositifs et des différentes techniques utilisées dans ces travaux de thèse.

La conception d'un prototype de production d'hydrogène à l'échelle laboratoire, a été réalisée. Ce prototype conçu comportait principalement une alimentation électrique et une cellule d'électrolyse d'eau. L'alimentation électrique permet d'exploiter directement l'énergie solaire, et alimenter par la suite la boîte d'électrolyse d'eau. Cette boîte d'électrolyse permet de quantifier facilement le volume de l'hydrogène produit, d'étudier la productibilité des électrodes utilisées, et d'analyser les différents paramètres affectant le processus de production.

Les principaux éléments constituant la cellule d'électrolyse d'eau du présent travail sont : l'électrolyte, les électrodes et le thermostat de fixation de la température du système.

Ainsi une description, de la technique de caractérisation par diffraction des Rayons X des électrodes élaborées, a été aussi réalisée. Cette technique permet d'identifier les différentes phases chimiques des cathodes élaborées.

Et pour étudier et optimiser la production de l'hydrogène, une description détaillée de la méthode des plans d'expériences est aussi présentée, cette méthode qui permet aussi grâce à un nombre limité des expériences de modéliser mathématiquement le processus de production d'hydrogène dans des conditions opératoires bien définies.

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

Ce troisième chapitre est divisé en trois sections. Tout d'abord, le processus d'élaboration des électrodes est présenté. La deuxième section présente l'ensemble des électrodes préparées tout le long de ce travail de thèse. La dernière section expose la mise au point du four adapté au travail sous atmosphère contrôlée.

III.1 Processus d'élaboration des électrodes

Parmi les objectifs de la présente thèse, était de produire des électrodes actives pour l'électrolyse de l'eau, plus précisément, des électrodes à base des métaux de transition pour la production d'hydrogène. Le choix des matériaux et la recherche d'une procédure d'élaboration répondant aux contraintes de la conception s'avère une partie très critique. En effet, les électrodes constituant la cellule d'électrolyse d'eau doivent avoir une forme géométrique bien précise et présenter une certaine solidité. Au début de nos recherches, il y avait plusieurs problèmes liés à la manipulation des électrodes, le mélange des poudres métalliques n'avait pas tendance à se fusionner sous l'effet de la température, du coup l'élaboration des électrodes à partir de la fusion directe des poudres métalliques n'était pas la bonne idée d'où, la nécessité de presser ces poudres avant de les traiter thermiquement. Il s'agit de la méthode de frittage, un procédé de base pour la fabrication des pièces par métallurgie de poudres.

À l'inverse des processus de la métallurgie classique, qui font intervenir la solidification d'un métal fondu, la technique de la métallurgie de poudres fabrique des pièces à partir des poudres métalliques en utilisant un procédé de consolidation. Le processus classique comprend généralement : la fabrication de la poudre, le mélange de cette poudre avec des additifs (ex pour améliorer son comportement lors d'une étape suivante ou les propriétés finales du matériau), la mise en forme, le frittage et la finition⁹⁸.

III.1.1 Pressage de poudre

Le pressage de poudre est la première opération caractérisant le processus d'élaboration des électrodes dans la présente thèse. Il s'agit d'une mise en forme des poudres qui, consiste à préparer à partir des poudres métalliques, un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable, et de forme proche de la forme finale des électrodes désirées. Cette mise en forme de poudres par compression est un procédé relativement simple et économique pour obtenir des pièces ayant une cohésion suffisante pour qu'elles puissent être manipulées et transportées jusqu'au four de traitement thermique (frittage).

III.1.1.1 Principe de l'opération

L'opération du compactage peut être considérée comme une étape de base dans le procédé de fabrication des pièces par métallurgie de poudre. En effet, cette technique de pressage comprend principalement trois étapes (voir Figure 25) : remplissage de la matrice ; compression ou charge et décharge ou retrait du poinçon⁹⁹.

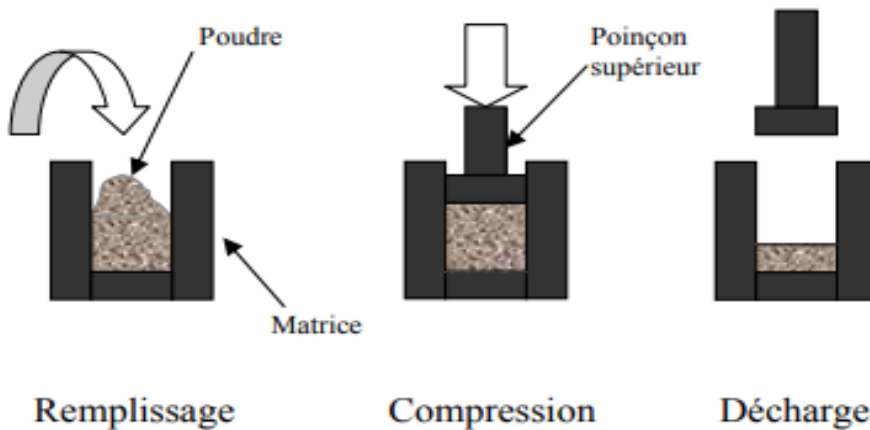


Figure 25: Procédé de compression de poudre en matrice⁹⁹

Tout d'abord, le remplissage de la matrice peut être réalisé d'une manière automatique ou manuelle. La poudre doit être bien mélangée. Au début de l'opération du compactage, la densité de la poudre est environ égale à la densité apparente. Il est à noter que des grands vides existent entre les particules. A l'application de la pression, les particules tendent à se déplacer vers ces vides, elles se réarrangent. C'est à ce stade de réarrangement, que le frottement entre les particules affecte la masse volumique. Ainsi, la poudre est débarrassée de l'excès d'air et le nombre de points de contact entre particules augmente. Il en résulte une augmentation rapide de la densité du comprimé. Ensuite, au fur et à mesure que la pression augmente les particules subissent des déformations selon leur comportement mécaniques : il s'agit de la densification. En premier lieu, les pores les plus gros disparaissent. Et, plus la pression augmente, plus le volume de particules augmente¹⁰⁰.

En effet, les particules fragiles auront tendance à se fragmenter réalisant ainsi un nouveau réarrangement. Au cours de cette fragmentation, de nouvelles particules se forment et le processus recommence : réarrangement, déformation et fragmentation jusqu'à une taille critique minimale. Tandis que les particules ductiles vont plutôt se déformer de manière irréversible¹⁰¹.

Après la phase du compactage, la pièce peut être éjectée de la matrice à l'aide d'un poinçon du bas. Ce poinçon remonte et applique une force au comprimé jusqu'à ce que la pièce sorte : c'est la force de d'éjection. Ainsi, plus la charge appliquée est élevée, plus cette force d'éjection doit être grande. Il est à noter que, dans la plupart des cas pratiques, le frottement entre les parois de la matrice et la pièce comprimée est très important. Ceci peut engendrer la formation de fissures importantes^{100,101}.

III.1.1.2 Application

Tout au long des travaux de cette thèse, la préparation des cathodes par pressage de poudre se réalise de la manière suivante. Tout d'abord, les métaux à étudier sont mélangés en proportions bien déterminées pour préparer des alliages binaires de masse fixe. L'homogénéité de chaque échantillon est assurée à l'aide d'un mortier. Dans un deuxième temps, les poudres métalliques sont pressées sous une pression de 10MPa et ce, durant 1 minute à pression atmosphérique. Le moule utilisé pour réaliser le pressage de ces électrodes est fabriqué en acier. En effet, les électrodes préparées doivent avoir une forme rectangulaire adaptée à la conception réalisée (montage d'électrolyse d'eau).

Par conséquent, un moule typique constitué de trois pièces a été fabriqué. Ces pièces permettent d'avoir l'insertion de l'échantillon par pressage à l'intérieur du moule et aussi d'avoir une facilité du démoulage de l'électrode (voir Figure 26). Une presse hydraulique manuelle de charge jusqu'à 25 MPa est utilisée pour la compression des échantillons. Les principales caractéristiques techniques de la presse hydraulique sont regroupées dans le Tableau 4.



Figure 26: Outillage utilisé pour le pressage de poudre

Tableau 4: Caractéristique technique de la presse hydraulique

Paramètre	Désignation
Plage de pression	0-15T (0-25MPa)
Diamètre du piston	87mm
Diamètre de la table	98mm
Espace de travail	90×90×150mm
Stabilité de la pression	≤1MPa/5min
Poids	40kg

Cette opération de compactage consiste à consolider la poudre en lui donnant la forme désirée. La pièce ainsi obtenue est un comprimé de forme géométrique bien définie mais sans aucune résistance, c'est-à-dire la moindre manipulation de cette pièce, peut la retourner à son état originel (l'état de la poudre).

La Figure 27 présente la presse hydraulique manuelle et le mortier utilisés pour le pressage des poudres dans ces travaux. Il est à signaler que l'opération du pressage des électrodes est réalisée aux salles des travaux pratiques du département de Chimie Appliquée et Environnement (FSTS).

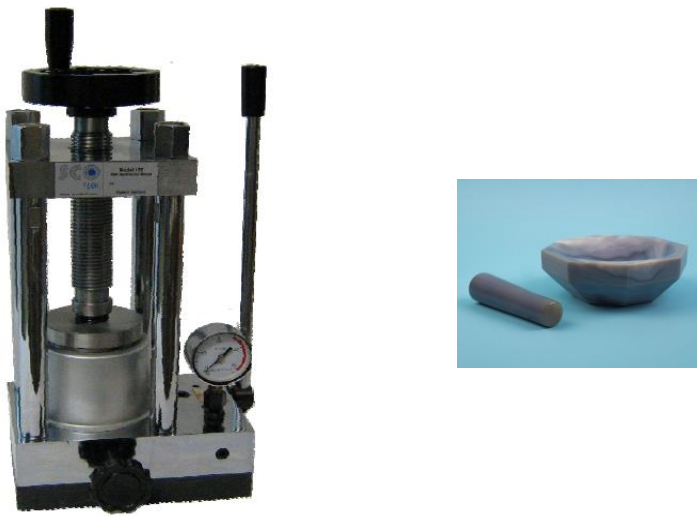


Figure 27: Mortier et Presse hydraulique manuelle utilisés pour le pressage de poudre

III.1.2 Traitement thermique (frittage)

Après la compression, les électrodes subissent un traitement thermique sous une température fixe et pendant une durée bien déterminée. Il s'agit d'une opération de frittage qui consiste à chauffer dans un four les pièces métalliques afin de créer des liens métallurgiques entre les particules sans pour autant faire fondre l'alliage métallique, ni déformer la pièce. Le frittage est donc une opération décisive. C'est à ce stade que la pièce compactée parvient à la structure métallurgique et aux propriétés recherchées.

III.1.2.1 Principe de l'opération

La fabrication des pièces par métallurgie de poudres passe inévitablement par une opération de consolidation appelée : frittage. Cette opération présente l'avantage de fabriquer des pièces qui sont impossibles ou difficiles à réaliser par fusion et qui possèdent de meilleures propriétés¹⁰⁰.

Le frittage consiste à chauffer les pièces compactées à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu. Il s'agit d'un traitement thermique permettant le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Dans la plupart des cas pratiques, le frittage peut être accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce)¹⁰². La force motrice de ce processus, activé par la température, est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains. En effet, la minimisation de l'énergie peut se faire selon deux voies¹⁰³ (voir Figure 28) :

- ✓ 1^{ère} voie : une simple disparition des interfaces gaz-solide : ceci entraîne la diminution du nombre de grains et leur grossissement (phénomène : murissement d'Ostwald).
- ✓ 2^{ème} voie : un remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide : ceci permet d'avoir une soudure entre les grains (phénomène : frittage).

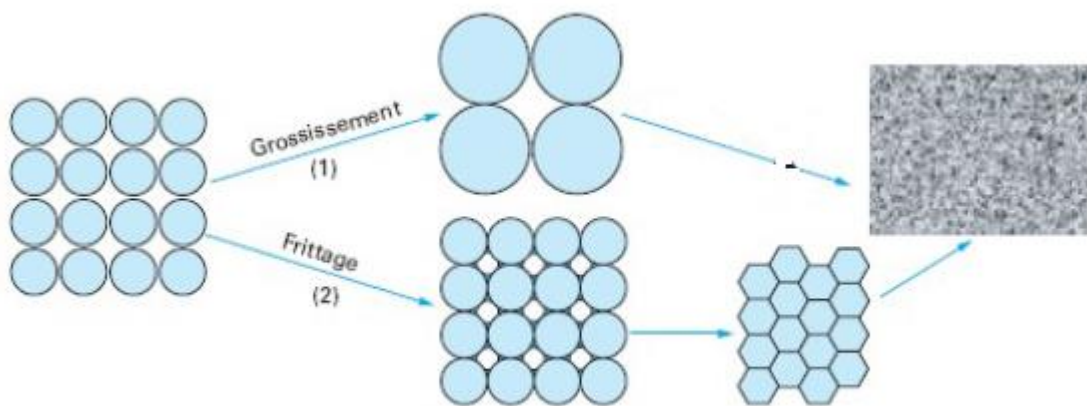


Figure 28: Voies d'évolution possibles pour une poudre soumise à un traitement thermique¹⁰³

La consolidation du compact par frittage s'effectue alors par la formation de fortes liaisons entre les particules selon le phénomène de diffusion de matière¹⁰². Le processus de frittage est caractérisé généralement par un cycle thermique qui, comprend une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et de refroidissement peuvent être contrôlées selon la nature des matériaux à préparer¹⁰⁴.

La Figure 29 présente l'allure générale d'un cycle de frittage.

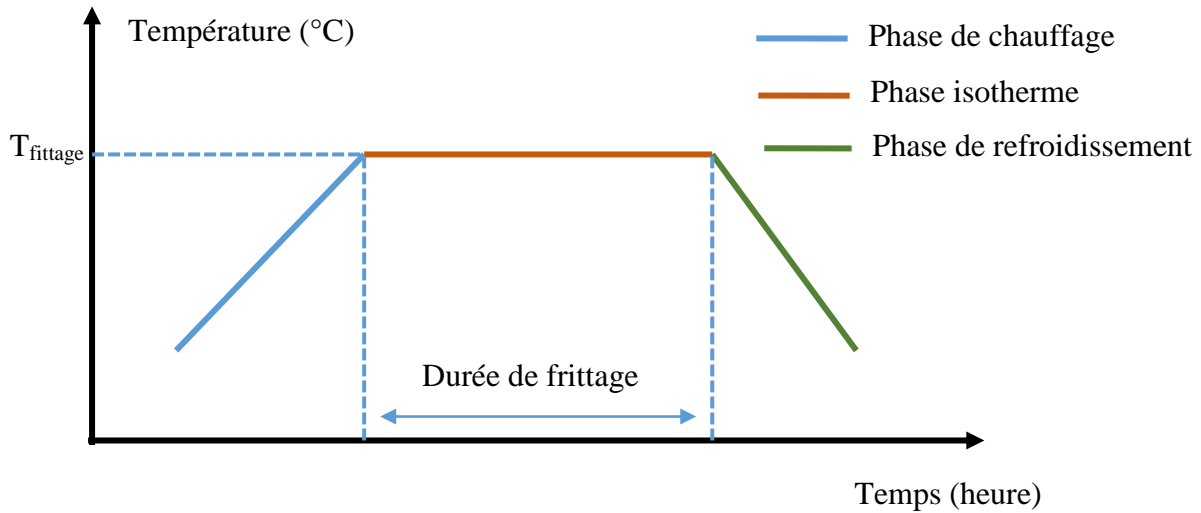


Figure 29: Allure générale d'un cycle de frittage

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé¹⁰²:

- ✓ *Le frittage en phase solide*, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes (phénomène de diffusion de matière à l'état solide). Ce frittage peut être monophasé à un constituant ou polyphasé. La réduction de l'énergie de surface présente dans le compact au début du frittage, est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question. L'atmosphère de frittage peut être neutre (vide, argon), réductrice (hydrogène, azote) ou oxydante.
- ✓ *Le frittage en phase liquide*, au cours duquel certains constituants des poudres subissent la fusion afin de faciliter le réarrangement des grains. Les liaisons entre les particules se font principalement par formation des ponts liquides entre ces particules et les amener ainsi au contact les unes des autres. Ce processus fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques, par conséquent, ce type de frittage est généralement polyphasé.
- ✓ *La vitrification*, au cours duquel une phase vitreuse importante est apparue lors du chauffage. La quantité de cette phase est suffisante pour combler la porosité du matériau. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques. Lors de ce processus, l'obtention de deux phases : liquide et solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; il s'agit alors d'un frittage polyphasé à plusieurs constituants.

III.1.2.2 Application

Dans la présente thèse, le frittage des différents alliages métalliques comprimés est réalisé tout d'abord sous atmosphère ambiante. C'est un frittage en phase solide. La description du four utilisé ainsi que la fixation des conditions opératoires de cette opération seront présentées dans les paragraphes suivants.

III.1.2.2.1 Four et outils utilisés

Le traitement thermique des électrodes s'est effectué sous atmosphère ambiante dans un four tubulaire, équipé d'un tube en alumine ($L = 900\text{mm}$; $\varnothing_{int} = 25\text{mm}$; $\varnothing_{ext} = 32\text{mm}$). La température maximale de fonctionnement est 1600°C .

Les électrodes comprimées sont placées dans des nacelles en alumine, puis introduites dans le four. Le chauffage du four est réalisé en temps rapide jusqu'à la température de la consigne, tandis que la vitesse de refroidissement dépend de la durée ainsi que la température du traitement thermique. La Figure 30 présente une photo de ce four.

Ce traitement thermique des électrodes a permis d'obtenir des cathodes solides. En effet, sous l'effet de la chaleur, les matériaux diffusent les uns dans les autres et les grains de poudre se lient de façon relativement solide. Les poudres ainsi traitées acquièrent une certaine cohésion et forment des plaques rectangulaires aptes à être essayer à l'hydrogène.



Figure 30: Four utilisé pour le traitement thermique des électrodes

III.1.2.2 Choix des conditions expérimentales

Le choix de la température et de la durée du traitement thermique dépend de la nature des matériaux ainsi que la composition métallique des compacts. Par conséquent, plusieurs essais ont été réalisés pour fixer ces deux paramètres. L'objectif était de choisir les bonnes conditions de frittage permettant de préparer des électrodes solides.

Au début des travaux, l'idée était se référer aux diagrammes de phase des matériaux utilisés (choix des matériaux sera détaillé dans la section : III.2 de ce présent chapitre), pour fixer la composition de l'alliage à préparer ainsi que la température de traitement thermique. Mais malheureusement elle n'était pas la bonne démarche. Les électrodes obtenues, en suivant cette démarche, ont tendance à se briser facilement. La Figure 31 montre les photos de quelques électrodes cassées à la sortie du four. La recherche alors d'une combinaison de température et de temps permettant de préparer des électrodes solides, est effectuée en testant la variation de quatre paramètres (la nature des éléments métalliques, la composition des alliages, la température et la durée du traitement à réaliser).



Figure 31: Photos des premières électrodes préparées (cassées)

Suite à plusieurs essais, la température et la durée de traitement thermique ont été fixées respectivement à 800°C et 2 heures. Il est à signaler que tous les traitements thermiques réalisés lors de cette première étude sont effectués sous atmosphère ambiante. Le profil Température-Temps caractéristique du cycle thermique choisi est présenté dans la Figure 32.

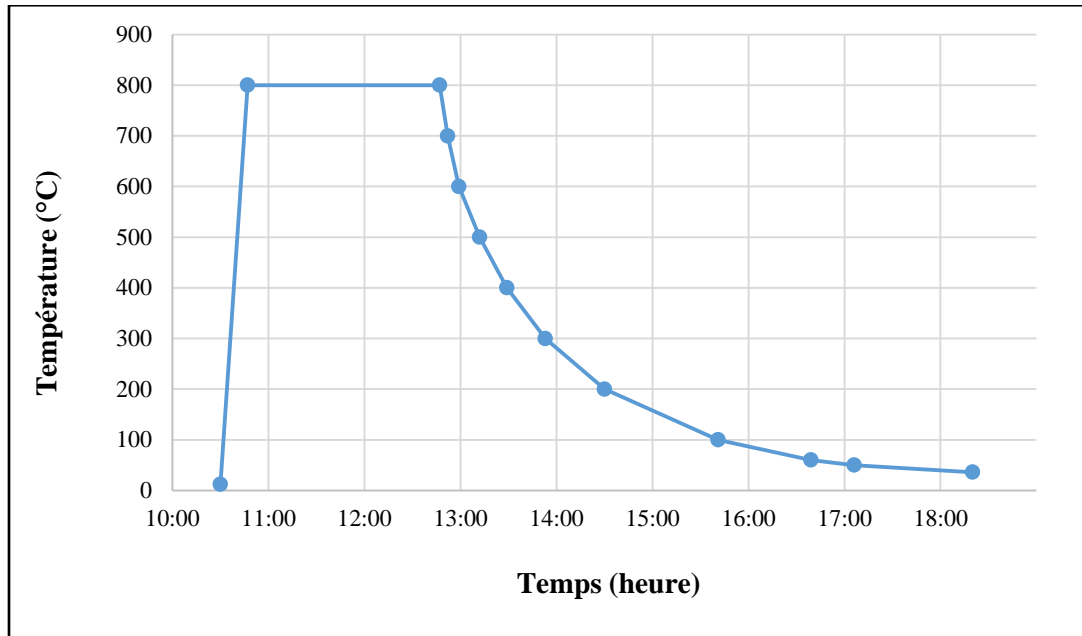


Figure 32: Profil Température-Temps du cycle thermique (atmosphère ambiante)

III.2 Elaboration des électrodes à base de Zinc

Après avoir déterminé la bonne méthode expérimentale d'élaboration des électrodes métalliques, divers essais ont été réalisées pour préparer des électrodes solides aptes à être essayer à l'hydrogène. Les résultats obtenus seront exposés dans les paragraphes suivants.

III.2.1 Alliages préparés

Comme il a été mentionné aux premiers chapitres de ce présent rapport, la cellule d'électrolyse d'eau comporte principalement deux électrodes : cathode et anode. Ainsi, dans ces travaux de thèse, les alliages composant chaque électrode se diffèrent par la nature des éléments sélectionnés.

Tout d'abord, les cathodes utilisées pour produire le gaz d'hydrogène sont obtenues à partir de métaux purs sous forme de poudres métalliques. Le choix s'est focalisé sur les métaux de transition. Les métaux utilisés dans ces travaux de thèse sont : le *Zinc* (pureté 99,8%), le *Fer* (pureté 99,9%), le *Cuivre* (pureté 99,5%), le *Cobalt* (pureté 99,9%), le *Chrome* (pureté 99,5%), l'*Aluminium* (pureté 99,5%), le *Molybdène* (pureté 99,5%) et le *Titane* (pureté 99,5%).

Ensuite, pour le cas de l'anode, deux plaques solides de nature différentes ont été testées et utilisées : plaque de *Nickel* et plaque de *Cuivre*.



Figure 33: Plaque à base de Nickel et plaque à base de Cuivre utilisées comme anodes

III.2.1.1 Cas de l'anode

L'anode utilisée tout le long des travaux de thèse est une plaque solide composée de *Nickel*. Ce choix a été effectué suite à un test des deux plaques : (plaque de *Nickel* et plaque de *Cuivre*). L'expérience a été réalisée dans la cellule d'électrolyse décrite précédemment, en utilisant une solution d'*hydroxyde de sodium (NaOH)* de concentration 15 g/l à 25°C. Chaque essai a été réalisé en plaçant à la cathode et l'anode deux plaques de même nature. La distance entre les électrodes a été optimisée à environ 1,5 cm. La surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte est fixée à 5 cm². La meilleure anode doit produire alors plus d'oxygène en un minimum de temps sans faire polluer la solution électrolytique ou provoquer une dégradation des électrodes. Différentes combinaisons de voltage et d'ampérage d'entrée ont été testées. Le volume d'oxygène produit est mesuré par le déplacement de la solution électrolytique. Le Tableau 5 présente les résultats obtenus. Et la Figure 34 montre les couleurs des solutions électrolytiques après le test de chaque anode.

Tableau 5: Temps pour produire 6 ml d'O₂ pour deux plaques d'anode utilisées (Nickel et Cuivre) à différentes combinaisons de voltage et d'ampérage d'entrée

	Anode en Nickel	Anode en Cuivre
3 Volts & 0,3 Amps	17 min 01s	25 min 00s
4 Volts & 0,4 Amps	6 min 25s	7 min 49s
5 Volts & 0,5 Amps	4 min 09s	5 min 29s
6 Volts & 0,6 Amps	1 min 20	3 min 20s

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

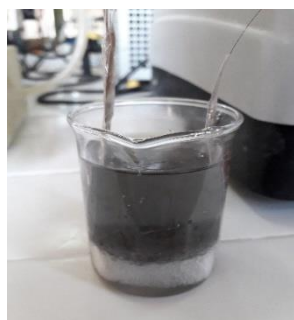
Il est à signaler que la dissociation de la molécule d'eau n'a été observée qu'après l'application d'une tension au-dessus de 2,5 Volts. En effet, dans le cas de la conception réalisée, 2,5 Volts était la tension suffisante pour que le courant traverse la cellule d'électrolyse.

Puisqu'il s'agit des premières expériences effectuées dans cette présente thèse, la réalisation des tests de reconnaissance des gaz, formés au niveau de chaque électrode, s'avère une étape nécessaire. Pour se faire, tout d'abord, nous avons récupéré le dihydrogène dans un tube de collecte de gaz, et nous avons réalisé un test de flamme. Nous avons entendu une petite détonation accompagnée d'un bruit caractéristique de l'explosion. Ensuite, pour le cas de l'oxygène, nous avons réalisé un test de tison ; nous avons allumé une éclisse de bois pour obtenir un tison et après avoir introduit ce tison rapidement dans le tube de collecte d'O₂, nous avons observé que ce tison se rallume en présence de l'oxygène.

D'après le Tableau 5 la plaque de *Nickel* était très active vis-à-vis de la réaction de production d'oxygène et a permis de produire le gaz dans des durées inférieures à celles obtenues en utilisant la plaque de *Cuivre*. Le bain d'électrolyse est resté incolore après l'utilisation de cette plaque de *Nickel* contre celle composée de *Cuivre* (voir Figure 34).



Anode en alliage de Nickel



Anode en alliage de Cuivre

Figure 34: Couleurs de la solution électrolytique après le test des deux plaques d'anodes : Nickel et Cuivre

L'analyse aux rayons X de cette plaque a révélé qu'il s'agit de *Nickel* pur, en se basant sur les données de PDF (Powder Diffraction File de JCPDS-ICDD : International Centre for Diffraction Data). La Figure 35 montre le diffractogramme obtenu (le pic enregistré correspond au *Ni* référence 00-001-1258¹⁰⁵). Pour le cas de la deuxième anode testée, le résultat d'analyse par diffraction des rayons X a montré que cette anode est composée de *Cuivre* pur (Voir Figure 36). Le but de ce test était de fixer un seul alliage pour l'anode utilisable dans l'ensemble des expériences réalisées dans ces travaux de thèse.

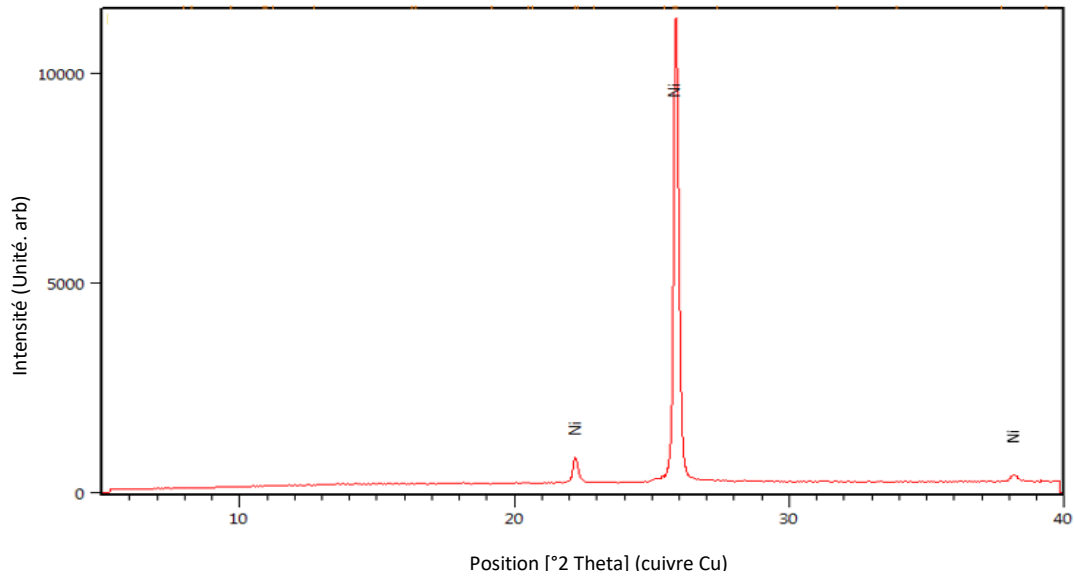


Figure 35: Diffractogramme de rayons X de la plaque de Nickel utilisée comme anode. Le pic de référence correspond au Ni référence 00-001-1258¹⁰⁵ (DPF JCPDS-ICDD).

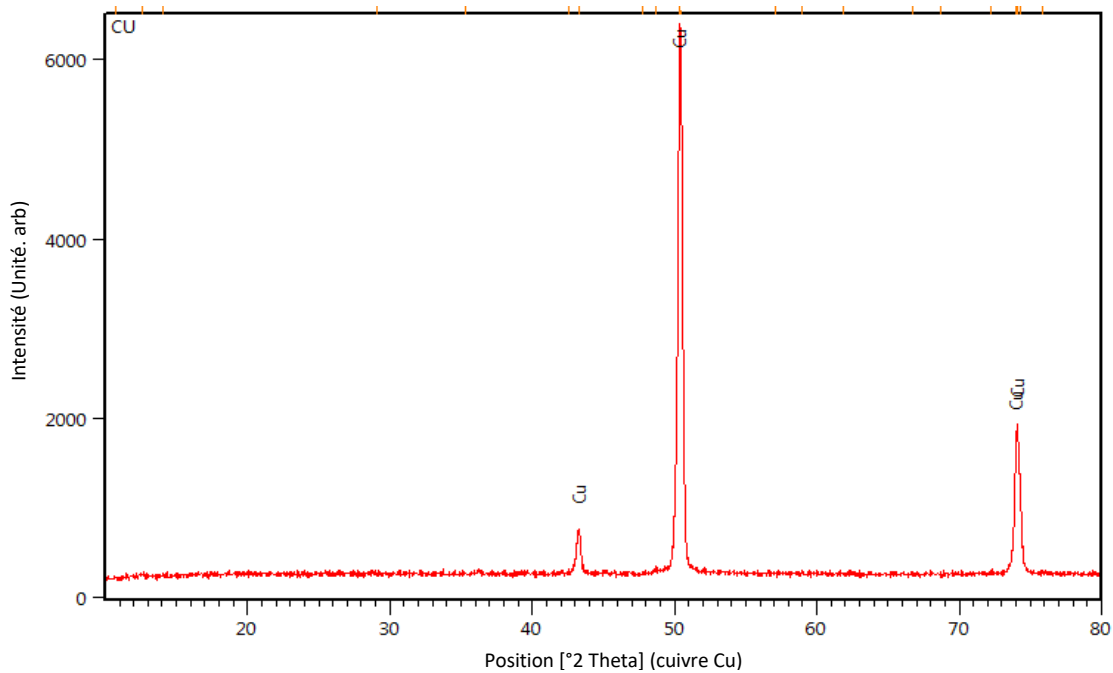


Figure 36: Diffractogramme de rayons X de la plaque de Cuivre utilisée comme anode. Le pic de référence correspond au Cu référence 00-003-1005¹⁰⁶ (DPF JCPDS-ICDD)

III.2.1.2 Cas de la cathode

La cathode a pris une considération importante lors de ce projet de thèse, c'est à ce stade que la production d'hydrogène est réalisée. La recherche alors d'un nouveau alliage, peu coûteux, disponible, facile à fabriquer et avec des caractéristiques spécifiques, s'avère une étape primordiale. Le choix s'est porté sur la préparation des alliages type binaire.

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

Les alliages métalliques constituant la cathode sont obtenus en faisant varier plusieurs paramètres tels que la composition métallique, la température et le temps de traitement thermique. Au début des travaux, l'idée était se référer aux diagrammes de phase binaires des métaux de transition choisis : *Zn, Cr, Fe, Cu, Co, Al, Mo et Ti*, pour fixer la composition de l'alliage à préparer ainsi que la température de traitement thermique. Mais malheureusement, la consistance des alliages après traitement thermique dépend de la nature des matériaux utilisés. Suite à plusieurs essais, Il s'est avéré que les alliages binaires dont l'élément majeur est le *Zinc* ont permis de préparer des cathodes solides, faciles à manipuler et à essayer pour la production d'hydrogène. Le Tableau 6 résume les pourcentages des éléments métalliques utilisés pour préparer toutes les cathodes utilisées dans ces travaux de thèse. Ainsi, la Figure 37 présente des photos réelles de quelques cathodes préparées.

Tableau 6: Conditions expérimentales de préparation des cathodes à base métaux de transition

N°	Alliage (% massique)	Masses à peser (cathode 3g)	Masse cathode après 10MPa/1min	Masse cathode après 800°C/2h
1	Zn95%Fe5%	Zn=2,85g	2,1485 g	2,2064g
		Fe=0,15g		
2	Zn90%Fe10%	Zn=2,70g	2,1341g	2,2046g
		Fe=0,30g		
3	Zn85%Fe15%	Zn=2,55g	1,9418g	2,0128g
		Fe=0,45g		
4	Zn95%Cu5%	Zn=2,85g	2,2231g	2,2291g
		Cu=0,15g		
5	Zn90%Cu10%	Zn=2,70g	2,1973g	1,4286g
		Cu=0,30g		
6	Zn85%Cu15%	Zn=2,55g	1,9998g	1,8941g
		Cu=0,45g		
7	Zn95%Co5%	Zn=2,85g	2,2605g	2,3158g
		Co=0,15g		
8	Zn90%Co10%	Zn=2,70g	2,2986g	2,1411g
		Co=0,30g		
9	Zn95%Cr5%	Zn=2,85g	2,0340g	1,8843g
		Cr=0,15g		
10	Zn90%Cr10%	Zn=2,70g	2,0147g	2,2201g
		Cr=0,30g		
11	Zn95%Cr5%	Zn=2,85g	1,1395g	1,1522g
		Cr=0,15g		
12	Zn95%Al5%	Zn=2,85g	1,3814g	1,3737g
		Al=0,15g		
13	Zn95%Mo5%	Zn=2,85g	1,7266g	1,7558g
		Mo=0,15g		
14	Zn95%Ti5%	Zn=2,85g	1,5337g	1,5372g
		Ti=0,15g		



Figure 37: Photos des cathodes préparées à base des métaux de transition

III.2.2 Caractérisation par XRD des cathodes

La caractérisation des phases chimiques de différentes cathodes, préparées et traitées thermiquement sous atmosphère ambiante, a été réalisée par analyse DRX. L'indexation des différents pics sur les spectres DRX enregistrés consiste à comparer les positions 2θ et les intensités relatives observées avec les valeurs des composés standards dans la base de données JCPDS-ICDD⁹⁴. Les résultats montrent que le traitement thermique des alliages de métaux de transition dans une atmosphère ambiante a conduit à la formation des alliages constitués des mélanges de ses oxydes métalliques. L'analyse des diffractogrammes obtenus pour toutes les cathodes préparées, sera discutée dans les paragraphes suivants.

III.2.2.1 Cathodes Zn et Fe

Les figures (Figure 38 ; Figure 39 et Figure 40) représentent les diffractogrammes obtenus pour les cathodes à base de *Zinc* et *Fer*. En effet, trois alliages binaires, de composition différente, à base de ces deux métaux ont été préparés et essayés à l'hydrogène.

Le frittage des alliages de *Zinc* et *Fer*, sous atmosphère ambiante, a permis d'obtenir des alliages composés des oxydes de *Zinc* et *Fer*, des oxydes de *Zinc*, des oxydes de *Fer*, et

quelque traces des solutions solides de Zinc et Fer. En effet, selon la composition choisie, les phases obtenues étaient différentes. Par exemple, dans le cas de la première cathode Zn95%Fe5% (Figure 38), les phases suivantes sont identifiées : $ZnFe_2O_4$ (référence JCPDS 01-079-1150¹⁰⁷), ZnO (référence JCPDS 01-070-2551¹⁰⁸), FeO (référence JCPDS 00-046-1312¹⁰⁹), Zn (référence JCPDS 00-004-0831¹¹⁰) et Fe (référence JCPDS 01-089-4186¹¹¹).

Pour la deuxième cathode (Figure 39), l'analyse du diffractogramme obtenu a révélé les résultats suivant : $Fe_{1,889}O_{3,914}Zn_{0,945}$ (référence JCPDS 01-087-1231¹¹²), ZnO (référence JCPDS 01-075-1526¹¹³), Fe_3O_4 (référence JCPDS 00-028-0491¹¹⁴) et Fe_4O_9 (référence JCPDS 03-065-4386¹¹⁵).

Et pour la dernière cathode Zn85%Fe15% (Figure 40), les résultats montrent l'existence des composés suivants : $ZnFe_2O_4$ (référence JCPDS 01-079-1150¹⁰⁷), ZnO (référence JCPDS 01-075-1526¹¹³), Fe_3O_4 (référence JCPDS 01-089-0951¹¹⁶), $FeZn_{6,67}$ (référence JCPDS 00-045-1186¹¹⁷), Fe_4Zn_9 (référence JCPDS 03-065-4386¹¹⁵), $Fe_{11}Zn_{40}$ (référence JCPDS 03-065-5438¹¹⁸) et Fe (référence JCPDS 01-087-0722¹¹⁹).

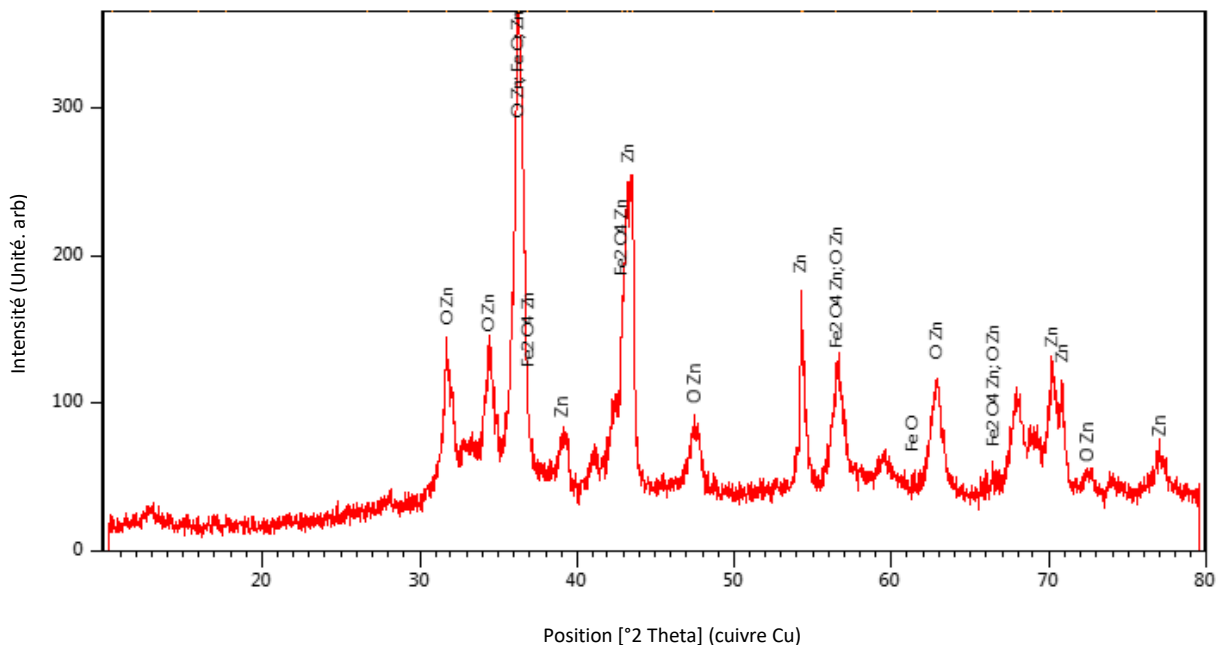


Figure 38: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Fe5%

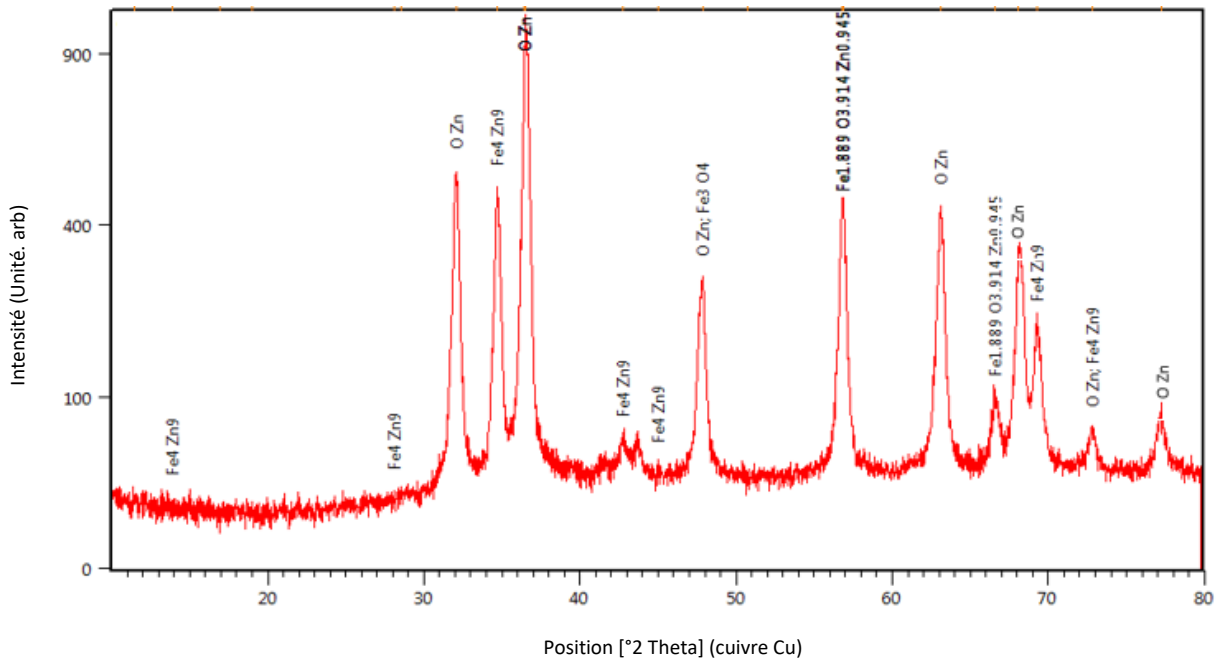


Figure 39: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Fe10%

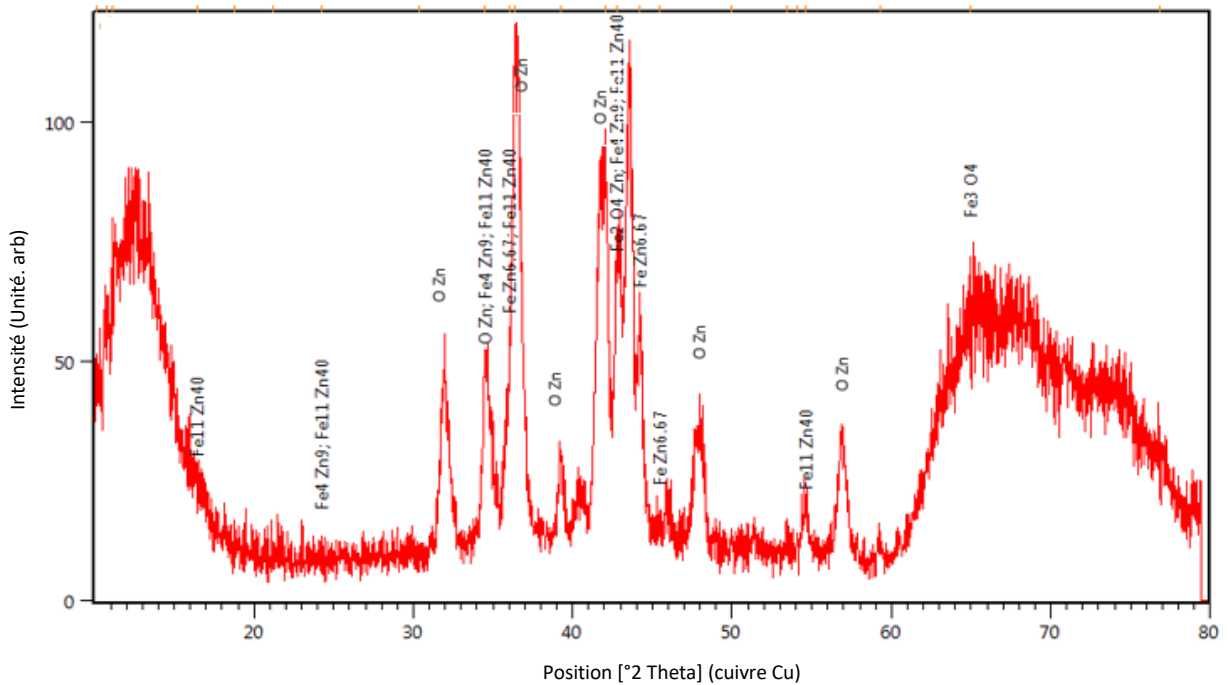


Figure 40: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn85%Fe15%

III.2.2.2 Cathodes Zn et Cu

Les figures (Figure 41 ; Figure 42 et Figure 43) rassemblent les spectres de diffraction réalisés pour caractériser les trois cathodes préparées à base de *Zinc* et *Cuivre*. Le résultat montre un changement visible entre les trois pics observés, qui peut être expliqué par le changement du taux de *Cu* et *Zn*. L'observation de l'ensemble de ces pics indique la présence d'une phase commune, il s'agit de l'oxyde de Zinc. En effet, le traitement thermique des cathodes possédant plus de *Cuivre*, a permis d'obtenir des alliages contenant l'oxyde de Zinc comme phase majoritaire. Par exemple, dans le cas de la cathode Zn95%Cu5% (Figure 41), les phases suivantes sont observées : ZnO (référence JCPDS 01-079-0205¹²⁰), CuO (référence JCPDS 00-044-0706¹²¹), Cu₄O₃ (référence JCPDS 01-083-1665¹²²), CuZn₅ (référence JCPDS 00-035-1151¹²³), Cu₅Zn₈ (référence JCPDS 03-065-3157¹²⁴) et Zn (référence JCPDS 00-001-1238¹²⁵).

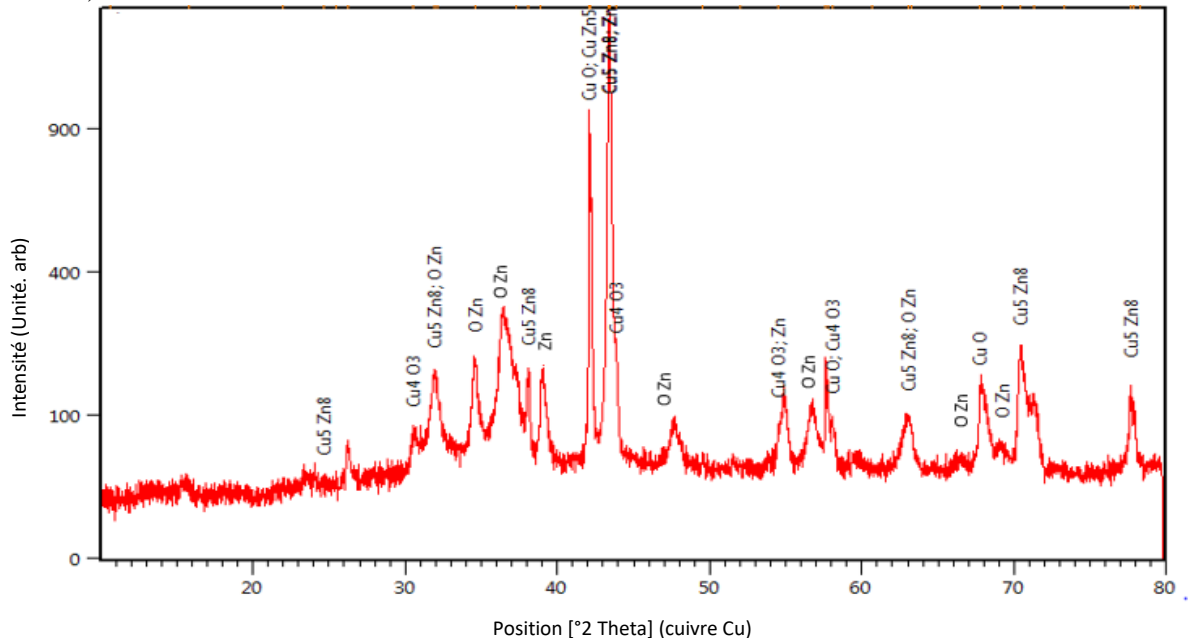


Figure 41: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Cu5%

En suivant la même procédure d'identification des phases, la cathode Zn90%Cu10% (Figure 42) est un alliage composé de : ZnO (référence JCPDS 00-001-1136¹²⁵), ZnO (référence JCPDS 01-075-0576¹²⁶), CuO (référence JCPDS 00-003-0884¹²⁷) et Cu₅Zn₈ (référence JCPDS 03-065-3157¹²⁴).

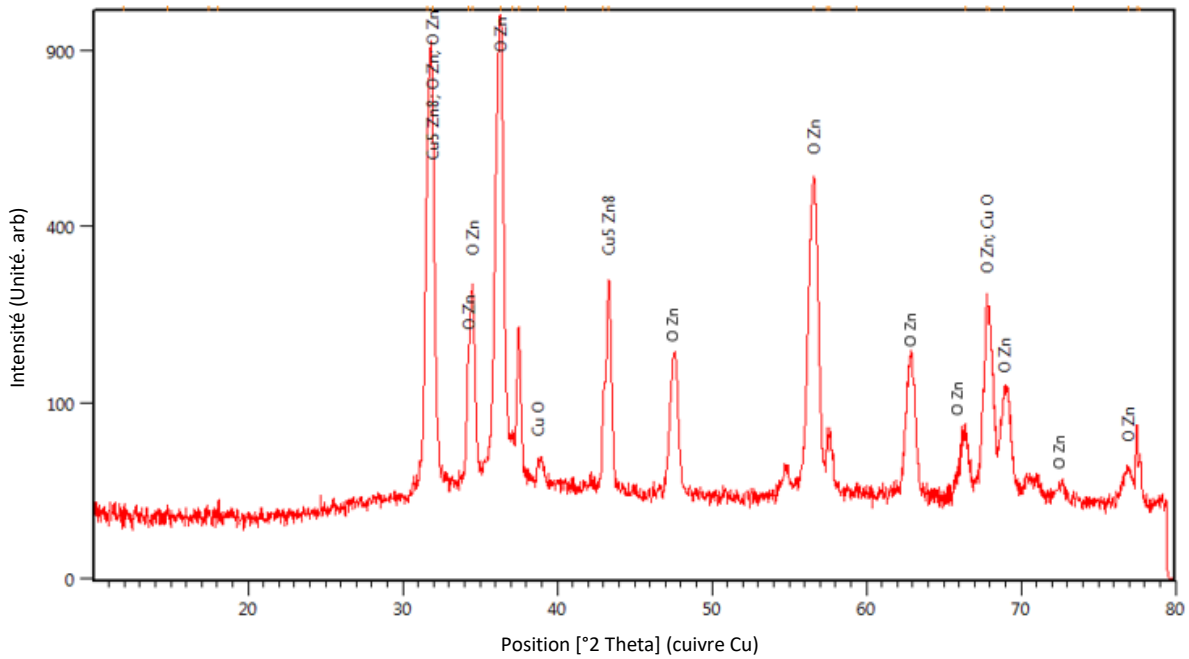


Figure 42: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Cu10%

Et pour la dernière cathode préparée à partir de Zn85%Cu15% (Figure 43), le résultat a révélé la présence des phases suivantes : ZnO (référence JCPDS 00-003-0891¹²⁸), Cu₂O (référence JCPDS 01-078-2076¹²⁹), Zn (référence JCPDS 00-001-1238¹²⁵) et Cu (référence JCPDS 00-001-1241¹²⁵).

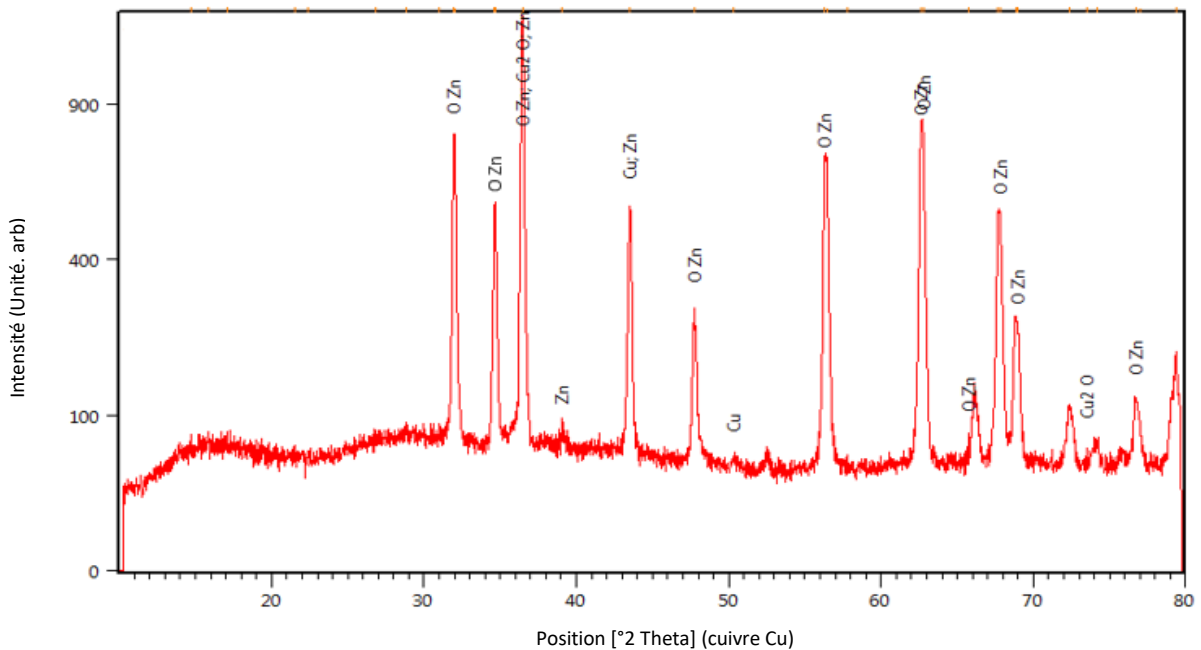


Figure 43: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn85%Cu15%

III.2.2.3 Cathodes Zn et Co

Deux cathodes à base de Zinc et Cobalt ont été préparées et traitées thermiquement. Les phases détectées dans le cas de Zn95%Co5% (Figure 44) sont : ZnCo_2O_4 (référence JCPDS 00-001-1149¹²⁵), ZnO_2 (référence JCPDS 01-076-1364¹³⁰), Co_3O_4 (référence JCPDS 00-001-1152¹²⁵), CoO (référence JCPDS 01-075-0418¹³¹), Zn (référence JCPDS 00-004-0831¹¹⁰) et Co (référence JCPDS 03-065-9722¹³²).

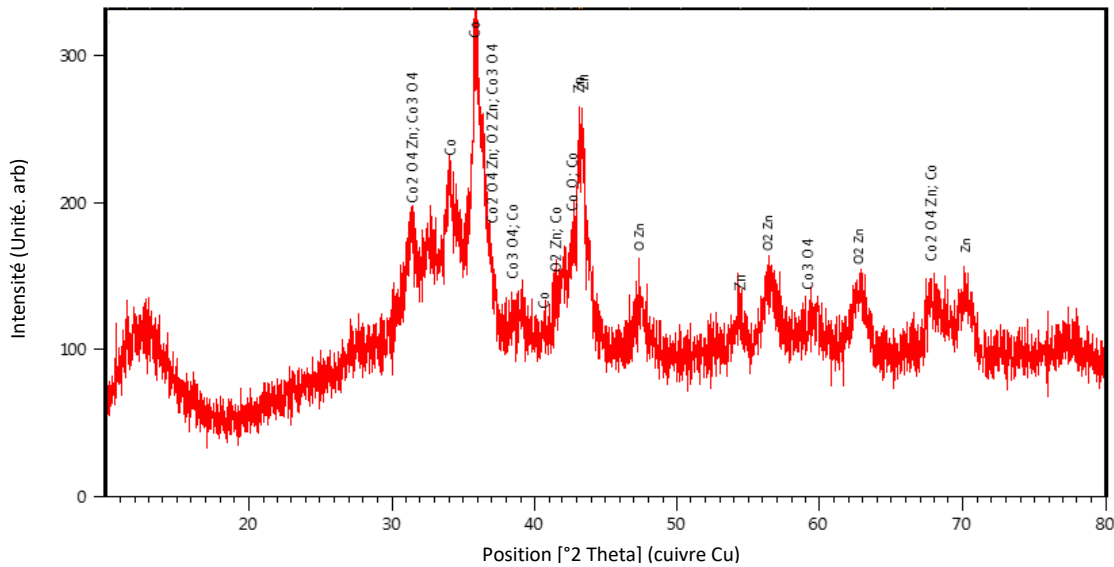


Figure 44 : Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Co5%

Et pour la cathode Zn90%Co10% (Figure 45), les pics enregistrés correspondent aux : ZnO (référence JCPDS 00-001-1136¹²⁵), CoO (référence JCPDS 01-070-2855¹³³), Co_3O_4 (référence JCPDS 01-080-1540¹³⁴) et Co (référence JCPDS 01-089-7373¹³⁵).

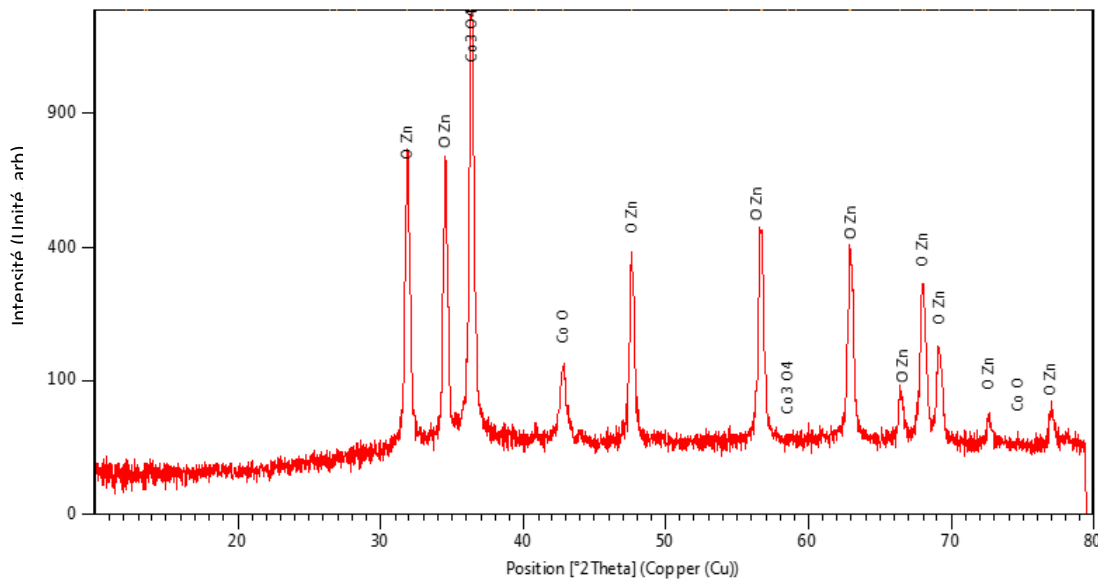


Figure 45: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Co10%

III.2.2.4 Cathodes Zn et Cr

Dans l'ensemble de ces travaux de thèse, trois cathodes à base de Zinc et Chrome ont été préparées ; deux échantillons de même composition Zn95%Cr5% et un seul échantillon de composition Zn90%Cr10%. Le spectre de diffraction de la cathode Zn95%Cr5% est représenté dans la Figure 46. Il a été révélé la formation des phases suivantes : ZnCr₂O₄ (référence JCPDS 01-073-1962¹³⁶), ZnCr₂O₄ (référence JCPDS 00-021-1476), ZnO (référence JCPDS 03-065-0682¹³⁷), Cr₃O (référence JCPDS 01-072-0528¹³⁸), CrO₂ (référence JCPDS 00-007-0248¹³⁹), CrO (référence JCPDS 00-008-0254¹⁴⁰), Cr (référence JCPDS 01-089-2871¹⁴¹) et Zn (référence JCPDS 00-004-0831¹¹⁰).

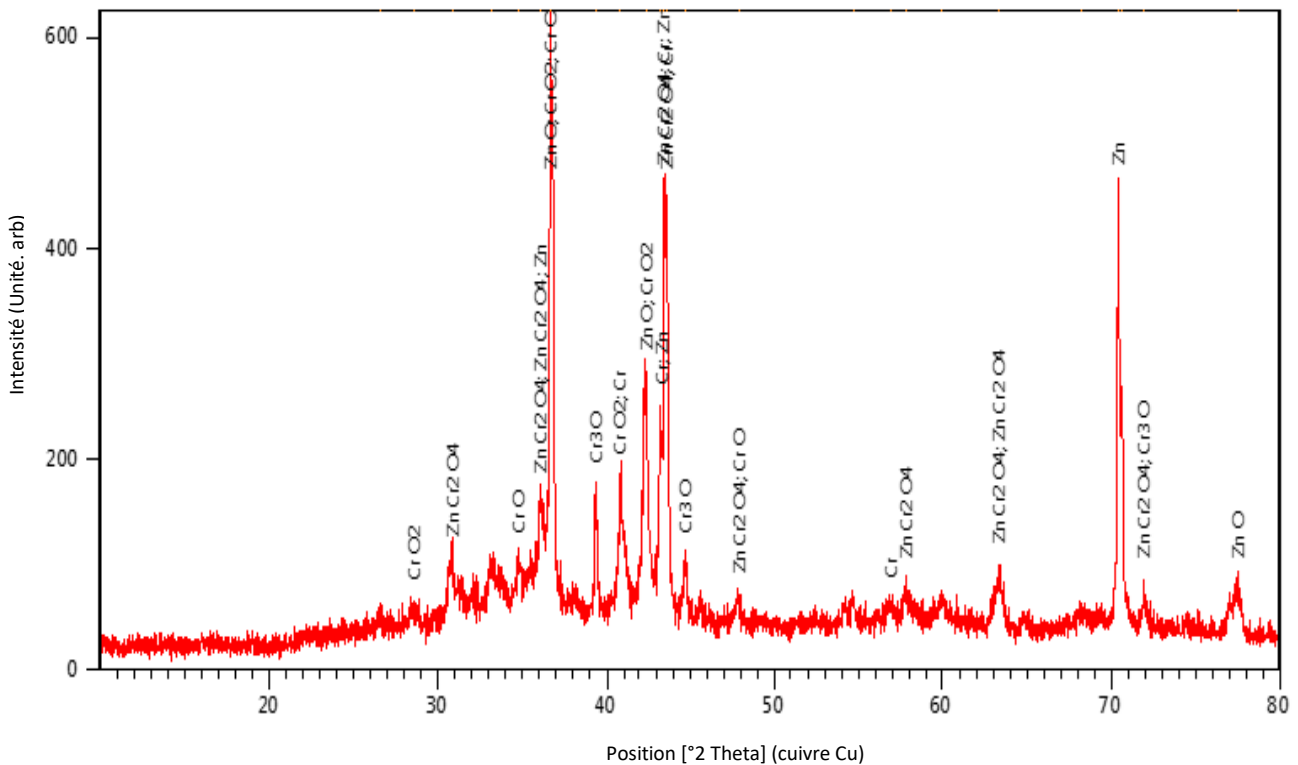


Figure 46: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Cr5%

Pour la cathode Zn90%Cr10% (Figure 47), l'identification des phases a révélé la présence des composés suivants : ZnCr₂O₄ (référence JCPDS 01-073-1962¹³⁶), ZnO (référence JCPDS 01-075-1533¹²⁸), Cr₂O₃ (référence JCPDS 00-004-0765¹⁴²), Cr₃O (référence JCPDS 01-072-0528¹³⁸), CrO (référence JCPDS 00-006-0139¹⁴³), Zn (référence JCPDS 00-001-1238¹²⁵) et Cr (référence JCPDS 00-019-0323¹⁴⁴).

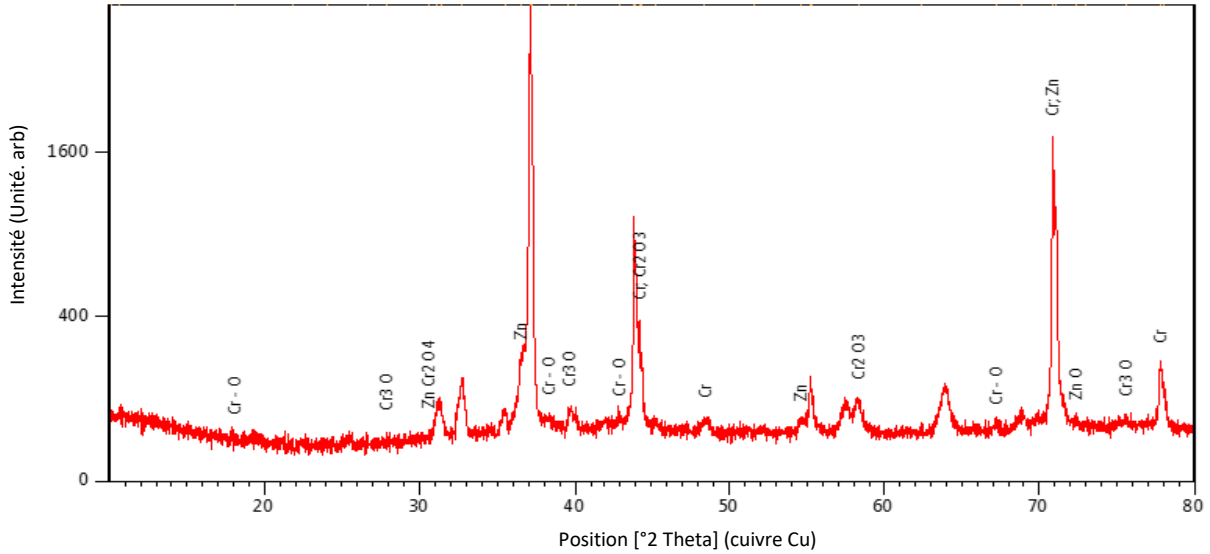


Figure 47 : Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn90%Cr10%

III.2.2.5 Cathode Zn et Mo

En suivant la même démarche d'identification des phases pour la cathode composée de Zn95%Mo5%, les résultats montrent bien que le traitement thermique de cette cathode, a permis d'obtenir les phases suivantes : ZnMoO₄ (référence JCPDS 00-016-0310¹⁴⁵), ZnO (référence JCPDS 00-001-1136¹²⁵) et MoO₂ (référence JCPDS 03-065-1273¹⁴⁶) (voir Figure 48).

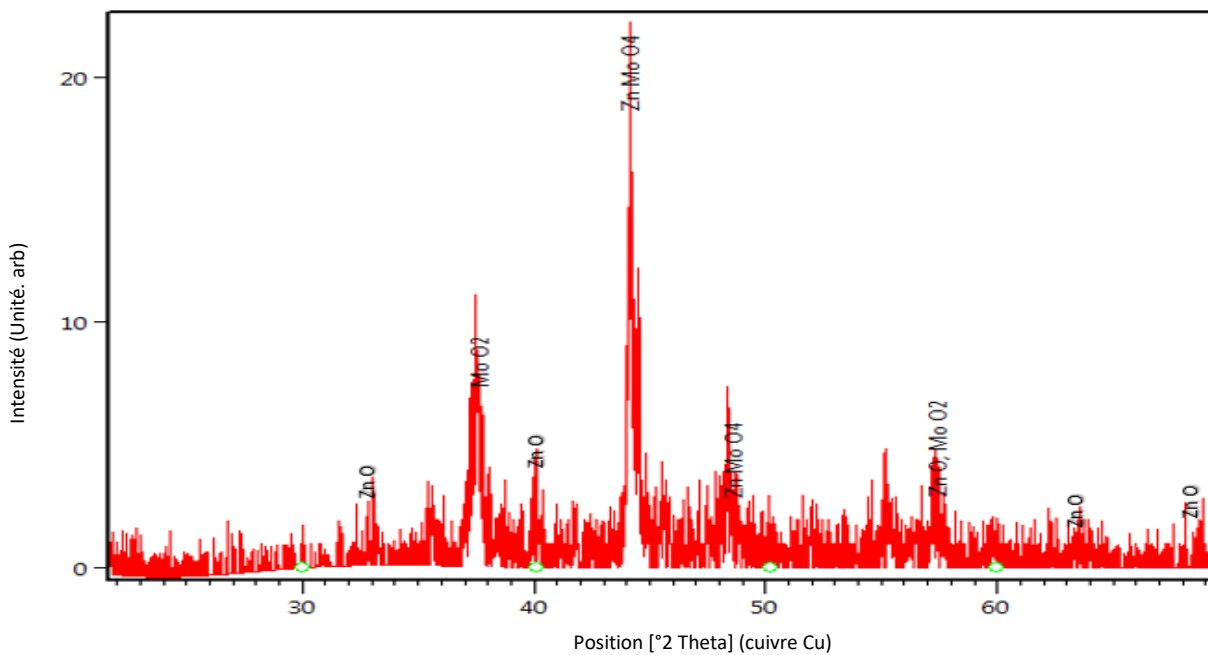


Figure 48: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Mo5%

III.2.2.6 Cathode Zn et Ti

Le spectre représenté par la Figure 49 correspond à la cathode composée de Zn95%Ti5%. Le frittage de cet alliage a permis la formation de l'oxyde de Zinc, l'oxyde de de Titane ainsi que l'oxyde de Zinc et Titane. Les pics observés correspondent aux : Zn_4TiO_6 (référence JCPDS 00-049-0687¹⁴⁷), Zn_2TiO_4 (référence JCPDS 01-086-0158¹⁴⁸), ZnO (référence JCPDS 01-075-0576¹²⁶), TiO_2 (référence JCPDS 01-075-1749¹⁴⁹) et Zn (référence JCPDS 00-001-1238¹²⁵).

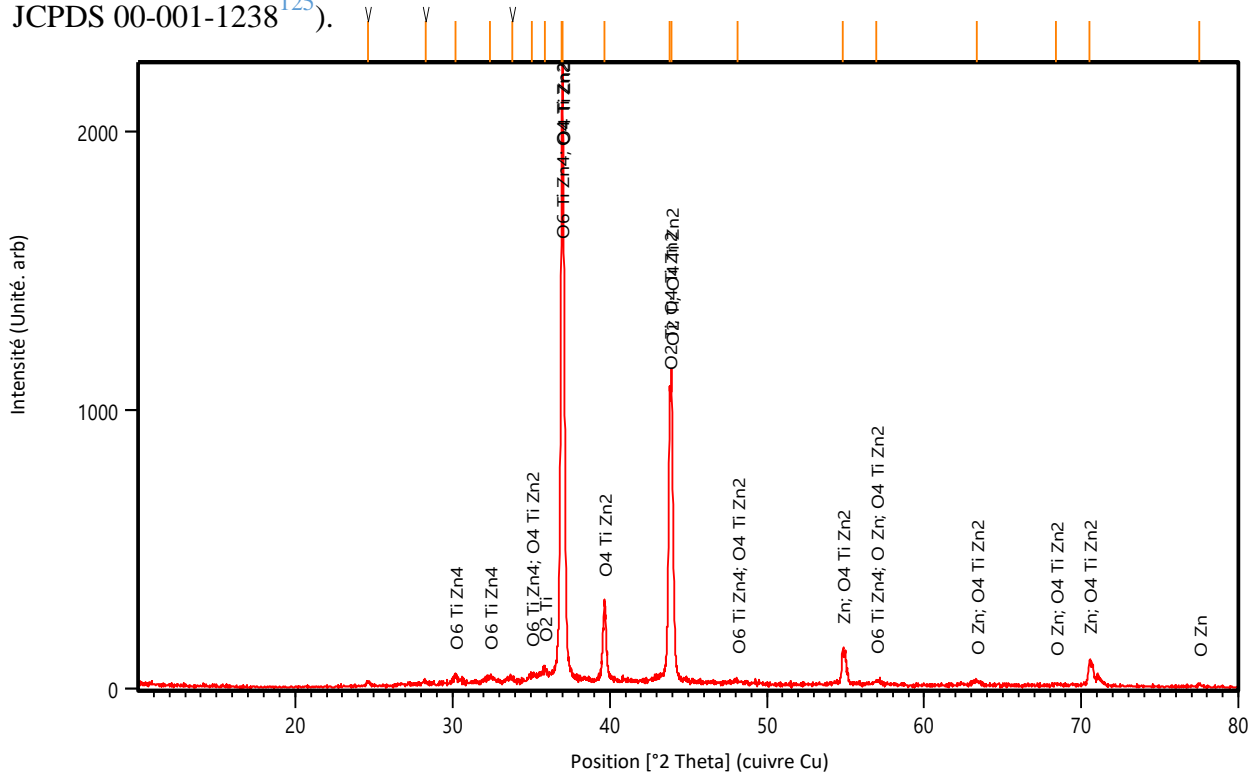


Figure 49: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Ti5%

III.2.2.7 Cathode Zn et Al

Le premier alliage composé de Zinc et Aluminium est traité thermiquement sous atmosphère ambiante. En suivant la même procédure d'identification des phases obtenues, le résultat a montré l'existence aussi de plusieurs composés dont l'oxyde de Zinc est l'élément commun. La Figure 50 montre le spectre de diffraction obtenu ($Zn_6Al_2O_9$ (référence JCPDS 00-051-0037¹⁵⁰), $ZnAl_2O_4$ (référence JCPDS 01-073-1961¹³⁶), ZnO_2 PDF (référence JCPDS 00-013-0311¹³⁰), Zn (référence JCPDS 00-001-1244¹⁰⁵) et Al_2O_3 (référence JCPDS 00-001-1243¹²⁵).

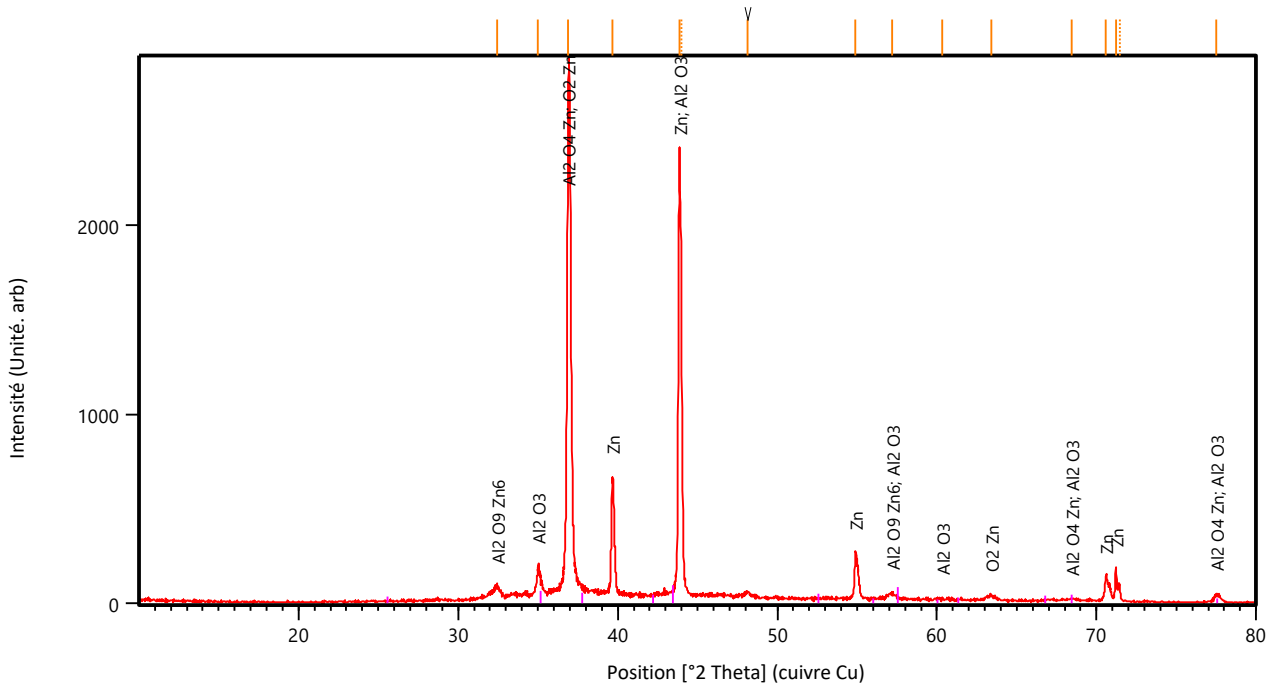


Figure 50: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Al5%

III.3 Mise au point du Four à Azote

En effet, le type d'atmosphère du traitement thermique du processus de frittage, joue un rôle primordial et influence la nature chimique des phases obtenues lors de la préparation des électrodes. Par conséquent, l'élaboration des alliages sous atmosphère contrôlée s'avère nécessaire. Pour y parvenir, une mise au point d'un four fonctionnant à azote (N_2) a été réalisée. La description alors de ce four ainsi que la caractérisation des alliages préparés sous N_2 seront bien détaillées dans cette dernière section du chapitre III.

III.3.1 Description du four adapté au traitement sous N_2

Dans le souci de contrôler l'atmosphère du traitement thermique que les électrodes subissent, nous avons mis au point un four permettant de circuler le gaz d'azote lors du processus du frittage à hautes températures. Ce travail est réalisé en parallèle de la conception du montage d'électrolyse d'eau ainsi que l'élaboration des électrodes.

Le même four décrit précédemment, est adapté pour le fonctionnement sous atmosphère inerte N_2 . Cette adaptation comporte l'ajout des bouchons adéquats et quelques accessoires de fixation.

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

La Figure 51 montre le schéma du four adapté au travail sous N_2 . A chaque extrémité du four est fixé un bouchon, à double enveloppe en acier inoxydable. La conception de ces bouchons permet tout d'abord une circulation d'eau de refroidissement via la première enveloppe, ensuite une circulation du gaz à l'intérieur du tube du four, via la deuxième enveloppe. Un système de régulation du débit du gaz est aussi apporté. La circulation de l'eau de refroidissement protège les bouchons et les accessoires de fixation contre l'élévation de la température.

Des équipements spécifiques permettent de monter une bouteille d'azote dans l'installation du four. Cette bouteille avec recharge de gaz, permet un simple réglage du débit et de la pression du gaz d'alimentation. Il est à signaler que, durant nos expériences, la circulation de gaz de N_2 est effectuée avant le démarrage du four pendant au moins 10 minutes. Cela a permis d'échapper tout l'oxygène présent et d'assurer une protection des alliages contre l'oxydation. La Figure 52 illustre une image réelle du four adapté ainsi que l'ensemble des éléments employés. Ces modifications apportées au four a permis dans une certaine mesure, de maîtriser la nature de l'atmosphère des différents types des traitements thermiques réalisés au laboratoire Physico-Chimie des Procédés et des Matériaux. De plus, il faut signaler qu'il est encore utilisé pour des nouveaux travaux de recherches, cela démontre l'utilité de ces modifications.

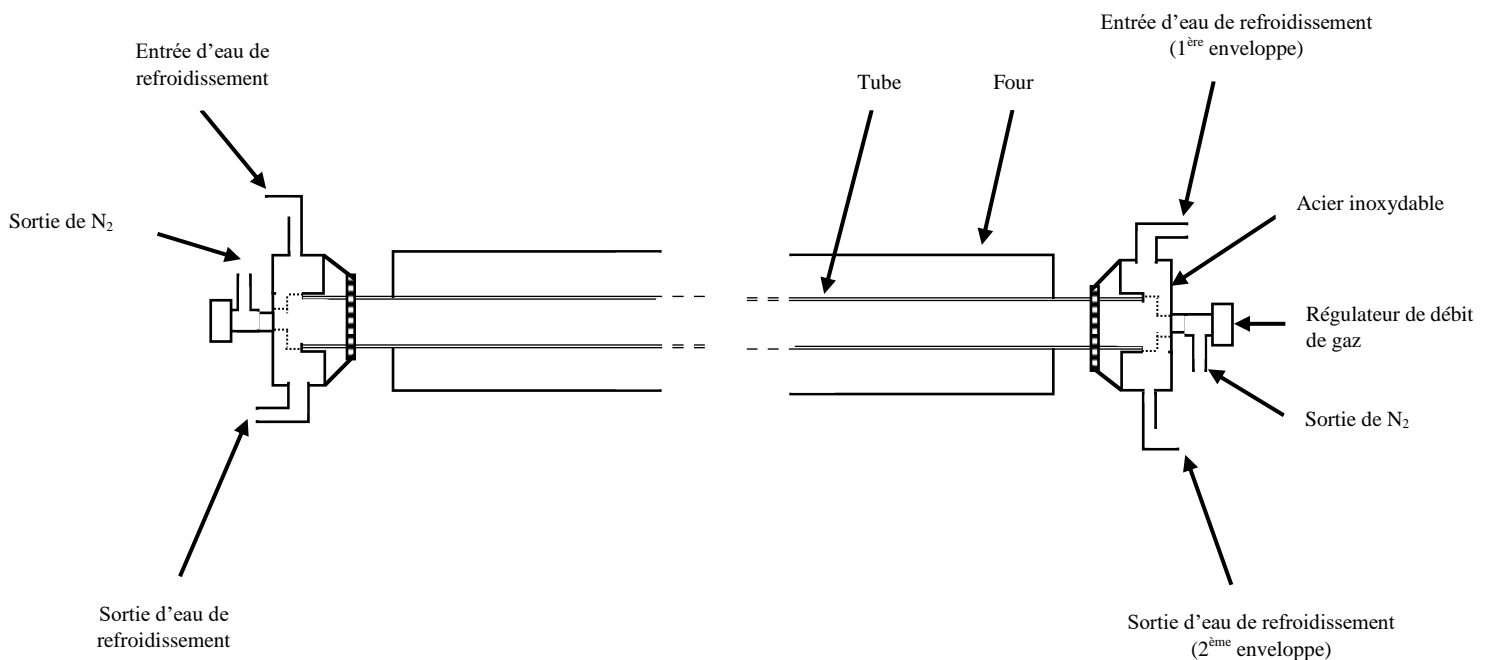


Figure 51: Schéma principe du four adapté au fonctionnement sous atmosphère contrôlée



Figure 52: Four et éléments employés pour le fonctionnement sous N_2

Nous tenons à remercier le professeur HANNACHE de la Faculté des Sciences Ben M'sik Casablanca, qui a contribué à l'idée de conception de ce dispositif expérimental.

III.3.2 Caractérisation par XRD des alliages traités sous N_2

Afin de comparer l'influence de l'atmosphère du traitement thermique, sur la nature des phases présentes dans les électrodes préparées, et empêcher la formation des oxydes, deux types d'alliages ont été préparés : alliage Zinc-Cuivre et alliage Zinc-Aluminium. Le traitement thermique de ces alliages sous N_2 a permis de préparer des solutions solides composées de ces deux éléments. L'ensemble des cathodes préparées ont subi la même procédure d'élaboration déjà décrite. Le traitement thermique est aussi réalisé dans les mêmes conditions opératoires à l'exception de l'atmosphère qui était contrôlée et composée de N_2 . Le

profil Température-Temps caractéristique de ce cycle thermique est présenté dans la Figure 53.

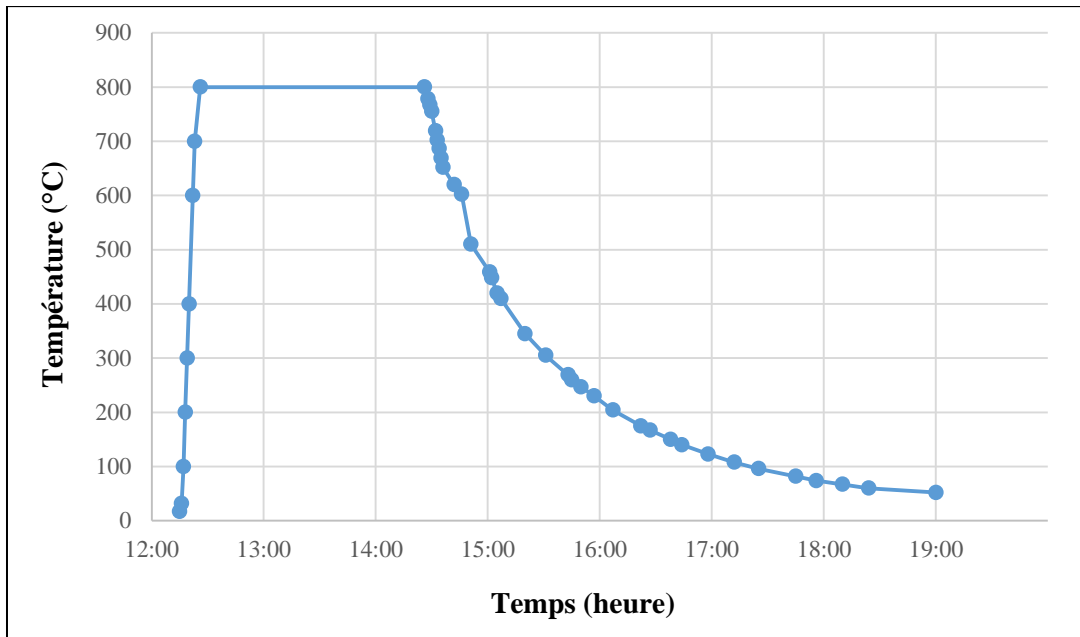


Figure 53: Profil Température-Temps du cycle thermique (atmosphère N_2)

III.3.2.1 Cathodes Zn et Cu

Les alliages de *Zinc* et *Cuivre* possèdent des propriétés spécifiques pour un prix moindre (moins de *Cuivre*). Aussi, les alliages dont le *Zinc* est l'élément majeur, ont permis d'obtenir des cathodes solides et très actives pour la production d'hydrogène. Par conséquent, le choix s'est porté sur l'élaboration des alliages à base de ces deux matériaux pour étudier l'influence de l'atmosphère du traitement thermique sur les transformations en phase solide.

Dans le but de préparer des alliages à base de *Zinc* et *Cuivre*, nous nous sommes référés au diagramme de phase binaire du système *Cuivre-Zinc* (voir Figure 54). Ce diagramme donne des informations sur l'intervalle de fusion de chaque proportion de l'alliage réalisé et permet de connaître la phase dans laquelle se trouve l'alliage pour une température et une composition donnée. Le diagramme de phase de *Cuivre-Zinc* (Figure 56) présente trois solutions solides : α , β et γ . La phase β peut se transformer en une phase β' ordonnée, dure et fragile¹⁵¹. Le Tableau 7 résume les compositions des trois alliages préparés à base de *Zinc* et *Cuivre*.

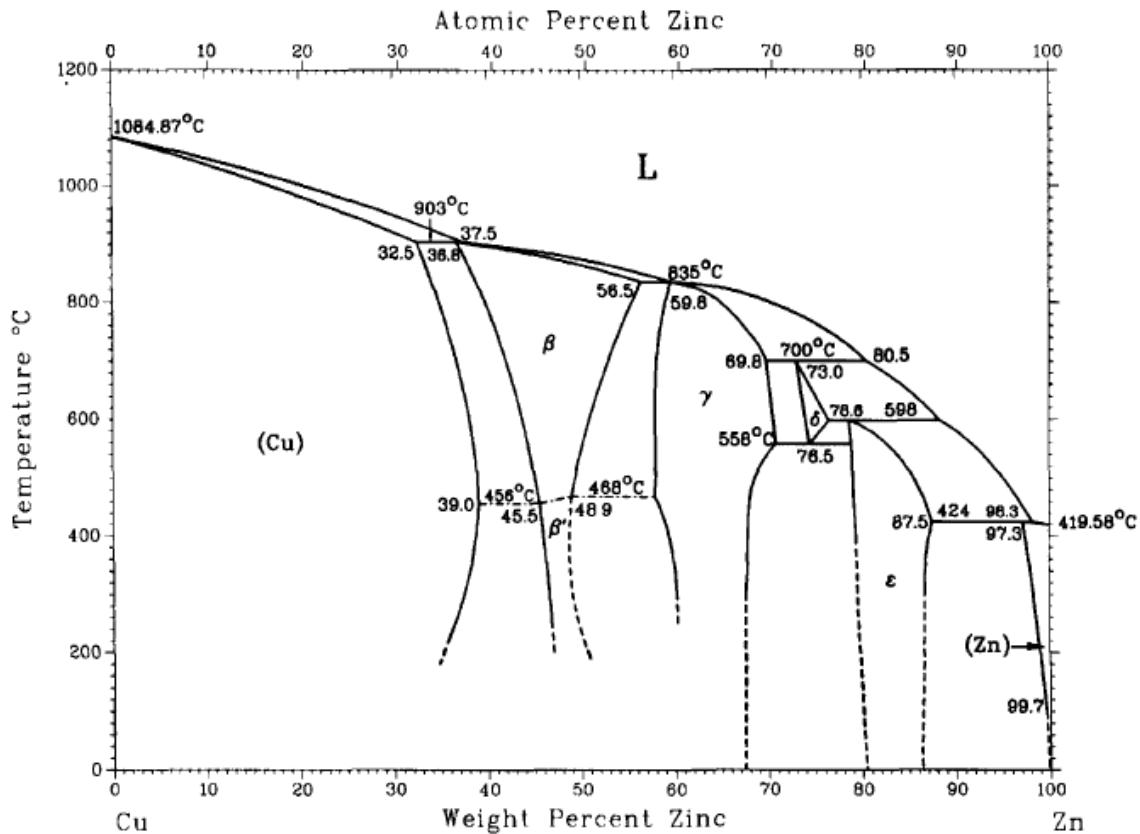


Figure 54: Diagramme de phase du système Cu-Zn¹⁵¹

Tableau 7: Conditions expérimentales de préparation des cathodes à base de Zn-Cu traitées sous N₂

N°	Alliage (% massique)	Masses à peser (cathode 3g)	Masse cathode après 10MPa/1min	Masse cathode après 800°C/2h/N ₂
1	Zn48%Cu52%	Zn=1,44g	1,9598 g	1,8253g
		Cu=1,56g		
2	Zn64%Cu36%	Zn=1,92g	1,7998g	0,6994g
		Cu=1,08g		
3	Zn84%Cu16%	Zn=2,52g	1,4648g	0,3562g
		Cu=0,48g		

Il est à signaler que lors de l'élaboration, il y avait plusieurs problèmes liés à ce type d'alliage. Les électrodes ainsi produites étaient très fragiles et avaient facilement tendance à se briser. Ceci n'a pas permis d'essayer ce type de cathode pour produire l'hydrogène.

La détermination des phases produites lors de ce traitement thermique est réalisée par XRD. Cette caractérisation a donné une idée sur la nature des phases solides présentes sur chaque alliage.

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

Pour le cas de l'alliage Zn48%Cu52% (Figure 55), les phases suivantes sont détectées : Cu_5Zn_8 (référence JCPDS 03-065-6566¹⁵²) et $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ (référence JCPDS 03-065-9062¹⁵³).

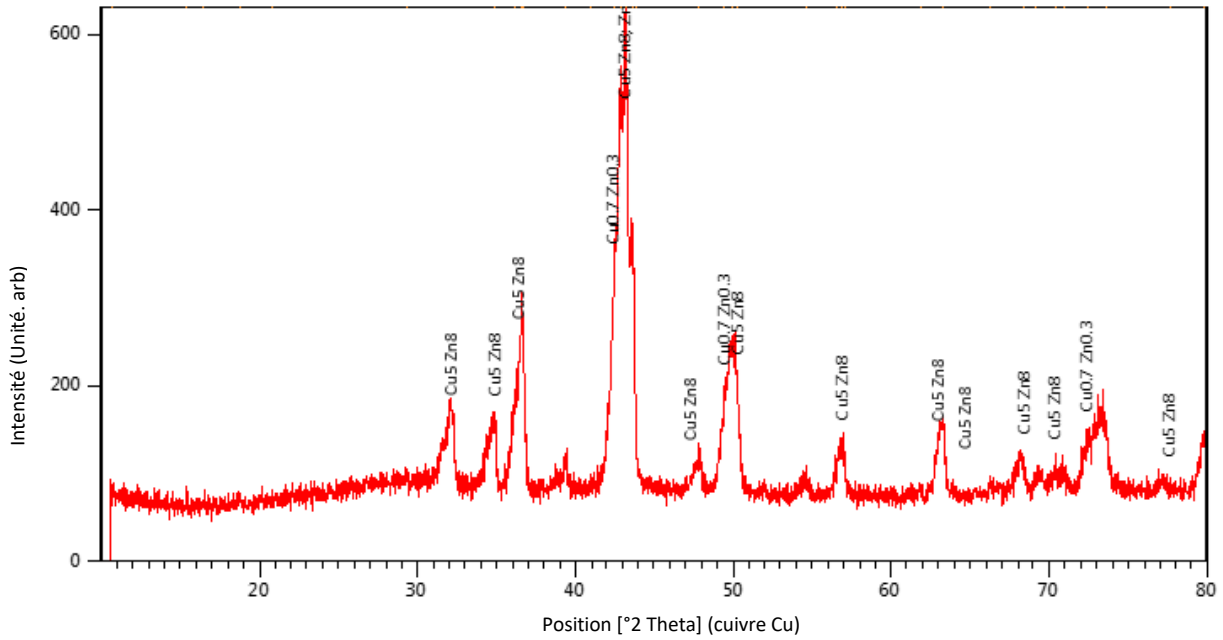


Figure 55: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn48%Cu52%

L'analyse par XRD du deuxième alliage Zn64%Cu36% (Figure 56), a révélé la présence de quatre solutions solides : Cu_5Zn_8 (référence JCPDS 01-071-0397¹⁵⁴), Cu_5Zn_8 (référence JCPDS 03-065-3157¹²⁴), $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_2$ (référence JCPDS 03-065-1873¹⁵⁵), CuZn (référence JCPDS 00-002-123¹⁵⁶) et Zn (référence JCPDS 01-087-0713¹¹⁰).

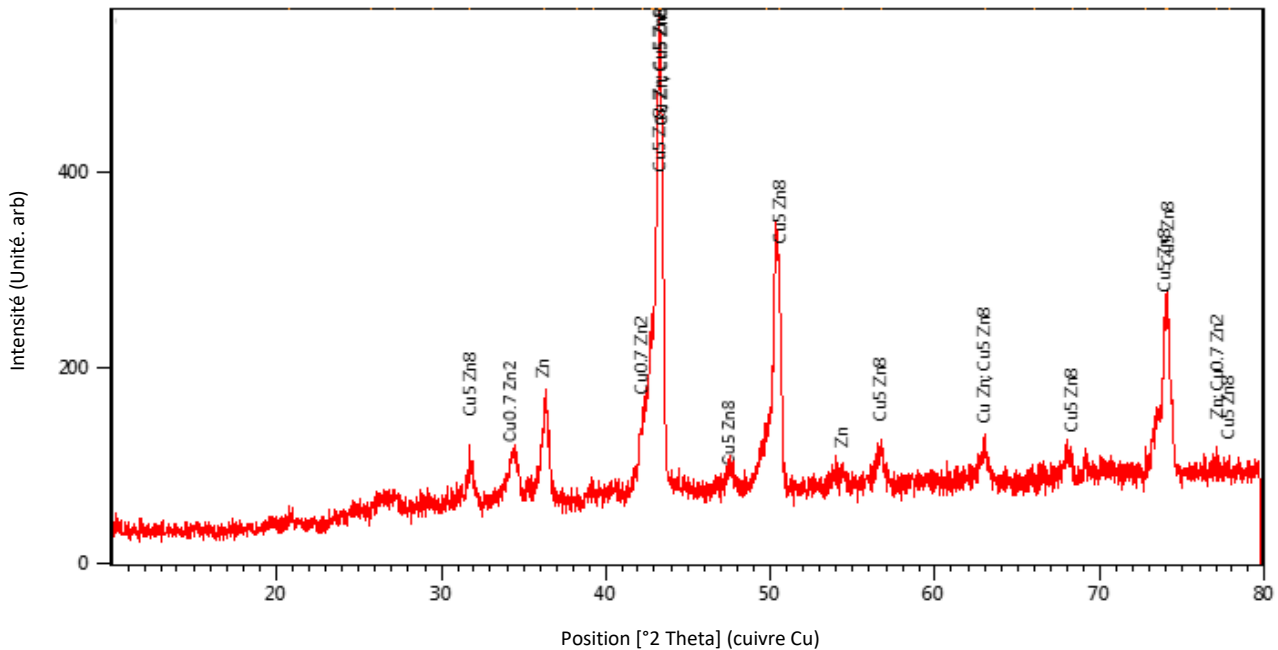


Figure 56: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn64%Cu36%

Et pour le dernier alliage composé de Zn84%Cu16% (Figure 57), le résultat montre la formation d'une seule solution solide Cu_5Zn_8 avec deux variétés : Cu_5Zn_8 (référence JCPDS 03-065-3157¹²⁴),) et Cu_5Zn_8 (référence JCPDS 01-071-0397¹⁵⁴). Le traitement thermique des alliages de *Zinc-Cuivre* sous atmosphère N_2 , a permis de former des cathodes composées des solutions solides de ces deux matériaux. Ce traitement a empêché alors la formation des oxydes. Cependant, l'essai pour produire l'hydrogène de ces cathodes élaborées n'a pas été

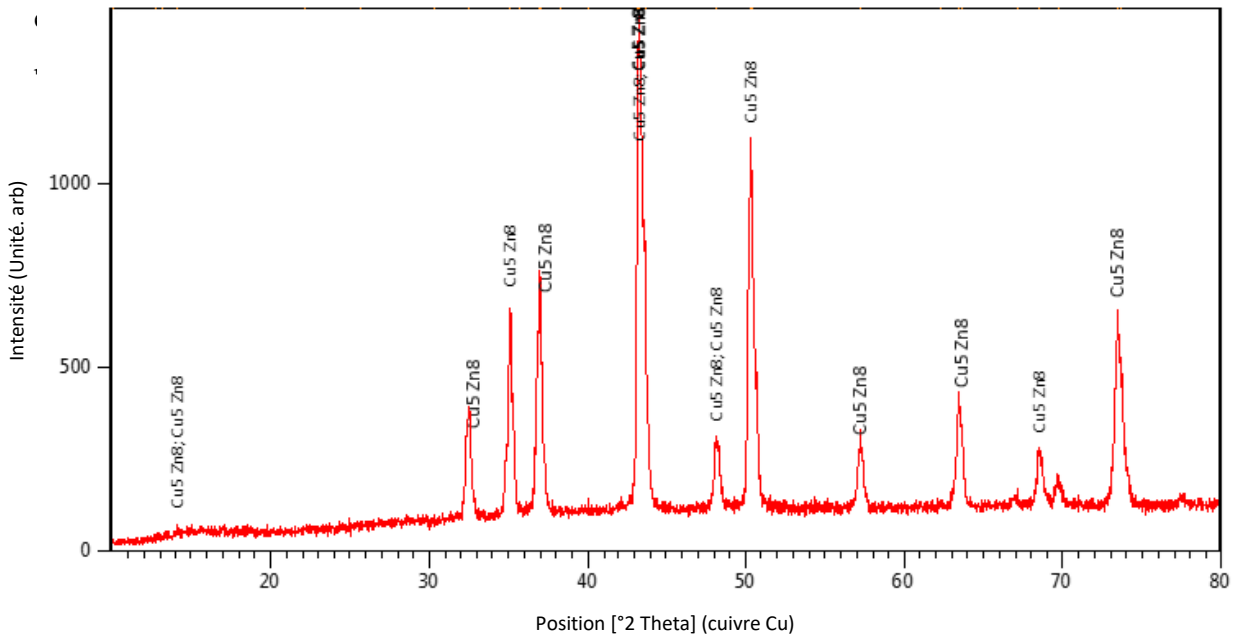


Figure 57: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn84%Cu16%

III.3.2.2 Cathode Zn et Al

Le deuxième type d'alliage traité sous N_2 est l'alliage *Zinc-Aluminium*. En effet, comme nous allons voir dans les chapitres suivants de ce rapport, la cathode à base de *Zinc-Aluminium* traitée sous atmosphère ambiante, a été très active vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène par rapport aux autres cathodes préparées. Par conséquent, nous avons procédé à l'étude de l'influence du traitement thermique sur la nature des phases formées responsable de l'activité de ce type d'alliage. La même composition, déjà choisie pour le cas de l'alliage *Zinc-Aluminium* traité sous atmosphère ambiante, a été utilisée. Le Tableau 8 donne les masses reportées pour cette cathode.

Tableau 8: Conditions expérimentales de préparation de la cathode Zn95%Al5% traitée sous N_2

Alliage (% massique)	Masses à peser (cathode 3g)	Masse cathode après 10MPa/1min	Masse cathode après 800°C/2h/ N_2
Zn95%Al5%	Zn=2,58g	1,1583 g	1,0053g
	Al=0,15g		

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

L'analyse aux rayons X de cet alliage traité sous N_2 est présentée dans la Figure 58, elle a révélé la formation de la solution solide $Al_{0.403}Zn_{0.597}$ (référence JCPDS 00-052-0856¹⁵⁷) ainsi que des parties du métal de base Zinc avec deux variétés : Zn (référence JCPDS 00-001-1244¹⁰⁵) et Zn (référence JCPDS 01-087-0713¹¹⁰) et de l'élément d'addition Al (référence JCPDS 01-085-1327¹¹⁰). Cette cathode n'a pas présenté des résultats satisfaisants lors de la production d'hydrogène par électrolyse d'eau.

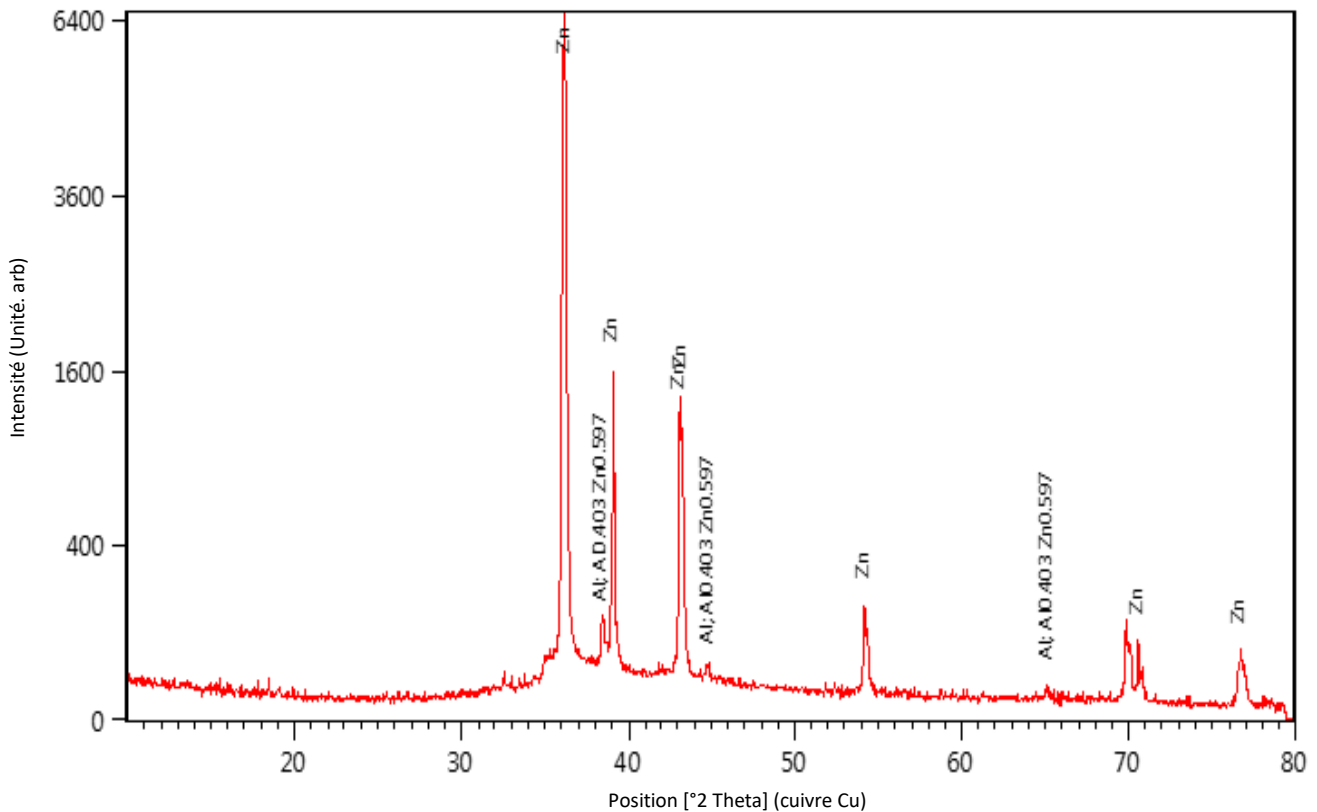


Figure 58: Diffractogramme de rayons X de la cathode Zn95%Al5% traitée sous N_2

III.4 Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, une description détaillée de la procédure d'élaboration des cathodes a été présentée. Il s'agit de la méthode de frittage, un processus qui consiste tout d'abord à réaliser le pressage de poudre ; les métaux à étudier sont mélangés en proportions bien déterminées et pressés sous une pression de 10MPa et ce, durant 1 minute à pression atmosphérique.

Chapitre III : Elaboration des électrodes et mise au point du Four à Azote

Le moule utilisé pour réaliser ce pressage est fabriqué en acier. En effet, les cathodes préparées doivent avoir une forme rectangulaire bien définie, par conséquent, un moule typique constituant de trois pièces a été fabriqué. Ces pièces permettent d'avoir l'insertion de l'échantillon par pressage à l'intérieur du moule et aussi d'avoir une facilité du démoulage de l'électrode.

Après la compression, les cathodes subissent un traitement thermique sous une température fixe et pendant une durée bien déterminée. Deux types de traitement thermiques ont été testés : sous atmosphère ambiante et sous atmosphère d'azote. Le choix et la fixation des conditions opératoires du traitement thermique ont été réalisés en testant la variation de quatre paramètres : la nature des éléments métalliques, la composition des alliages, la température et la durée du traitement à réaliser.

L'ensemble des cathodes préparées sont à base des métaux de transition, type binaire. L'élément majeur employé est le *Zn* et les éléments additifs sont : *Cr, Fe, Cu, Co, Al, Mo et Ti*. Ce type d'alliage a permis de préparer des cathodes solides, faciles à manipuler et à essayer pour la production d'hydrogène.

Aussi dans ce chapitre, une présentation de la mise au point du four adapté au travail sous atmosphère contrôlée, a été exposée. Ce montage développé a permis dans une certaine mesure, de maîtriser la nature de l'atmosphère des différents types des traitements thermiques des alliages à préparer.

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

Ce quatrième chapitre a pour objectif de présenter les premières études réalisées sur la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline, il s'agit des études préliminaires permettant de donner une vision claire des différents paramètres intervenant dans le processus d'électrolyse ainsi de sélectionner les meilleurs alliages constituant la cathode.

IV.1 Objectifs fixés

Les études exposées dans ce présent chapitre, visent dans un premier temps, à déterminer les différents paramètres affectant le processus de production d'hydrogène. Et dans un deuxième temps, à sélectionner des électrodes actives pour l'électrolyse de l'eau, plus précisément, des nouveaux alliages à base des métaux de transition, peu coûteux, disponibles, faciles à fabriquer et très actifs pour la production d'hydrogène.

Pour cela, ce travail comporte deux axes, le premier porte sur l'étude de l'influence des différents paramètres sur la quantité d'hydrogène produit et le deuxième axe s'intéresse à sélectionner les meilleurs alliages pour la cathode. C'est une étude préliminaire réalisée au début des travaux de thèse, et qui a permis de donner une vision réelle des différents paramètres intervenant dans le processus d'électrolyse d'eau.

IV.2 Principaux facteurs influençant la production d'H₂

Après avoir réussi à préparer des électrodes solides, traitées sous atmosphère ambiante, l'étude des effets de quelques facteurs pouvant influencer la quantité d'hydrogène produit, a été réalisée. En effet, plusieurs études expérimentales rapportées dans la littérature^{65,158-161}, ont montré que, la production d'hydrogène par électrolyse d'eau peut être affectée par :

- ✓ La distance entre les électrodes ;
- ✓ Le type et la concentration d'électrolyte utilisé ;
- ✓ La nature des électrodes utilisées ;
- ✓ La température de la cellule de travail.

Dans cette présente étude, le choix s'est porté sur l'analyse de l'effet de l'ampérage et le voltage d'entrée, la concentration et le type de l'électrolyte employé, la température ainsi que la composition chimique des cathodes préparées.

Il est à noter que, tout au long des expériences, les dimensions des électrodes immergées dans la solution alcaline sont fixées à : longueur=2,5 cm ; largeur=1cm ; profondeur = 0,2 cm.

IV.2.1 Influence de l'ampérage

L'étude de l'influence de l'ampérage d'entrée sur la production d'hydrogène est réalisée en utilisant quatre cathodes, traitée thermiquement sous atmosphère ambiante, type : Zn95% Me5% (% massique), où Me représentent *Co*, *Cr*, *Cu* et *Fe*. L'ensemble des expériences sont effectuées à 25°C sous une tension d'entrée et une concentration de NaOH fixées respectivement à 5Volts et 20g/l. Ainsi, le volume de l'hydrogène produit est quantifié par le déplacement de l'électrolyte.

IV.2.1.1 Etude de la cathode Zn95%Fe5%

L'étude dans ce paragraphe permet d'analyser l'influence du courant sur la production d'hydrogène dans le cas de la cathode composée de Zn95%Fe5% et traitée sous atmosphère ambiante. Le Tableau 9 présente alors les durées nécessaires pour produire un certain volume d'hydrogène, à différentes valeurs de courant appliqué. Ces résultats expérimentaux sont aussi présentés sous forme graphique dans la Figure 59.

Tableau 9: Temps pour produire un volume d'H₂ à différents ampérages pour Zn95%Fe5% (5Volt & 20g/l NaOH)

Volume d'H ₂ (en ml)	Temps (en s) & Ampérage d'entrée (en Amps)						
	0,2 Amps	0,25 Amps	0,3 Amps	0,35 Amps	0,4 Amps	0,45 Amps	0,5 Amps
1	85	75	60	51,64	44,58	38,95	35,52
2	152	125,94	106,22	79,76	76,73	67,58	60,14
3	214	175,18	140,98	113,22	112,13	97,18	84,13
4	283	227,68	184,61	148,39	140,57	123,5	112,67
5	348	279,17	226,85	184,96	170,38	150,68	135,03
6	413	330,5	267,56	220,77	204,46	182,69	162,4

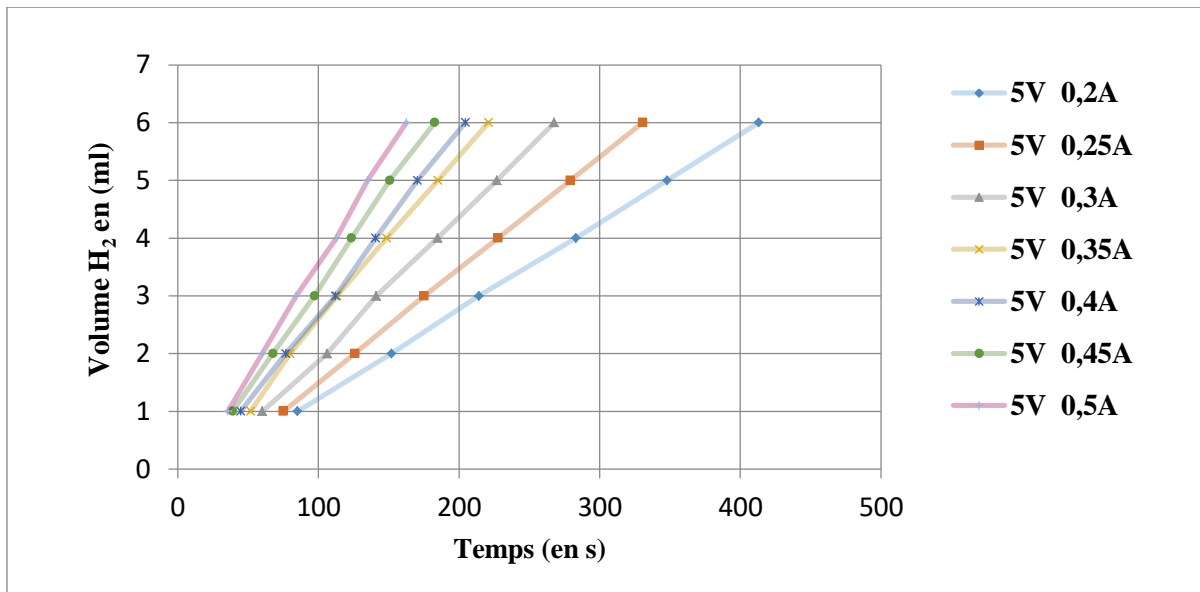


Figure 59: Volume d'H₂ produit en fonction du temps à différents ampérages pour Zn95%Fe5% (5Volts & 20g/l NaOH)

Comme il a été signalé auparavant, la dissociation de la molécule d'eau n'a été observée qu'après l'application d'une tension au-dessous de 2,5 Volts. En effet, dans le cas de la

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

conception réalisée, 2,5 Volts était la tension minimale à appliquer pour que le courant traverse la cellule d'électrolyse.

Comme le montre le graphique en Figure 59, la quantité d'hydrogène produite en un minimum de temps augmente continuellement avec la croissance du courant appliqué. Par exemple, après 3 min (180 s) de temps de réaction, la production de gaz à 0,5 Amps et 5 Volts était plus que 6 ml, mais pour produire le même volume à 0,2 Amps et 5 Volts, il fallait attendre plus que 6 min (413 s).

Ceci peut s'expliquer principalement par le taux des charges électriques conduites par la solution, car plus le courant appliqué est élevé (en Amps), plus le nombre d'électrons transférés par unité de temps, est grand. Par conséquent, la réaction de production d'hydrogène à la surface de la cathode va s'accélérer (voir demi-réaction déjà décrite par Eq.6) :



Une remarque similaire a été rapportée par les auteurs *Guy Bertrand Noumi & al*¹⁶², qui ont utilisé comme cathode des tubes en graphite, pour étudier l'effet de la densité de courant sur la production d'hydrogène par électrolyse à 80°C et 24% NaOH.

IV.2.1.2 Etude comparative de quatre cathodes

Dans le but d'identifier l'électrode produisant plus d'hydrogène à différents ampérages, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions que l'alliage Zn95% Fe5%.

Tout comme la cathode Zn95%Fe5%, la quantité d'hydrogène produite augmente avec l'augmentation du courant d'entrée quelle que soit la nature de l'élément d'addition : Zn95%Co5% ; Zn95%Cu5% et Zn95%Cr5%. Ainsi, l'influence de l'ampérage reste le même : plus le courant d'entrée est élevé, plus le volume du gaz produit est important, quel que soit le matériau utilisé comme cathode.

Alors, afin de comparer la productivité de ces cathodes dans les mêmes conditions de réaction (20g/l NaOH à 5 Volts), la mesure du temps nécessaire pour produire 6 ml d'hydrogène a été réalisée pour chaque cathode. Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Temps pour produire 6 ml d'H₂ à différents ampérages pour différentes cathodes testées à 5Volt et 20g/l NaOH

Cathode (% massique)	Temps (en s) & Ampérage d'entrée (en Amps)						
	0,2 Amps	0,25 Amps	0,3 Amps	0,35 Amps	0,4 Amps	0,45 Amps	0,5 Amps
Zn95%Fe5%	413	330,5	267,56	220,77	204,46	182,69	162,4
Zn95%Co5%	333,1	260,02	211,61	165,26	151,13	132,9	121,23
Zn95%Cu5%	327,4	252,76	214,86	166,91	151,09	136,32	118,18
Zn95%Cr5%	261,15	197,65	168,69	138,28	123,94	105,72	110,45

Il ressort du Tableau 10 que la productivité de divers alliages suit la tendance Zn95% Cr5% > Zn95% Cu5% > Zn95% Co5% > Zn95% Fe5%. D'après ces résultats, la cathode préparée à partir de Zn95%Cr5% produit 6 ml de gaz à des durées minimales tout le long de l'intervalle de d'ampérage appliqué.

IV.2.1.3 Calcul des rendements

Le rendement de production d'hydrogène au cours du processus d'électrolyse d'eau est calculé selon l'Eq. 19⁶⁵ (voir paragraphe I.3.2.2 du chapitre I) :

$$\eta(\%) = \frac{V_{H_2r}}{V_{H_2i}} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

V_{H_2r} : Volume du gaz réel mesuré pratiquement lors des essais expérimentaux ;

V_{H_2i} : Volume du gaz idéal (théorique) qu'il faut obtenir dans des conditions expérimentales bien définies.

En effet, pour simplifier les calculs, l'hydrogène a été supposé comme un gaz parfait et que le volume obtenu par le déplacement de la solution électrolytique, est égal au volume réel d'hydrogène produit.

Il faut souligner que le volume de gaz produit contient une pression de vapeur d'eau présente au-dessus de la solution. Par conséquent, une quantité d'hydrogène produit peut être dissoute dans la solution électrolytique.

Les calculs de rendement de la cellule, selon la cathode utilisée, sont rassemblés dans le Tableau 11. Les résultats montrent que l'alliage Zn95%Cr5% présente un rendement maximal par rapport aux autres alliages, peu importe l'ampérage appliqué. À 0,45 Amps et 5 Volts, un rendement de 99,13% a été atteint pour produire 6 ml de gaz en utilisant cet alliage.

Tableau 11: Rendements calculés à 5Volts et 20g/l NaOH pour différentes cathodes (Zn95%Fe5% ; Zn95%Co5% ; Zn95%Cu5% et Zn95%Cr5%)

Ampérage d'entrée (en Amps)	η(%) calculés pour produire 6ml d'H₂			
	Cathode (% massique)			
	Zn95%Fe5%	Zn95%Co5%	Zn95%Cu5%	Zn95%Cr5%
0,20	54,01	70,08	71,54	90,29
0,25	56,70	71,82	74,13	95,44
0,30	58,36	71,17	72,67	93,18
0,35	60,62	80,72	80,19	97,44
0,40	57,28	77,23	77,51	92,80
0,45	56,98	78,07	76,36	99,13
0,50	56,56	77,03	79,28	85,39

IV.2.2 Influence du voltage

L'influence de la tension appliquée sur la production d'hydrogène est également étudiée en utilisant comme cathodes quatre alliages binaires type : Zn90% Me10% (% massique), où Me représentent *Co, Cr, Cu et Fe*. Ces alliages sont aussi traités thermiquement sous atmosphère ambiante.

Le travail mené dans cette présente section consiste dans un premier temps, à étudier un seul alliage cathodique pour avoir une idée sur l'effet du voltage appliqué, ensuite dans un deuxième temps à faire une étude comparative des quatre alliages en question, pour identifier la cathode apte à produire rapidement de grandes quantités d'hydrogène. L'étape finale de ce travail comprend le calcul de rendement de la cellule d'électrolyse pour toutes cathodes testées. Les essais réalisés sont effectués à 25°C sous un courant fixe de 0,35 Amps en utilisant une solution de NaOH à 20 g/l.

IV.2.2.1 Etude de la cathode Zn90%Cr10%

Tout comme pour le cas du courant, l'étude dans ce paragraphe permet d'identifier l'effet du voltage sur la quantité d'hydrogène produit en utilisant la cathode Zn90%Cr10%. À cet effet, les durées nécessaires pour produire un volume précis d'hydrogène à différentes tensions sont rassemblées dans le Tableau 12. Ces résultats sont également présentés dans la Figure 60.

La Figure 60 montre que la tension appliquée aux bornes des électrodes a un impact important sur la production d'hydrogène. À un courant constant, lorsque la tension augmente, la quantité de gaz augmente également. Par exemple, à 0,35 Amps, la durée de production de

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

4 ml d'H₂ à 3Volts était d'environ 12 minutes (692s), alors qu'il fallait juste moins de 3 minutes pour produire le même volume à 6 Volts. Ce résultat est en bon accord avec les travaux d'A.Balabel & al¹⁶³, qui ont étudié l'effet de la tension d'entrée sur la production d'H₂ en utilisant des cathodes composées en acier inoxydable 316LHS.

En effet, l'augmentation de la tension appliquée (différence de potentiel) favorise une migration rapide des ions provenant de la dissociation de NaOH dans l'eau. Cette migration d'ions accélère ainsi les réactions d'oxydation-réduction, où l'eau serait réduite en hydrogène à la cathode et les ions OH⁻ seraient oxydés en oxygène à l'anode.

Tableau 12: Temps pour produire un volume d'H₂ à différents voltages pour Zn90%Cr10% (0,35Amps & 20g/l NaOH)

Volume d'H ₂ (en ml)	Temps (en s) & Voltage d'entrée (en Volts)			
	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts
1	246	48,74	34,03	32,05
2	382	86,09	57,82	53,2
3	536	125,41	82,49	76,17
4	692	162,31	106,86	96,92
5	842	198,7	130,8	118,71
6	971	235,67	154,64	142,25

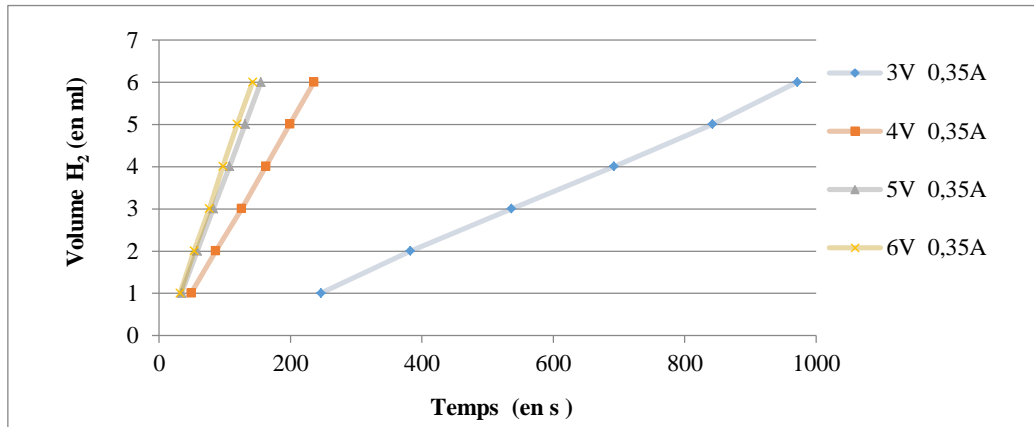


Figure 60: Volume d'H₂ produit en fonction du temps à différents voltages pour Zn90%Cr10% (0,35Amps & 20g/l NaOH)

IV.2.2.2 Etude comparative de quatre cathodes

L'étude présentée dans ce paragraphe concerne la comparaison de la productivité des alliages cathodiques : Zn90%Fe10% ; Zn90%Co10% ; Zn90%Cu10% et Zn90%Cr10%. À cette fin, l'ensemble des essais ont été effectués sous les mêmes conditions expérimentales : 20g/l NaOH et 0,35Amps. Les résultats obtenus confirment que le volume d'hydrogène

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

produit augmente avec l'élévation de la tension appliquée quel que soit l'alliage composant la cathode. Ainsi, le Tableau 13 reporte les durées nécessaires pour produire 6 ml d'H₂ à 0,35Amps pour chaque cathode testée. Tout comme le cas de l'ampérage, la cathode préparée de *Zinc* et *Chrome* était le meilleur candidat produisant le gaz d'hydrogène en un minimum de temps sur l'intervalle de tension étudiée dans ces expériences.

Tableau 13: Temps pour produire 6 ml d'H₂ à différents voltages pour différents cathodes testées à 0,35 Amps et 20g/l NaOH

Cathode (% massique)	Temps (en s) & Voltage d'entrée (en Volts)			
	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts
Zn90%Fe10%	1240	639	535	360,39
Zn90%Co10%	972	303,08	247,23	213,47
Zn90%Cu10%	1644	209,54	174,01	153,33
Zn90%Cr10%	971	235,67	154,64	142,25

IV.2.2.3 Calcul des rendements

En suivant les mêmes étapes déjà présentées pour le calcul de rendement de production de la cellule d'électrolyse, le Tableau 14 résume les données obtenues pour les quatre alliages cathodiques testés dans cette présente section.

Il a été observé que le rendement de production de la cellule d'électrolyse en présence de la cathode Zn90%Cr10% était supérieur à ceux révélés en utilisant les autres alliages. Ainsi, à 0,35 Amps et 6 Volts, un rendement maximal de 97,66% a été obtenu en utilisant cette cathode Zn90%Cr10% (voir Tableau 14). Cela prouve que les cathodes à base de *Zinc* et *Chrome* sont plus actives vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène peu importe la tension ou l'ampérage appliqués.

Tableau 14: Rendements calculés à 0,35Amps et 20g/l NaOH pour les cathodes (Zn90%Fe10% ;Zn90%Co10% ;Zn90%Cu10% et Zn90%Cr10%)

Voltage d'entrée	η(%) calculés pour produire 6ml d'H ₂			
	Cathode (% massique)			
	Zn90%Fe10%	Zn90%Co10%	Zn90%Cu10%	Zn90%Cr10%
3Volts	38,16	45,47	59,15	62,59
4Volts	25,98	59,42	85,94	93,78
5Volts	32,76	56,19	79,83	89,83
6Volts	50,50	65,08	90,60	97,66

IV.2.3 Influence de la concentration de l'électrolyte

La production d'hydrogène par électrolyse d'eau dépend également de la concentration d'électrolyte utilisé. Ainsi pour avoir une idée sur l'influence de ce paramètre sur le volume d'H₂ produit, quatre alliages binaires, traités sous atmosphère ambiante, ont été testés et utilisés comme cathodes : Zn95%Fe5%, Zn95%Co5%, Zn95%Cu5% et Zn95%Cr5%.

Durant l'ensemble des essais effectués, la tension et l'ampérage d'entrée ont été fixés respectivement à 4 Volts et 0,25 Amps. L'intervalle de la concentration de NaOH étudié est compris entre 10 g/l et 40 g/l. La température du bain électrolytique est fixée à 25°C. Les figures (Figure 61, Figure 62, Figure 63 et Figure 64) représentent les résultats obtenus pour les quatre cathodes utilisées.

De manière similaire à l'étude de l'influence du voltage et de l'ampérage, la concentration de l'électrolyte a un effet positif sur le volume d'hydrogène produit. Comme illustré par les graphiques des figures (Figure 61, Figure 62, Figure 63 et Figure 64), les quantités d'hydrogène produit en une durée minimale ont été supérieures avec les concentrations élevées de NaOH peu importe la nature chimique de la cathode utilisée.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration en électrolyte conduit à augmenter la conductivité électrique de la solution et par conséquent à favoriser davantage la réaction de production d'hydrogène. Cette remarque est en accord avec les travaux de *Guy Bertrand Noumi & al*¹⁶² qui utilisaient des tubes en graphite comme matériau pour la cathode.

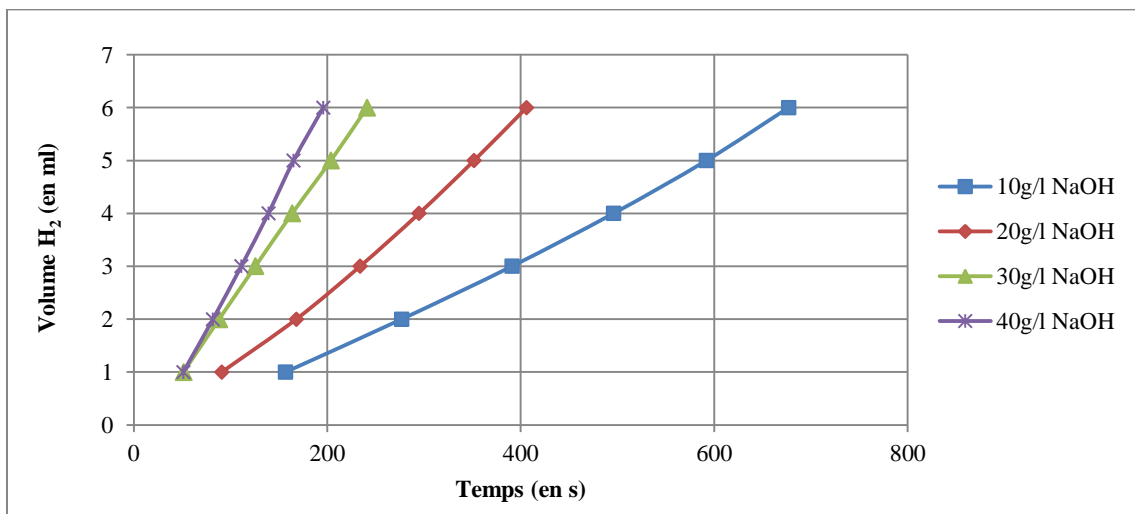


Figure 61: Volume d'H₂ produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Fe5% (4Volts & 0,25Amps)

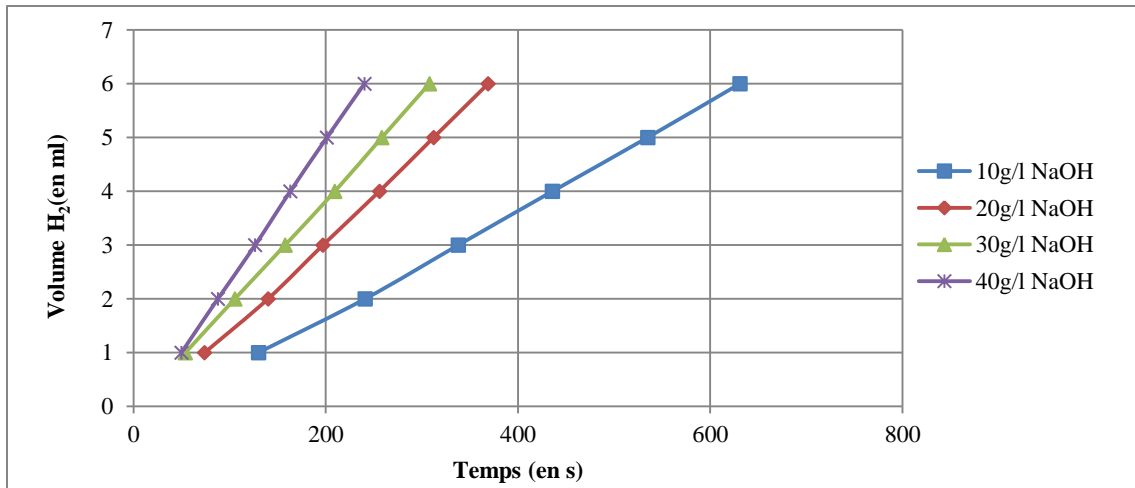


Figure 62: Volume d' H_2 produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Co5% (4Volts & 0,25Amps)

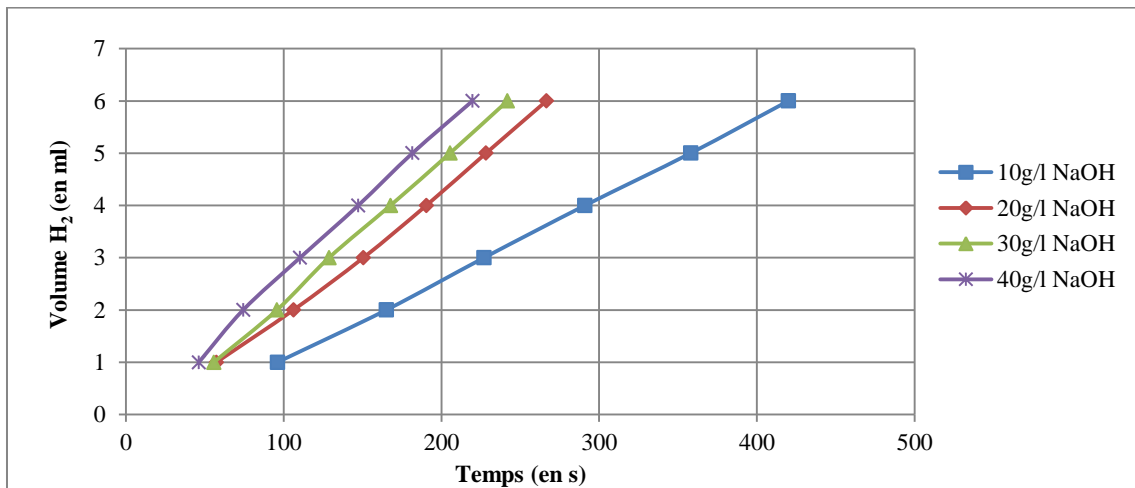


Figure 63: Volume d' H_2 produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Cu5% (4Volts & 0,25Amps)

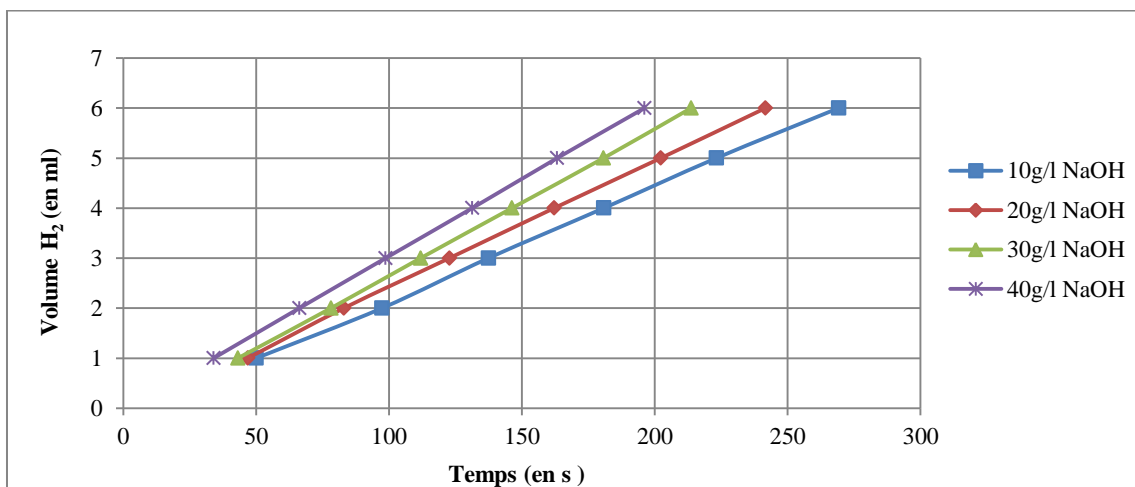


Figure 64: Volume d' H_2 produit en fonction du temps à différentes concentrations de NaOH pour Zn95%Cr5% (4Volts & 0,25Amps)

IV.2.4 Influence de l'électrolyte

L'étude dans cette section est divisée en deux axes. Tout d'abord, l'analyse de l'influence du type de l'électrolyte sera présentée, ensuite la détermination de la concentration optimale avec laquelle la production de l'hydrogène dans nos conditions expérimentales est maximale, sera aussi exposée. Cette étude permet alors d'avoir une idée sur les solutions alcalines les plus prometteuses à utiliser en employant des cathodes traitées thermiquement sous atmosphère ambiante et composées des oxydes de métaux de transition. Aussi, la détermination de la concentration maximale aidera à définir une plage optimale de concentration à tester dans les prochaines études réalisées à l'aide de la méthode des plans d'expériences (voir chapitre suivant).

IV.2.4.1 Influence de la nature de l'électrolyte

L'effet de la nature de l'électrolyte employé sur la production du gaz d'hydrogène, est développé dans ce paragraphe. Trois types d'électrolyte ont été testés : l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) et le chlorure de sodium (NaCl Hydraté).

L'essai est mené à 25°C en utilisant la cathode Zn95%Cr5% traitée sous atmosphère ambiante. La concentration de chaque électrolyte est fixée à 20g/l. La tension et l'ampérage d'entrée sont fixés respectivement à 4Volts et 0,25Amps. L'objectif de cette expérience est de relever l'influence du changement de l'électrolyte utilisé sur la performance de la cellule d'électrolyse d'eau. La *Figure 65* présente le volume d'hydrogène produit en fonction du temps de réaction pour les trois types d'électrolyte testé. Le résultat montre bien que la production du gaz d'hydrogène en un temps minime suit la tendance KOH > NaOH > NaCl.

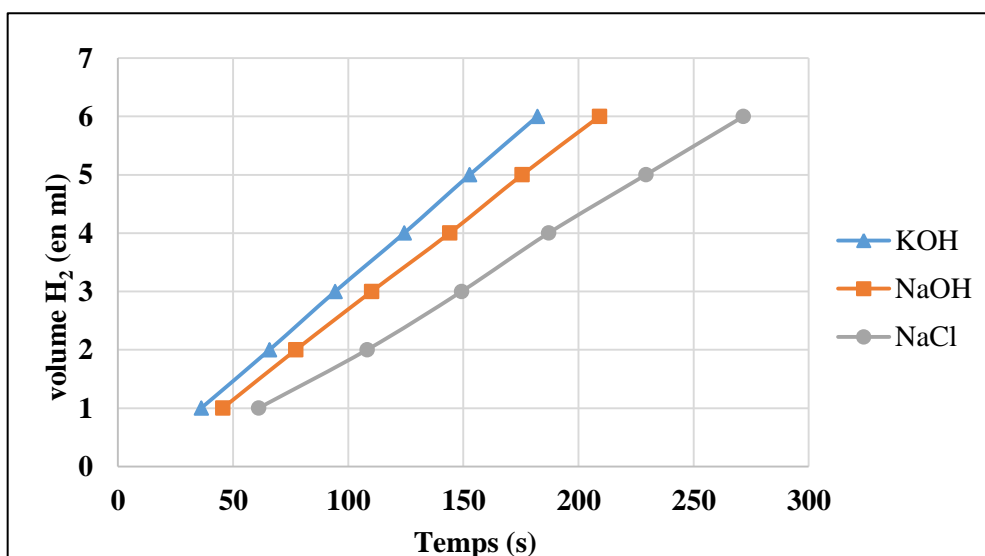


Figure 65: Volume d'H₂ produit en fonction du temps à différents électrolytes pour Zn95%Cr5% (4Volts - 0,25Amps - 20g/l)

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

L'hydroxyde de potassium (KOH) est plus efficace que les autres électrolytes. Cette remarque peut être expliquée par le fait que KOH est constitué d'ions à forte mobilité que l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le chlorure de sodium (NaCl). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux précédents présentés par les auteurs *Sellami et al*⁶⁵, ils ont rapporté que le KOH est plus efficace que le NaOH. D'autres travaux¹⁶² ont révélé que la conductivité de l'hydroxyde de sodium était supérieure à celle de la chlorure de sodium, ce qui produisait plus de gaz. Il est à signaler que la conductivité de ce type de solution dépend fortement de la température (voir suite du rapport).

IV.2.4.2 Détermination de la concentration optimale

Comme il a été déjà mentionné, la concentration de l'électrolyte affecte positivement le volume du gaz produit. Alors, pour déterminer la concentration critique nécessaire à la production d'hydrogène, les deux meilleurs électrolytes : l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH) ont été utilisés. L'ensemble des essais sont effectués à 25 °C en utilisant la cathode Zn95%Cr5%. Le temps de réaction est fixé à 4 minutes. Le volume d'hydrogène produit est mesuré en testant deux combinaisons de voltage et d'ampérage d'entrée : 4Volts-0,25Amps et 5Volts-0,3Amps.

Les figures (Figure 66 et Figure 67) présentent le volume d'hydrogène produit pendant 4 minutes d'expérience pour les deux électrolytes testés : KOH et NaOH. Comme il a été déjà observé, le résultat montre que la production d'hydrogène augmente avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. Ainsi, pour les deux combinaisons de voltage et d'ampérage d'entrée, ce volume de gaz augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale. Par exemple, pour le cas de KOH (voir Figure 66), les valeurs maximales sont relevées à partir de 25g/l pour 4Volts-0,25Amps (7,4ml d'H₂) et à partir de 30g/l pour 5Volts-0,3Amps (8,8ml d'H₂). Et pour le cas de NaOH (voir Figure 67), les volumes d'hydrogène maximaux sont atteints à partir de 30g/l (7ml d'H₂ à 4Volts-0,25Amps et 8,6ml d'H₂ à 5Volts-0, 3Amp). Les résultats de ces essais effectués dans cette première étude, ont montré que la concentration critique dépend de la tension et du courant d'entrée appliqués.

En effet, lors du processus d'électrolyse, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte permet d'augmenter le nombre des ions dans la solution, ceci entraîne une interaction irrégulière entre cations-anions, cations-cations et anions-anions et peut bloquer la circulation des ions à travers la solution. Par conséquent, le volume de gaz reste constant même au-delà d'une concentration critique¹⁶⁴.

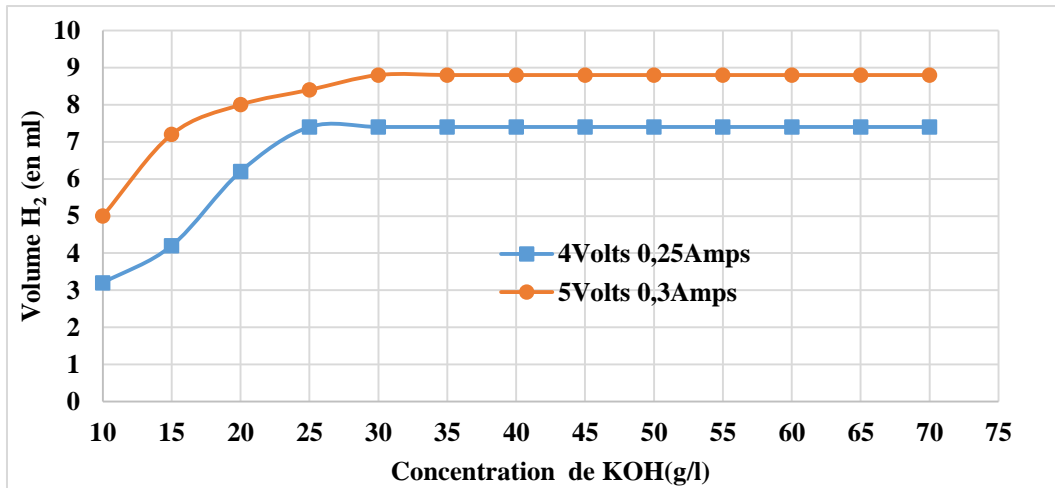


Figure 66: Volume d'H₂ produit/4min en fonction de la concentration de KOH en utilisant la cathode Zn95%Cr5%

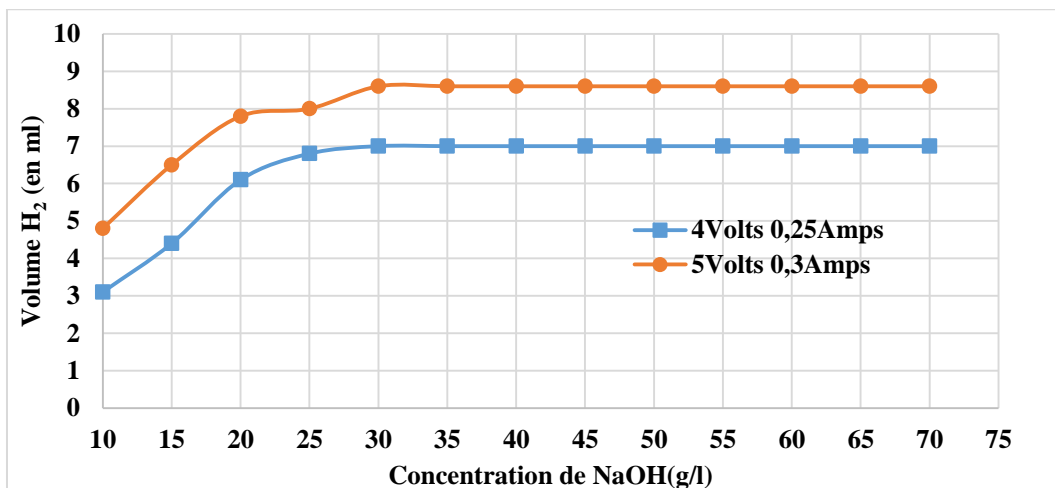


Figure 67: Volume d'H₂ produit/4min en fonction de la concentration de NaOH en utilisant la cathode Zn95%Cr5%

IV.2.5 Influence de la composition des cathodes

Dans le but d'étudier l'influence de la composition des cathodes sur la quantité d'hydrogène produite par électrolyse d'eau, deux différents alliages Zinc-Fer et Zinc-Cuivre avec différentes compositions ont été testés et essayés à l'hydrogène (Voir Tableau 15).

Tableau 15: Les proportions choisies pour les alliages ZnFe et ZnCu utilisés pour tester l'influence de la composition de la cathode sur la production d'H₂.

Alliage Zn-Fe		Alliage Zn-Cu (% massiques)	
% Massiques	Surface spécifique	% Massiques	Surface spécifique
Zn95%Fe5%	5 cm ²	Zn95%Cu5%	5 cm ²
Zn90%Fe10%	5 cm ²	Zn90%Cu10%	5 cm ²
Zn85%Fe15%	5 cm ²	Zn85%Cu15%	5 cm ²

Chapitre IV : Etudes de la production d' H_2 et sélection des meilleures cathodes

Les essais ont été effectués à 25°C sous tension et courant fixes en utilisant une solution de NaOH de concentration bien précise. Ainsi, les résultats de ces tests sont rassemblés sur les graphes des figures (Figure 68 et Figure 69). A partir de ces résultats, il est clair de constater que ; dans le cas des cathodes composées de Zinc-Fer (Figure 68), les durées pour produire le même volume d'hydrogène, dans les mêmes conditions opératoires, diminuent avec l'augmentation de la proportion de Fer dans l'alliage cathodique. A l'inverse, dans le cas des alliages de Zinc-Cuivre (Figure 69), l'ajout d'un pourcentage plus de 5% de Cuivre a provoqué une augmentation de la durée de production du gaz.

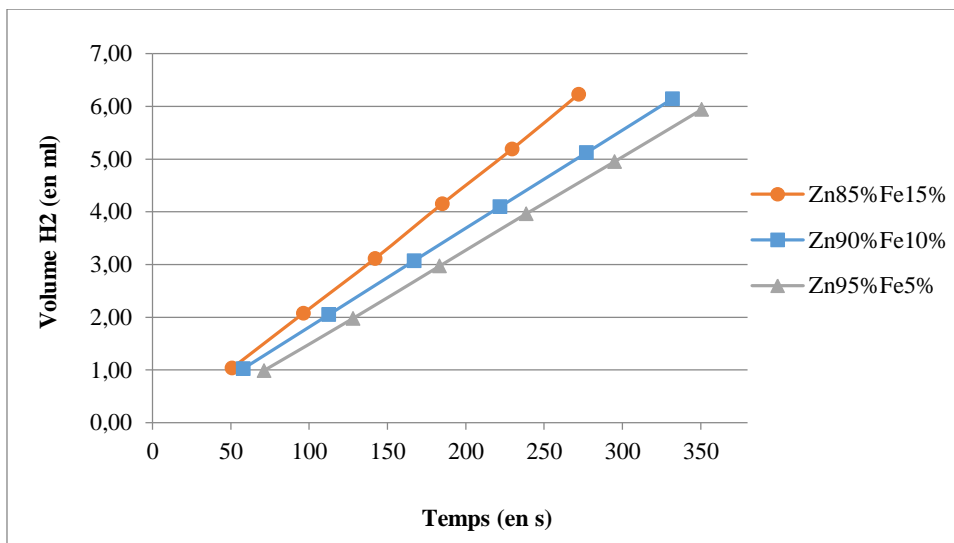


Figure 68: Volume d' H_2 produit en fonction du temps pour les cathodes Zn95%Fe5% ; Zn90%Fe10% et Zn85%Fe15% (4Volts ; 0,35Amps et 20g/l NaOH)

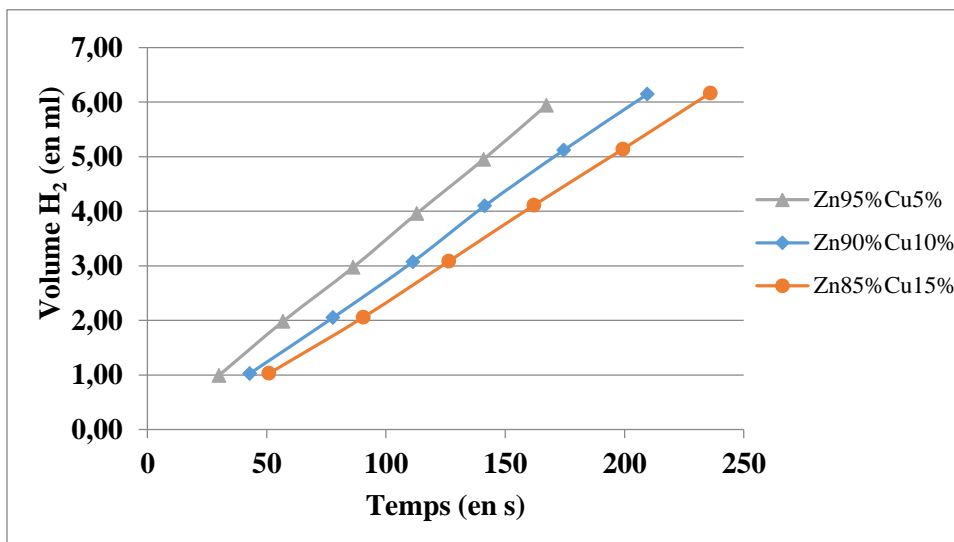


Figure 69 : Volume d' H_2 produit en fonction du temps pour les cathodes Zn95%Cu5% ; Zn90%Cu10% et Zn85%Cu15% (4Volts ; 0,35Amps et 20g/l NaOH)

Ces résultats obtenus montrent bien que l'augmentation de la proportion du *Fer* dans les alliages *Zinc-Fer* augmente la production d'hydrogène. D'autre part, l'augmentation de la proportion du *Cuivre* dans les alliages *Zinc-Cuivre* réduit cette production. En effet, l'activité des cathodes préparées vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène dépend de la nature des phases chimiques constituant ces cathodes. Certes ces phases chimiques sont influencées par la variation de la composition chimique ainsi que le type du traitement thermique adopté.

IV.2.6 Influence de la température

Les travaux antérieurs reportés dans la littérature, ont montré que la température de la cellule d'électrolyse est l'un des facteurs les plus remarquables dans ce phénomène de dissociation de l'eau^{165,166}. Par conséquent, l'analyse de l'influence de ce paramètre sur la quantité d'hydrogène produit est aussi réalisée dans cette présente étude. L'objectif est de cerner l'effet provoqué par la température en tenant compte de nos propres conditions expérimentales.

Les expériences sont réalisées en utilisant une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. L'hydroxyde de sodium est l'hydroxyde alcalin le plus couramment utilisé dans l'électrolyse de l'eau en raison de sa disponibilité. En effet, à haute température, les solutions d'hydroxydes alcalins sont plus attractives car, à pression atmosphérique, les solutions aqueuses saturées ne s'évaporent pas, même à des températures supérieures à 100 ° C, comme indiqué dans leur diagramme de phases¹⁶⁷.

Dans cette étude, le volume d'hydrogène produit est mesuré à différentes températures de 22,5°C à 75°C. La plage de température de l'électrolyte est choisie selon plusieurs essais préliminaires. Deux combinaisons de voltage et d'ampérage appliquées à l'entrée sont choisies : 4Volts/0,25 Amps et 5Volts/0,3Amps. La concentration d'électrolyte ainsi que le temps de réaction sont fixés respectivement à 20g/l de NaOH et 4 minutes. Les mesures du volume d'hydrogène sont présentées en fonction de la température dans la Figure 70. La cathode utilisée durant ces expériences est Zn95%Cr5%, traitée sous atmosphère ambiante. Afin de garantir la précision et la fiabilité des mesures, chaque expérience est répétée trois fois et les valeurs moyennes ont été prises en compte.

En effet, selon des études précédentes^{167,168}, le taux de production d'hydrogène augmente avec l'augmentation de la température de la cellule, quelles que soient les conditions de réaction (type d'électrolyte, concentration en électrolyte, matériaux des

électrodes, puissance d'entrée et temps de réaction). Cependant, dans les conditions expérimentales du présent travail (Voir Figure 70), les résultats prouvent que, l'augmentation de la température de l'électrolyte mène à augmenter considérablement le volume du gaz jusqu'à 32°C. Ensuite, le volume d'hydrogène reste constant à des températures comprises entre 32°C et 47,5°C, puis recommence à augmenter à des températures supérieures à 47,5 °C. Cette remarque est observée pour deux combinaisons de voltage et d'ampérage appliquées à l'entrée.

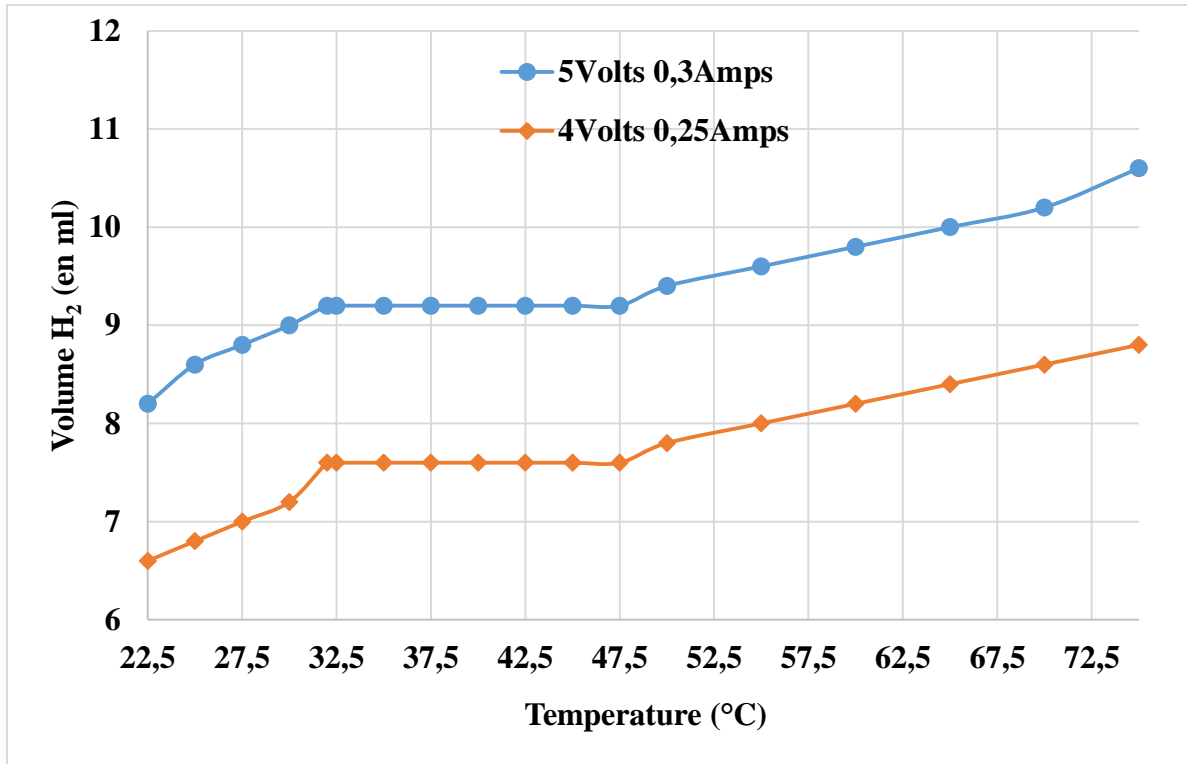


Figure 70: Volume d'H₂ produit/4min en fonction de la température à 4Volts/0,25Amps et 5Volts/0,3Amps en utilisant Zn95%Cr5% et 20g/l NaOH

D'après ces résultats, il apparaît qu'il existe un premier phénomène d'activation thermique pour des températures comprises entre 22,5°C et 32°C dont la pente moyenne est de 0,0991ml d'H₂/°C pour 4Volts-0,25Amps et 0,100 ml d'H₂/°C pour 5Volts-0,3Amps. Ensuite, la production d'hydrogène s'est stabilisée et le volume du gaz produit reste constant entre les deux températures : 32°C et 47,5 °C. Cette stabilisation observée dans la production de gaz pourrait s'expliquer par le fait que l'électrode s'est isolée de la solution ; en effet, au début de la réaction, les molécules d'eau interagissent directement avec le métal des électrodes et, à fur et à mesure que le processus se poursuit et que toute la surface de l'électrode est recouverte d'une mince couche gazeuse, cette couche empêche alors le transfert d'électrons. À des températures supérieures à 47,5°C, une deuxième activation de la réaction de production

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

d'hydrogène, dont la pente est de 0,042 ml de H₂ /°C à 4Volts -0,25Amps et de 0,0467ml de H₂/°C pour 5Volts-0,3Amps, est observée. Cette augmentation de la production peut s'expliquer par le fait que les bulles gazeuses deviennent assez grandes dans le liquide où l'agitation thermique est supérieure à celle de 32°C ainsi que la force d'*Archimède* sur la bulle surmonte les forces d'adhésion superficielles pour détacher ces bulles de gaz et favoriser encore une fois le contact des molécules d'eau avec la surface de l'électrode¹⁶⁹.

La Figure 70 montre également que le fait de travailler à 32°C, ce qui est proche de la température ambiante et nécessite une faible puissance d'entrée, peut augmenter la production d'hydrogène d'environ 15%. Par exemple, dans le cas de 4Volts-0,25Amps, le volume d'hydrogène produit à 22,5°C est 6,6 ml pendant 4minutes de réaction, mais à 75°C le volume d'hydrogène produit à la même durée est 8,8 ml. Par conséquent, la cellule d'électrolyse à température croissante est plus efficace que l'électrolyse traditionnelle à température ambiante. Ce résultat est en bon accord avec l'étude de l'effet de la température des électrolytes sur le taux d'hydrogène produit en utilisant des électrodes à base de *Carbone* rapportées par les auteurs *Richa Kothari & al*¹⁶⁸.

Aussi, il est à signaler que, la réaction d'électrolyse est plus efficace à des températures plus élevées en raison de la conductivité accrue de l'électrolyte due à l'augmentation de la mobilité des ions (Na⁺,OH⁻) dans la solution. En effet, La conductivité électrique est une mesure de la capacité d'une solution à transporter un courant électrique. La conductivité électrique d'une solution dépend fortement de la température, elle est affectée par la nature des ions et par la viscosité de l'eau. À des températures plus élevées, la viscosité de l'eau diminue, ce qui favorise la mobilité des ions¹⁷⁰.

IV.3 Relation courant-voltage

Comme il a été mentionné au début de ce présent chapitre, le courant et le voltage appliqués ont un effet remarquable sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. En effet, lors de l'étude de l'influence des différents paramètres sur la quantité d'hydrogène produit, nous avons observé qu'il existe une différence significative entre les valeurs du voltage et de l'ampérage appliquées à l'entrée et celles observées à la sortie. L'étude alors dans ce paragraphe consiste à définir une relation entre la tension et l'ampérage à appliquer en suivant leurs valeurs détectées à la sortie de la cellule d'électrolyse d'eau.

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

L'alliage composé de Zn95%Cr5%, et traité thermiquement sous atmosphère ambiante, est utilisé comme cathode dans la présente étude. Les premières expériences réalisées, ont montré qu'il existe une plage de courant bien précise pour chaque voltage. C'est-à-dire, dans des conditions de réaction bien particulières, il faut appliquer un courant adéquat pour chaque voltage choisi.

L'ensemble des essais sont effectués à 25°C en utilisant une solution de 20 g/l NaOH. Le temps de la réaction est fixé à 4 minutes. Le suivi du voltage et d'ampérage de sortie est réalisé en fonction du temps à l'aide du générateur électrique. Le Tableau 16 indique les valeurs optimales des combinaisons voltage-ampérage caractérisant notre cellule d'électrolyse ; le résultat montre que chaque voltage appliqué est corrélé avec un ampérage spécifique.

Tableau 16: Combinaisons voltage-ampérage détectées à la sortie de la cellule pendant 4 minutes de réaction en utilisant la cathode Zn95%Cr5% et 20g/l de NaOH à 25°C

Voltage appliqué à l'entrée (Volts)	Ampérage détecté à la sortie (Amps)
3	0,1
3,5	0,19
4	0,25
4,5	0,39
5	0,3
5,5	0,38
6	0,48

Pour bien comprendre ces mesures, la Figure 71 présente les graphiques de variations du voltage et d'ampérage de sortie en fonction du temps de la réaction dans le cas de 4Volts.

D'après les résultats représentés par la Figure 71, il est clair que si le courant appliqué à l'entrée est inférieur au courant spécifique du voltage 4Volts (<0,25 Amps), le courant de sortie reste le même mais le voltage varie et augmente pour atteindre une valeur stable au-dessous de la consigne (<4Volts). Cependant, si le courant appliqué à l'entrée est supérieur au courant spécifique (> 0,25 Amps), la tension de sortie (4 Volts) reste la même mais le courant varie et diminue jusqu'à une valeur stable proche de la valeur spécifique (0,25Amps). Il est à noter que durant ces expériences, la quantité optimale d'hydrogène produite est observée à 4Volts et 0,25Amps pour les mêmes conditions de réaction. Ceci, a permis de définir pour chaque voltage à appliquer une plage de courant spécifique à ne pas dépasser. Cette étude de

Chapitre IV : Etudes de la production d' H_2 et sélection des meilleures cathodes

la relation courant-voltage caractérisant notre cellule d'électrolyse, a permis de déterminer l'intervalle d'étude de la puissance d'entrée afin d'optimiser la production du gaz d'hydrogène.

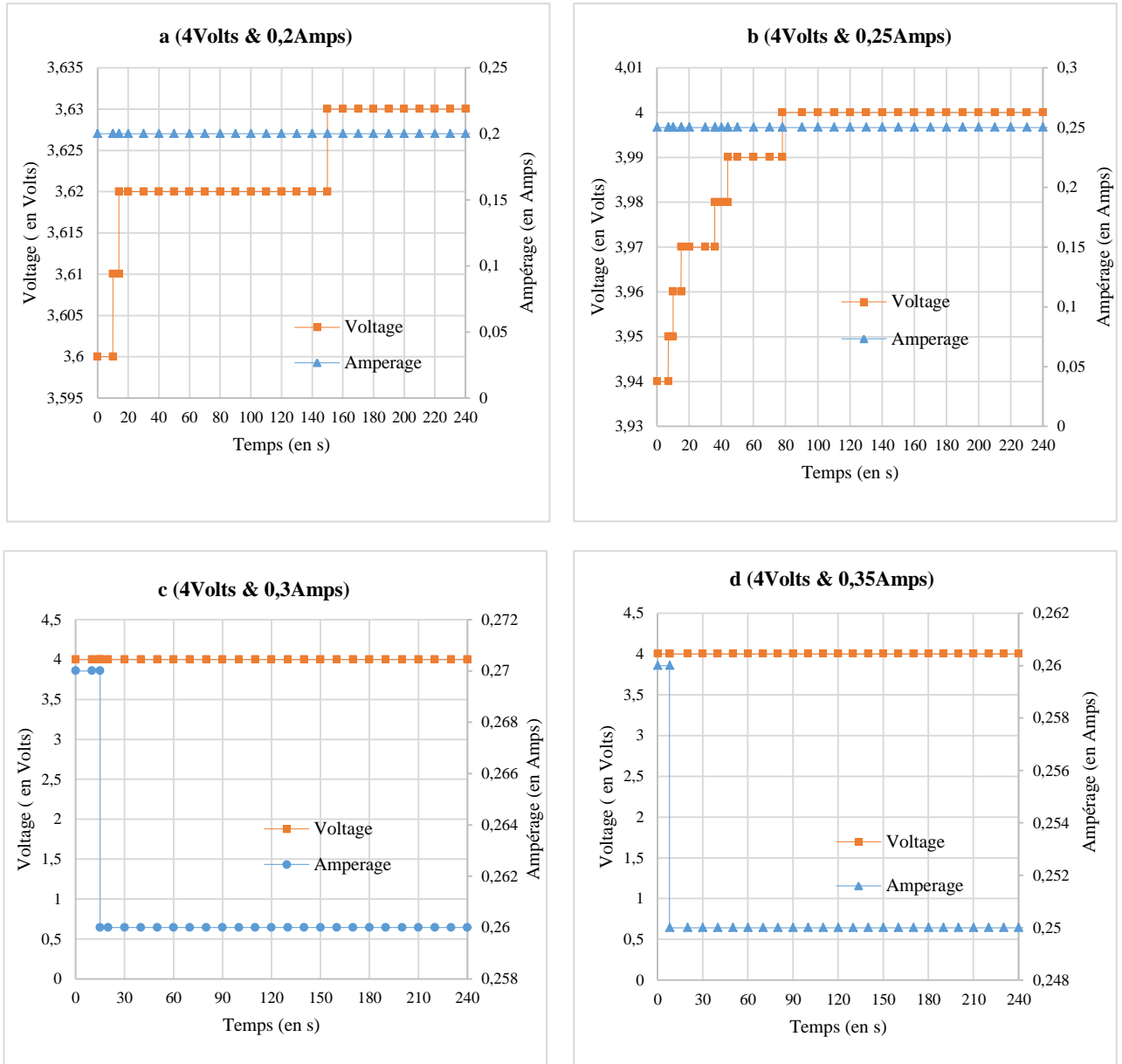


Figure 71: Variations du voltage et d'ampérage de sortie en fonction du temps de la réaction dans le cas de 4Volts en utilisant la cathode Zn95%Cr5% et 20g/l NaOH à 20 g/l à 25°C

IV.4 Sélection meilleures cathodes

La sélection des meilleures cathodes produisant plus d'hydrogène est parmi les objectifs fixés au début de cette présente thèse. L'idée est de pouvoir produire des nouveaux alliages à base des métaux de transition, peu coûteux, disponibles, faciles à fabriquer et très actifs pour la production d'hydrogène.

IV.4.1 Tests de production des cathodes

L'ensemble des essais réalisés auparavant et discutés dans ce présent chapitre, a donné une idée sur les cathodes les plus prometteuses pour la production d'hydrogène. Par exemple, les cathodes traitées thermiquement sous atmosphère ambiantes et préparées à base de *Zinc* et *Chrome* sont jugées les plus actives vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène. Le rendement de production de la cellule d'électrolyse d'eau était très élevé en utilisant ce type de cathode (voir paragraphe IV.2 et IV.3 du présent chapitre).

Dans le but de sélectionner toujours les meilleures cathodes, l'étude dans ce paragraphe vise à tester autres alliages de *Zinc*. Les essais sont effectués à 25°C en utilisant 20g/l de NaOH. Les alliages à tester sont traités thermiquement aussi sous atmosphère ambiante. La composition chimique choisie est de type : (Zn95% Me5%) (% en masse) avec Me est le *Chrome* (Cr), l'*Aluminium* (Al), le *Molybdène* (Mo) et le *Titane* (Ti). Le voltage d'entrée est fixé à 5Volts en testant plusieurs valeurs d'ampérage de 0,2 à 0,5Amps. Le temps de la réaction est toujours fixé à 4 minutes.

Le Tableau 17 présente le volume de l'hydrogène produit pour différents alliages cathodiques testés. Le volume de gaz augmente de façon continue avec l'augmentation du courant appliqué et la productivité de diverses cathodes suit la tendance :

Zn95%Al5% > Zn95%Cr5% > Zn95%Mo5% > Zn95%Ti5%

Tableau 17: Volume d'H₂ produit/4min à 25°C pour différents alliages (Zn95%Al5%, Zn95%Cr5%, Zn95%Mo5% et Zn95%Ti5%)

Voltage et Ampérage d'entrée	Volume d'H ₂ produit/4min (en ml)			
	Zn95%Al5%	Zn95%Cr5%	Zn95%Mo5%	Zn95%Ti5%
5Volts & 0,2Amps	6,2	5,5	5	3,6
5Volts & 0,25Amps	7,6	7,3	6,4	5,4
5Volts & 0,3Amps	9,4	8,8	8,4	7
5Volts & 0,35Amps	9,8	9,6	9,4	9,2
5Volts & 0,4Amps	11,6	11,4	11,2	11
5Volts & 0,45Amps	13	12,4	11,4	11,2
5Volts & 0,5Amps	13,4	13,2	11,6	11,4

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

Le calcul du rendement de production pour chaque alliage testé, est présenté dans le Tableau 18. Les rendements calculés sont très élevés pour toutes les cathodes et la composition Zn95%Al5% présente la valeur maximale à 5Volts et 0,25Amps. En effet, les alliages à base de *l'Aluminium* présentent une conductivité électrique élevée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les études rapportées dans la littérature. Par exemple, l'auteur *YANICK GRÉGOIRE*⁷¹, a révélé que l'électrode à forte teneur en *Aluminium* est la plus active et la plus stable pour la réaction de production d'hydrogène par rapport aux plusieurs matériaux. Une autre étude réalisée par *Fikret Kargi*¹⁷¹, a prouvé que les électrodes à base d'*Aluminium* sont plus efficaces pour la production du gaz d'hydrogène à partir d'électro-hydrolyse de substances organiques présentes dans les eaux usées.

Tableau 18: Rendements calculés pour produire l'hydrogène durant 4 min de réaction en utilisant les différents alliages (Zn95%Al5%,An95%Cr5%,Zn95%Mo5% et Zn95%Ti5%)

Voltage et Ampérage d'entrée	η (%) calculés pour produire l'H ₂ durant 4 min de réaction			
	Zn95%Al5%	Zn95%Cr5%	Zn95%Mo5%	Zn95%Ti5%
5Volts & 0,2 Amps	98,57	90,06	82,15	59,14
5Volts & 0,25Amps	99,89	94,63	84,12	76,23
5Volts & 0,3Amps	98,57	81,05	92,00	76,67
5Volts & 0,35Amps	95,76	82,62	84,49	82,62
5Volts & 0,4Amps	95,29	93,65	92,00	75,57
5Volts & 0,45Amps	97,81	94,92	85,13	89,76
5Volts & 0,5Amps	99,34	80,00	82,86	87,11

IV.4.2 Tests de dissolution des cathodes

Ce paragraphe vise à présenter les tests de dissolution des cathodes réalisés dans ce présent travail, afin de montrer que les alliages préparées et employés comme cathodes, sont des plaques solides qui ne se dissolvent pas dans la solution alcaline.

L'analyse par DRX des différentes cathodes préparées et traitées sous atmosphère ambiante, a révélé que leurs compositions chimiques, ont un composé commun, qui est *l'oxyde de Zinc* avec différentes variétés. En effet, *l'oxyde de Zinc* présente de nombreux avantages et son activité en tant que matériau de cathode peut être expliquée par ses propriétés

électriques élevées. Certains travaux antérieurs¹⁷², ont montré que la solubilité de l'oxyde de Zinc dans une solution alcaline dépend de sa méthode de préparation. Ces études ont prouvé que la température à laquelle le métal correspondant est chauffé pour produire l'oxyde de Zinc a un impact important sur la valeur de solubilité et par conséquent peut la diminuer. De plus, selon le diagramme du système ternaire $Na_2O-ZnO-H_2O$ ^{172,173}, présenté par la Figure 72 ; la solubilité de ZnO est très négligeable dans la plage de concentration de NaOH utilisée dans le présent travail.

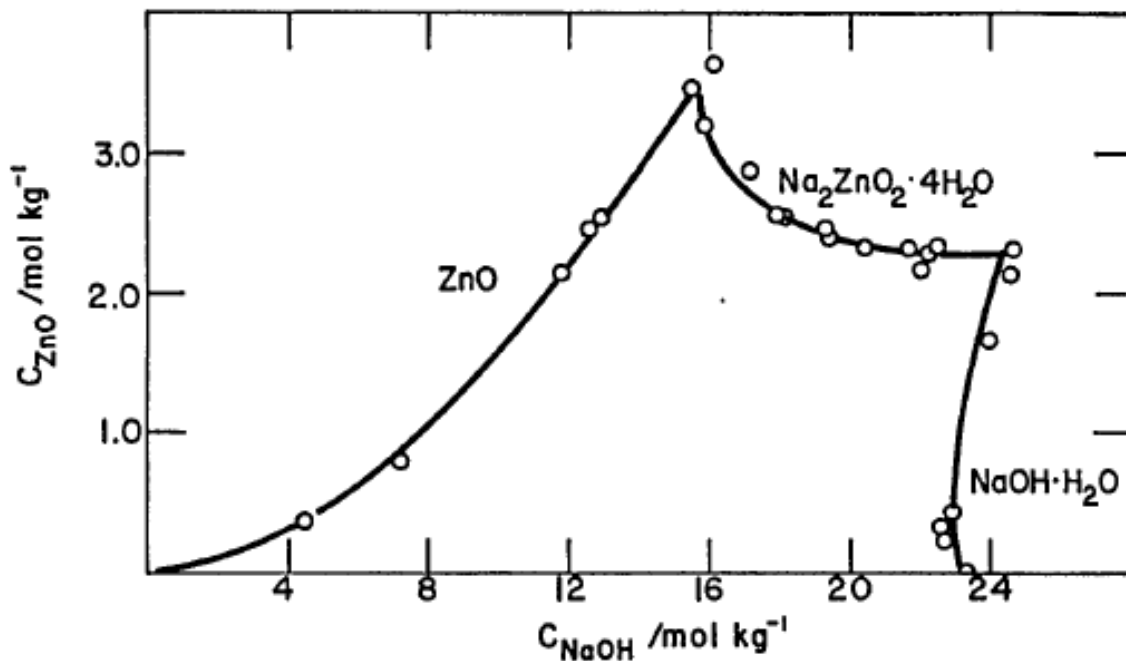


Figure 72: Le système $Na_2O-ZnO-H_2O$ à 303 K^{172,173}

Les alliages à base de Zinc et Chrome sont composés de l'oxyde de Chrome. En effet, l'oxyde de chrome est l'oxyde le plus dur qui présente également un faible coefficient de frottement, une résistance élevée à l'usure et à la corrosion. L'oxyde de chrome a une très faible solubilité et une faible réactivité, ce qui entraîne une faible mobilité dans l'environnement et une faible toxicité chez les organismes vivants. Ces propriétés renforcent la protection de la cathode et inhibent sa corrosion^{174,175}. L'analyse DRX montre également l'existence d'oxyde d'Aluminium dans le cas de l'alliage Zinc-Aluminium. L'oxyde d'aluminium est largement utilisé pour protéger les aciers ou d'autres produits métalliques et présente une meilleure résistance à la corrosion en solution alcaline¹⁷⁶.

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

Pour prouver la résistance à la solubilité en solution alcaline des électrodes préparées, nous avons testé expérimentalement la solubilité de toutes les cathodes préparées avec une solution de NaOH à 20 g/l. Toutes les expériences sont effectuées en suivant la masse des cathodes de la préparation à l'utilisation pour la production d'hydrogène. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19. Il est à signaler que l'électrolyte employé a été testé par Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS) avant et après 6 heures d'utilisation pour la production d'hydrogène. Le résultat a prouvé qu'il n'y a pas de solubilité des métaux dans la solution après utilisation.

Tableau 19: Suivi de la masse des cathodes (Zn-Al, Zn-Cr, Zn-Mo et Zn-Ti) de la préparation à l'utilisation

Composition massique (%)	Masse cathode après 800°C/2h	Masse cathode après 1 ^{ère} utilisation*	Masse cathode après 2 ^{ème} utilisation	Masse cathode après 3 ^{ème} utilisation	Masse cathode après 4 ^{ème} utilisation
Zn95%Al5%	1,3737g	1,3735g	1,3733g	1,3733g	1,3732g
Zn95%Cr5%	1,1522g	1,1521g	1,1520g	1,1517g	1,1517g
Zn95%Mo5%	1,7558g	1,7558g	1,7556g	1,7556g	1,7555g
Zn95%Ti5%	1,5372g	1,5371g	1,5369g	1,5369g	1,5368g

*Utilisation: c-à-d utiliser la cathode pour produire H₂; 1 utilisation correspond à 4 voltages testés; chaque voltage est combiné avec 7 ampérages; 1 combinaison de voltage et ampérage présente 1 mesure; chaque mesure est répétée 6 fois et prend 4 min de réaction ; le temps total de chaque utilisation est presque 11 heures.

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons conclure que toutes les cathodes, préparées sous atmosphère ambiante et composées d'oxydes de métaux de transition, présentent une solubilité négligeable dans la solution d'hydroxyde de sodium.

IV.5 Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, une présentation détaillée des premières études réalisées sur la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau, a été exposée. L'objectif visé était la détermination des différents paramètres intervenant dans le processus d'électrolyse et la sélection des meilleurs alliages constituant la cathode.

L'ensemble des cathodes utilisées sont préparées à base des alliages de Zinc et traitées thermiquement sous atmosphère ambiante. Dans un premier temps, les essais réalisés ont permis de suivre la productibilité des différentes cathodes, en étudiant l'influence de quelques

Chapitre IV : Etudes de la production d'H₂ et sélection des meilleures cathodes

paramètres sur le volume d'hydrogène produit (le voltage, l'ampérage, le type et la concentration de l'électrolyte, la composition des cathodes et la température). Les résultats obtenus ont montrés que ces paramètres ont un effet positif sur le volume du gaz produit peu importe la nature chimique des cathodes employées.

Aussi, une étude de la relation courant-voltage caractérisant la cellule d'électrolyse conçue dans ce travail de thèse, a été présentée. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la combinaison du voltage et de l'ampérage à appliquer à l'entrée pour que la production de l'hydrogène soit maximale.

En ce qui concerne la sélection des meilleurs alliages pour la cathode, les résultats ont prouvé que les deux cathodes composées de Zn95%Cr5% et Zn95%Al5% sont les plus prometteuses pour la production de l'hydrogène.

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Ce cinquième chapitre a pour objectif de présenter les études réalisées sur l'optimisation de la production de l'hydrogène, par la méthode des plans d'expériences. Elles concernent principalement deux meilleures cathodes : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5% (% massique).

V.1 Objectifs fixés

Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, la production d'hydrogène par électrolyse d'eau dépend de plusieurs facteurs : le voltage et l'ampérage d'entrée, la concentration et la nature de l'électrolyte, la température de la solution et la composition chimique des électrodes utilisées.

L'ensemble des études réalisées ont permis non seulement de définir les différents facteurs affectant le volume d'hydrogène produit, mais aussi les domaines de variation de ces facteurs. Afin d'organiser au mieux les essais de l'étude de la production d'hydrogène, un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi et appliqué. Ce plan possède un nombre de niveaux limité pour chaque facteur étudié. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation.

Cette méthode d'expérimentation choisie, aide tout d'abord à faciliter l'interprétation des résultats, ensuite à minimiser le nombre des essais à réaliser sans toutefois sacrifier la qualité. Le plan factoriel complet va assurer les conditions pour lesquelles, nous obtenons une meilleure précision avec le minimum d'essais.

Les études présentées dans ce dernier chapitre, concerne alors les deux meilleures cathodes déjà sélectionnées : cathode à base de *Zinc* et *Aluminium* et cathode à base de *Zinc* et *Chrome*. Ces études visent principalement à étudier tout d'abord l'interaction entre les différents paramètres influençant la production d'hydrogène, ensuite à optimiser et modéliser mathématiquement ce processus d'électrolyse d'eau.

V.2 Application des plans d'expériences sur la cathode Zn95%Al5%

Dans cette section, nous allons définir les conditions les plus optimales de la production d'hydrogène en utilisant la cathode Zn95%Al5%. Deux types de solutions alcalines ont été utilisés : NaOH et KOH.

Il est à noter que les résultats des tests, réalisés sur plusieurs voltages d'entrée, ont montré que, dans des conditions de réaction bien particulières, une plage de variation d'ampérage doit être respectée pour chaque voltage. Par conséquent, pour chaque électrolyte (NaOH et KOH), un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux, a été appliquée pour chaque voltage (de 3 à 6Volts). Les trois facteurs étudiés sont l'ampérage d'entrée, la température et la concentration de l'électrolyte.

V.2.1 Préparation de l'étude

Il convient de rappeler que la grandeur d'intérêt (la réponse), fixée dans la présente étude, est le volume d'hydrogène produit pendant 4 minutes de réaction. Ainsi, l'objectif souhaité est de maximiser cette réponse.

L'ensemble des essais fixés sont effectués en utilisant la cellule d'électrolyse d'eau conçue pour le travail de cette thèse. Chaque essai est répété 6 fois pour assurer la précision et la fiabilité des mesures. Il est à noter que la plupart des conditions imposées à l'expérimentation ont été bien respectées.

V.2.1.1 Définition des niveaux des facteurs

Ayant trois facteurs prenant chacun deux niveaux, le plan factoriel complet 2^3 est suffisant pour expliquer les résultats. Les niveaux haut et bas de chaque facteur étudié, sont résumés dans le Tableau 20. Toutes les conclusions de l'expérimentation ne seront alors valables qu'à l'intérieur de ces domaines d'études.

Tableau 20: Facteurs et domaines d'études des plans factoriels complets choisis (Zn95%Al5%)

N° plan	Voltage d'entrée	Facteurs	Symbole*		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
			NaOH	KOH		
1	3Volts	Courant (Amps)	X ₃₁₁	X ₃₂₁	0,08	0,25
		Température (°C)	X ₃₁₂	X ₃₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X ₃₁₃	X ₃₂₃	10	30
2	4Volts	Courant (Amps)	X ₄₁₁	X ₄₂₁	0,2	0,3
		Température (°C)	X ₄₁₂	X ₄₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X ₄₁₃	X ₄₂₃	10	30
3	5Volts	Courant (Amps)	X ₅₁₁	X ₅₂₁	0,3	0,4
		Température (°C)	X ₅₁₂	X ₅₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X ₅₁₃	X ₅₂₃	10	30
4	6Volts	Courant (Amps)	X ₆₁₁	X ₆₂₁	0,4	0,5
		Température (°C)	X ₆₁₂	X ₆₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X ₆₁₃	X ₆₂₃	10	30

*X_{ijk} est le symbole du niveau d'un facteur où les indices *ijk* indiquent respectivement le voltage du plan factoriel complet, le type d'électrolyte (1 pour NaOH / 2 pour KOH) et le numéro du paramètre étudié.

V.2.1.2 Fixation des expériences à faire

Le domaine d'étude dans l'espace expérimental de chaque plan factoriel complet, peut être représenté par la Figure 73. Les points d'expériences ont pour coordonnées les niveaux hauts et les niveaux bas des facteurs. Un exemple de l'ensemble des expériences à réaliser dans le cas des plans 3Volts NaOH et 3Volts KOH sont représentées dans le Tableau 21. Pour les autres plans, les mêmes expériences doivent être réalisés pour les deux électrolytes étudiés.

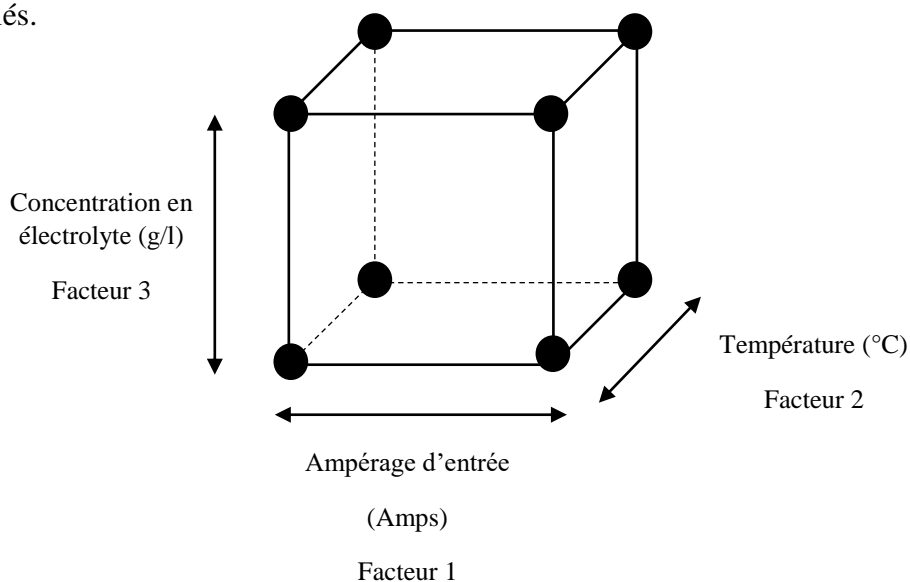


Figure 73: Représentation du plan d'expérimentation d'un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux

Tableau 21: Matrice d'expériences des plans 3 Volts NaOH et 3Volts KOH (Zn95%Al5%)

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	1	1	-1	
5	-1	-1	1	
6	1	-1	1	
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

V.2.2 Expérimentation

Cette partie d'expérimentation a pris une considération importante. C'est la partie technique de l'étude. Par conséquent, tous les essais ont été menés conformément au plan d'expériences et avec beaucoup de soin pour être sûr de la qualité des résultats. Les résultats obtenus sont consignés dans la matrice d'expériences de chaque plan (voir tableaux suivants).

Tableau 22: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts NaOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	2
2	1	-1	-1	2,1
3	-1	1	-1	2,1
4	1	1	-1	7,2
5	-1	-1	1	1,6
6	1	-1	1	2,4
7	-1	1	1	2,6
8	1	1	1	10,2
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

Tableau 23: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts KOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	2,2
2	1	-1	-1	2,3
3	-1	1	-1	3
4	1	1	-1	6,2
5	-1	-1	1	2,2
6	1	-1	1	2,4
7	-1	1	1	3,2
8	1	1	1	11,6
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 24: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts NaOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	4,4
2	1	-1	-1	4,6
3	-1	1	-1	2
4	1	1	-1	4
5	-1	-1	1	2,4
6	1	-1	1	7,6
7	-1	1	1	8,4
8	1	1	1	12
Niveau -	0,2	25	10	
Niveau +	0,3	75	30	

Tableau 25: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts KOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	3,6
2	1	-1	-1	3,8
3	-1	1	-1	8,4
4	1	1	-1	10,6
5	-1	-1	1	5,8
6	1	-1	1	8,8
7	-1	1	1	6,4
8	1	1	1	12,4
Niveau -	0,2	25	10	
Niveau +	0,3	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 26: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5Volts NaOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	8,4
2	1	-1	-1	8
3	-1	1	-1	7,8
4	1	1	-1	12,2
5	-1	-1	1	8,4
6	1	-1	1	11,8
7	-1	1	1	12,4
8	1	1	1	16,8
Niveau -	0,3	25	10	
Niveau +	0,4	75	30	

Tableau 27: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5 Volts KOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	6
2	1	-1	-1	6,8
3	-1	1	-1	11,4
4	1	1	-1	13
5	-1	-1	1	8,6
6	1	-1	1	11,6
7	-1	1	1	12,2
8	1	1	1	15,4
Niveau -	0,3	25	10	
Niveau +	0,4	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 28: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts NaOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	8,4
2	1	-1	-1	8
3	-1	1	-1	7,8
4	1	1	-1	12,2
5	-1	-1	1	8,4
6	1	-1	1	11,8
7	-1	1	1	12,4
8	1	1	1	16,8
Niveau -	0,4	25	10	
Niveau +	0,5	75	30	

Tableau 29: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts KOH Zn95%Al5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	9,6
2	1	-1	-1	9
3	-1	1	-1	15,6
4	1	1	-1	20,2
5	-1	-1	1	13
6	1	-1	1	15,6
7	-1	1	1	16,4
8	1	1	1	21
Niveau -	0,4	25	10	
Niveau +	0,5	75	30	

V.2.3 Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats d'expériences menées à l'aide des différents plans factoriels complets, a été réalisée en utilisant le logiciel *Minitab 17*. En effet, ce logiciel a permis d'avoir une vision claire et précise des résultats obtenus. Le modèle postulé du plan factoriel complet 2^3 est représenté par l'Eq. 25 :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad \text{Eq. 25}$$

Dans ce modèle, les lettres ont la signification suivante : Y est la réponse (volume $H_2/4\text{min}$), les X_i sont les niveaux des facteurs, les a_i sont les effets des facteurs, les a_{ij} sont les interactions entre les facteurs (interaction d'ordre 2), les a_{123} est l'interaction entre les trois facteurs (interaction d'ordre 3).

V.2.3.1 Modélisation mathématique

La modélisation alors de l'ensemble des résultats obtenus dans le cas de la cathode Zn95%Al5%, est réalisée à l'aide du modèle postulé. Par conséquent, pour chaque électrolyte, quatre modèles ont été définis selon le voltage appliqué. Le volume d'hydrogène produit peut être facilement décrit en fonction des trois facteurs étudiés selon les équations ci-dessous (unités codées). Par la suite, ces relations mathématiques seront utilisées par le logiciel *Minitab 17* pour faire tous les calculs et tracer tous les graphiques.

Pour le cas de NaOH :

$$\begin{aligned} 3\text{Volts} \quad V(H_2) = & 3,775 + 1,7X_{311} + 1,75X_{312} + 0,425X_{313} + 1,475X_{311}X_{312} \\ & + 0,4X_{311}X_{313} + 0,45X_{312}X_{313} + 0,225X_{311}X_{312}X_{313} \end{aligned} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\begin{aligned} 4\text{Volts} \quad V(H_2) = & 5,675 + 1,375X_{411} + 0,925X_{412} + 1,925X_{413} + 0,025X_{411}X_{412} \\ & + 0,825X_{411}X_{413} + 1,675X_{412}X_{413} - 0,425X_{411}X_{412}X_{413} \end{aligned} \quad \text{Eq. 27}$$

$$\begin{aligned} 5\text{Volts} \quad V(H_2) = & 10,73 + 1,475X_{511} + 1,575X_{512} + 1,625X_{513} + 0,725X_{511}X_{512} \\ & + 0,475X_{511}X_{513} + 0,675X_{512}X_{513} - 0,475X_{511}X_{512}X_{513} \end{aligned} \quad \text{Eq. 28}$$

$$\begin{aligned} 6\text{Volts} \quad V(H_2) = & 14,24 + 1,537X_{611} + 3,037X_{612} + 1,388X_{613} + 0,6375X_{611}X_{612} \\ & + 0,5875X_{611}X_{613} - 0,8125X_{612}X_{613} - 0,1125X_{611}X_{612}X_{613} \end{aligned} \quad \text{Eq. 29}$$

Pour le cas de KOH :

$$\begin{aligned}
 3\text{Volts} \quad V(H_2) = & 4,138 + 1,488X_{321} + 1,863X_{322} + 0,7125X_{323} + 1,413X_{321}X_{322} & \text{Eq. 30} \\
 & + 0,6625X_{321}X_{323} + 0,6875X_{322}X_{323} + 0,6375X_{321}X_{322}X_{323}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4\text{Volts} \quad V(H_2) = & 7,475 + 1,425X_{421} + 1,975X_{422} + 0,87X_{423} + 0,625X_{421}X_{422} & \text{Eq. 31} \\
 & + 0,825X_{421}X_{423} - 0,925X_{422}X_{423} + 0,125X_{421}X_{422}X_{423}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 5\text{Volts} \quad V(H_2) = & 10,63 + 1,075X_{521} + 2,375X_{522} + 1,325X_{523} + 0,125X_{521}X_{522} & \text{Eq. 32} \\
 & + 0,475X_{521}X_{523} - 0,525X_{522}X_{523} - 0,075X_{521}X_{522}X_{523}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 6\text{Volts} \quad V(H_2) = & 15,05 + 1,4X_{621} + 3,25X_{622} + 1,45X_{623} + 0,9X_{621}X_{622} & \text{Eq. 33} \\
 & + 0,4X_{621}X_{623} - 1,05X_{622}X_{623} - 0,4X_{621}X_{622}X_{623}
 \end{aligned}$$

La Figure 74 montre une comparaison claire des volumes expérimentaux et ceux prédits par les modèles postulés (symboles de losanges (bleu)). Le coefficient de détermination R^2 est égal à 1 pour tous les modèles obtenus. En effet, le coefficient de détermination, permet de mesurer l'adéquation entre le modèle et les données observées ou encore à quel point l'équation de régression est adaptée pour décrire les données réelles. Selon la Figure 74, la valeur 1 du R^2 indique que les prédictions de régression correspondent parfaitement aux données expérimentales sur les domaines d'étude des paramètres étudiés¹⁷⁷. Afin de s'assurer de la fiabilité des prédictions des différents modèles obtenus, nous avons rajouté pour chaque plan, des points de validation à l'intérieur des domaines d'étude. Ainsi, la Figure 74 présente les résultats des tests de validation (symboles de triangles (orange)). Les R_v^2 obtenus, sont supérieurs à 0,98 pour tous les modèles.

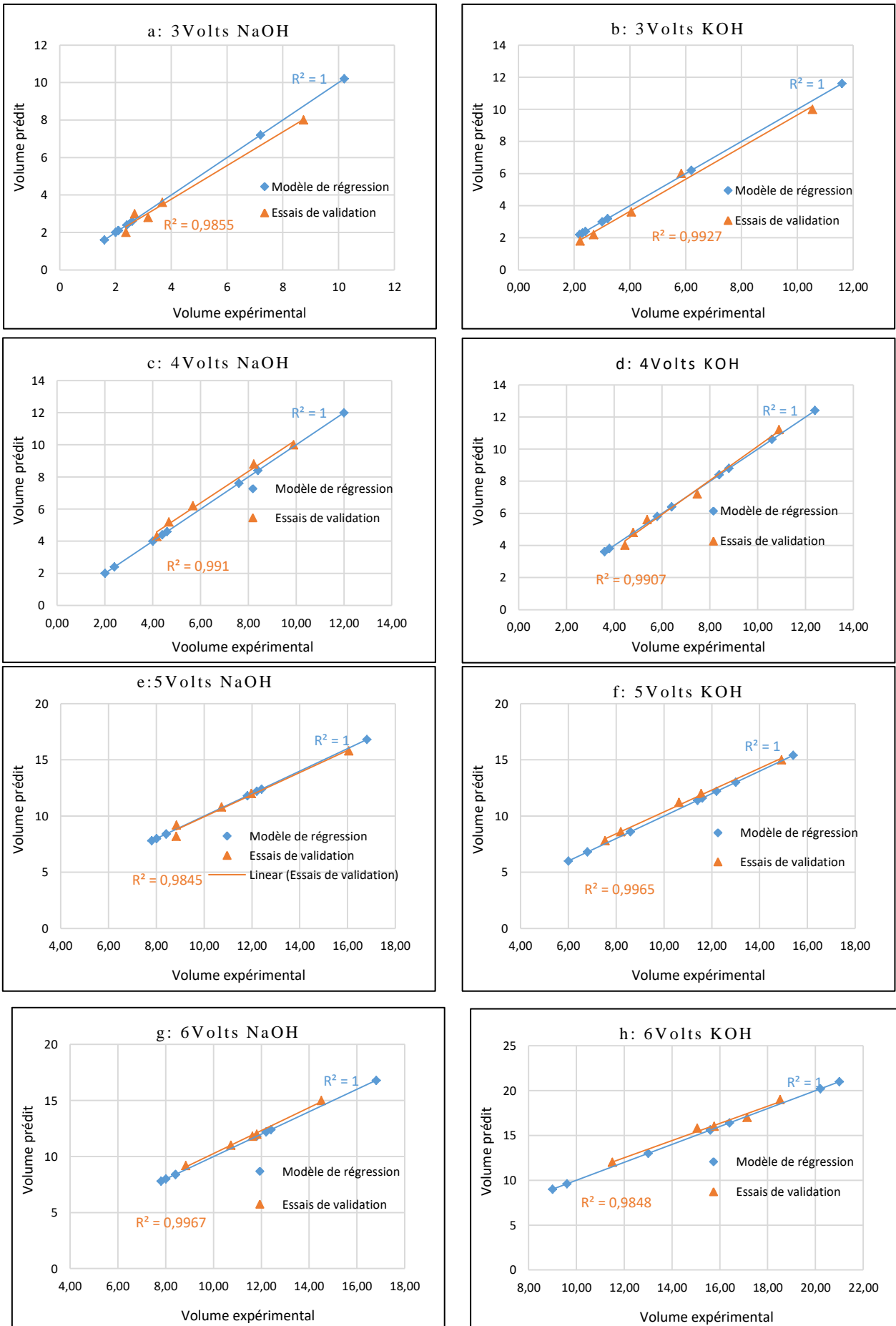


Figure 74: Comparaison entre les volumes expérimentaux et volumes calculés pour tous les plans factoriels complets dans le cas de la cathode Zn95%Al5%

V.2.3.2 Effets des facteurs et leurs interactions

Les effets des facteurs et leurs interactions, peuvent être facilement évalués grâce aux modèles mathématiques définis précédemment par les plans factoriels complets. L'effet d'un facteur apparaît comme la variation moyenne de la réponse quand on passe du niveau bas au niveau haut de ce même facteur. Et suivant le signe du coefficient du facteur (dans le modèle de régression), l'effet peut être positif ou négatif. Ainsi, l'interaction entre deux facteurs, mesure la variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur, Il est à noter que dans les modèles obtenus, les coefficients a_i , a_{ij} et a_{ijk} représentent les moitiés des estimations des effets principaux des différents facteurs et leurs interactions ¹⁷⁸.

Les calculs des effets des facteurs et leurs interactions sont représentés dans le Tableau 30. Les trois facteurs étudiés ont un effet croissant sur la production de l'hydrogène peu importe les conditions de réaction mises en place. La température est jugée le facteur le plus influent sauf le cas des deux plans factoriels 4 et 5Volts NaOH, où la concentration est le paramètre le plus affectant. Les interactions entre les paramètres, se diffèrent d'un plan à un autre.

Tableau 30: Effets et interactions des facteurs (unités codées), cas cathode Zn95%Al5%

Effet	Valeurs des effets et interactions estimés selon le plan (unités codées)							
	NaOH				KOH			
	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts
I	3,400	2,750	2,950	3,075	2,975	2,850	2,150	2,800
T	3,500	1,850	3,150	6,075	3,725	3,950	4,750	6,500
C	0,850	3,850	3,250	2,775	1,425	1,750	2,650	2,900
I*T	2,950	0,050	1,450	1,275	2,825	1,250	0,250	1,800
I*C	0,800	1,650	0,950	1,175	1,325	1,650	0,950	0,800
T*C	0,900	3,350	1,350	-1,625	1,375	-1,850	-1,050	-2,100
I*T*C	0,450	-0,850	-0,950	-0,225	1,275	0,250	-0,150	-0,800

I : courant ;
T : température ;
C : concentration ;
I*T : interaction courant-température
I*T*C : interaction courant-température-concentration

Afin de bien se rendre compte de l'influence de ces facteurs, deux autres types de diagrammes peuvent être utilisés : le diagramme des effets qui indique les effets principaux des facteurs et le diagramme des interactions qui montre les interactions d'ordre 2 entre les facteurs. Dans les paragraphes suivants, chaque plan étudié sera traité en détail.

V.2.3.2.1 Plan 3Volts NaOH

La Figure 75 présente les effets principaux des facteurs, c'est-à-dire les coefficients des termes du premier degré du modèle mathématique, dans le cas du plan factoriel complet 3Volts NaOH. Les droites des effets ne sont pas horizontales, il existe alors des effets principaux pour toutes les variables étudiées. Les résultats confirment que les effets principaux sont tous significatifs.

En effet, l'analyse de la Figure 75 montre que le volume de l'hydrogène est d'autant plus grand que la température du bain électrolytique et l'ampérage d'entrée sont élevés. La concentration de la solution de NaOH semble avoir un effet moins important par rapport aux deux autres facteurs. Mais pour avoir une interprétation complète, il faut tenir compte des interactions entre ces facteurs.

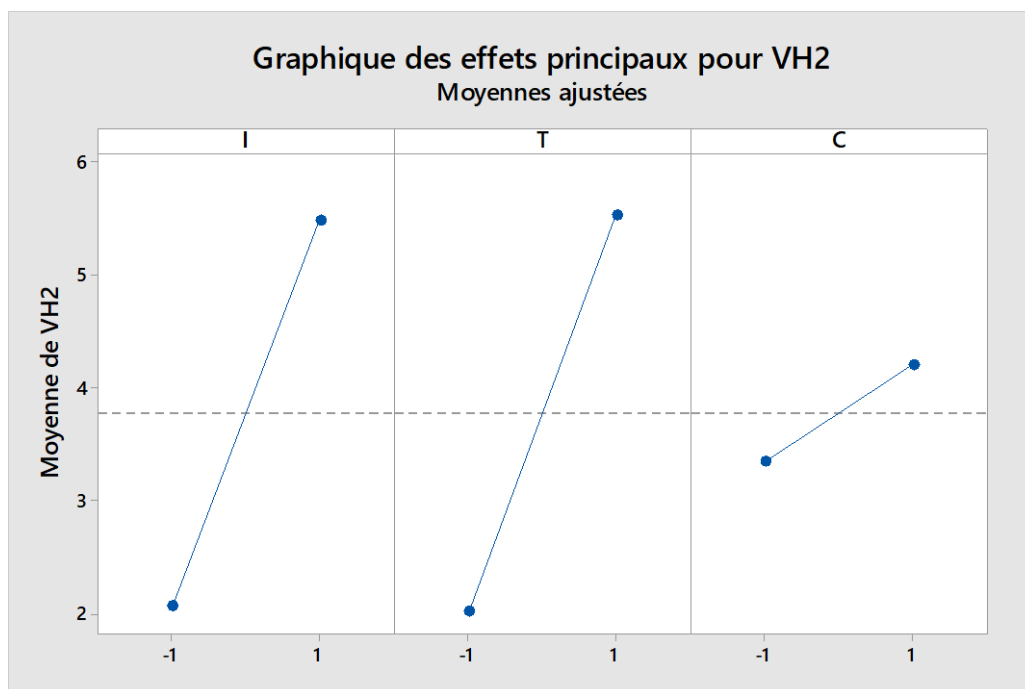


Figure 75: Diagramme des effets pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Al5%)

Le diagramme des interactions montre les effets d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur. Si les droites des effets ne sont pas parallèles, il y a une interaction significative¹⁷⁸. C'est le cas du présent plan dont les pentes des effets des facteurs sont différentes et se croisent. Le diagramme des profils d'interactions (Figure 76) montre clairement que les interactions entre les facteurs ne sont pas négligeables. Cela implique que la relation entre le volume de l'hydrogène produit et chaque facteur dépend d'un autre facteur.

Par exemple, le graphique des interactions de I*T (Courant*Température), illustré par la Figure 76, montre que l'effet de la température de la solution sur le volume d'hydrogène est plus grand pour le niveau haut (0,25Amps) du courant appliqué que pour son niveau bas (0,08Amps). Cela permet de conclure qu'à l'application des faibles ampérages, la température a un faible effet sur le volume d'hydrogène mais si on applique des courants élevés, la température influe beaucoup ce volume produit.

Aussi, d'après la Figure 76, la relation entre le volume de l'hydrogène et le courant dépend de la concentration de NaOH (graphique I*C). Lorsque l'ampérage appliqué est au niveau bas (0,08Amps), le volume produit est presque identique pour les deux niveaux de la concentration. Cependant, avec un courant élevé (0,25Amps), la concentration est associée à des valeurs des volumes produits différents. Dans le cas de l'interaction T*C (Température*Concentration), la même allure du graphique I*C a été observée. La relation entre le volume produit et la température dépend de la concentration. L'influence de cette concentration sur la réponse apparait beaucoup lorsque la température du bain est fixée à une valeur supérieure.

Les résultats obtenus amènent à la conclusion que le volume de l'hydrogène produit augmente lorsque les trois facteurs sont à leurs niveaux hauts : 0,25Amps pour le courant, 75°C pour la température et 30g/l pour la concentration de NaOH.

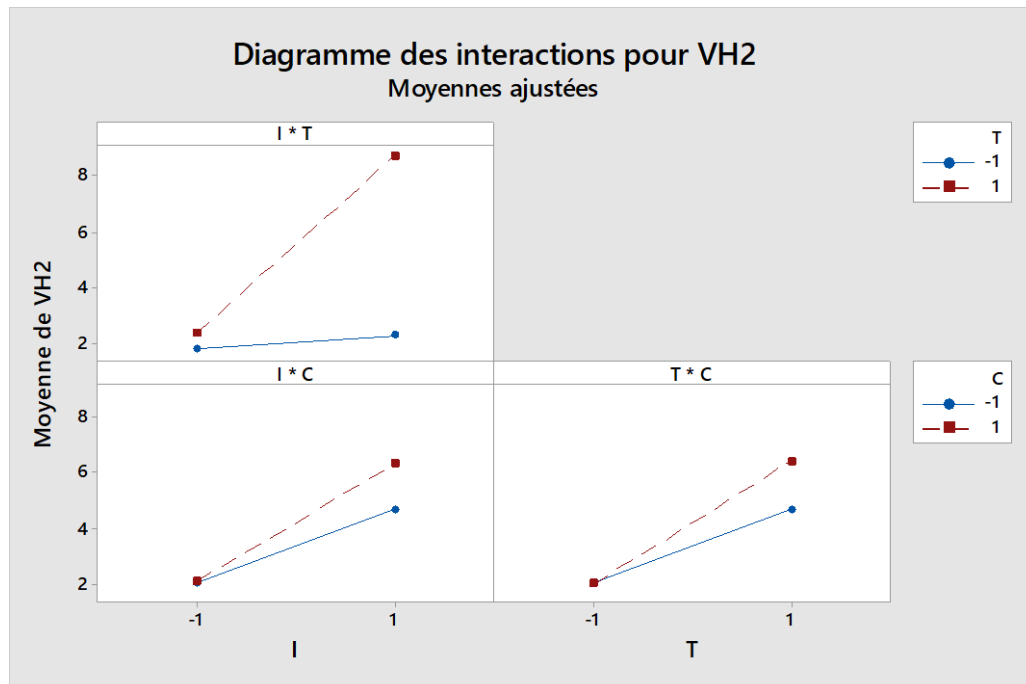


Figure 76: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.2 Plan 3Volts KOH

Dans le cas du plan 3Volts KOH, les graphiques des effets principaux sont représentés par la Figure 77. Les droites des effets ne sont pas horizontales, cela confirme que les effets principaux sont tous statistiquement significatifs. Dans ce cas, pour chaque facteur étudié, la moyenne de la réponse, n'est pas la même pour tous ses niveaux.

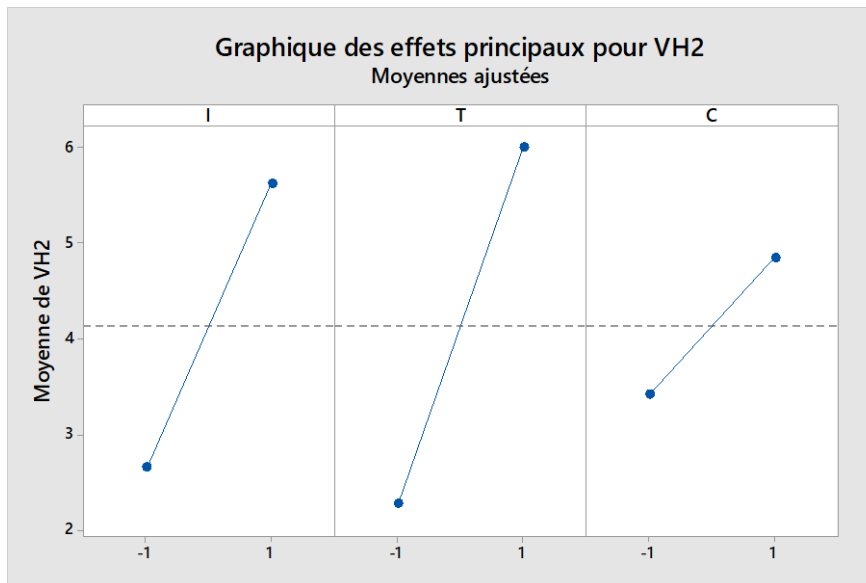


Figure 77: Diagramme des effets pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Al5%)

Les résultats montrent que la température est le facteur le plus influent suivie par le courant puis la concentration de la solution électrolytique. Ainsi, pour avoir une idée claire sur les effets des trois facteurs étudiés, il faut tenir compte de l'influence des interactions sur la relation entre ces facteurs et la réponse.

La Figure 78 représente le diagramme des interactions. L'analyse de ces graphiques montre que les effets des interactions pour les trois facteurs sont statistiquement significatifs. Le volume de l'hydrogène produit augmente davantage lorsque les trois facteurs sont à leurs niveaux hauts. Ces graphiques des interactions montrent aussi que, l'impact exercé par la variation des valeurs de la température sur le courant appliqué est plus important pour 0,08Amps que pour 0,25Amps. Même remarque a été observée pour le cas des interactions I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Courant). La relation entre la réponse et chaque paramètre dépend des niveaux appliqués des autres facteurs. Aux valeurs élevées, le volume de l'hydrogène est affecté beaucoup plus par la variation des facteurs par rapport aux faibles valeurs.

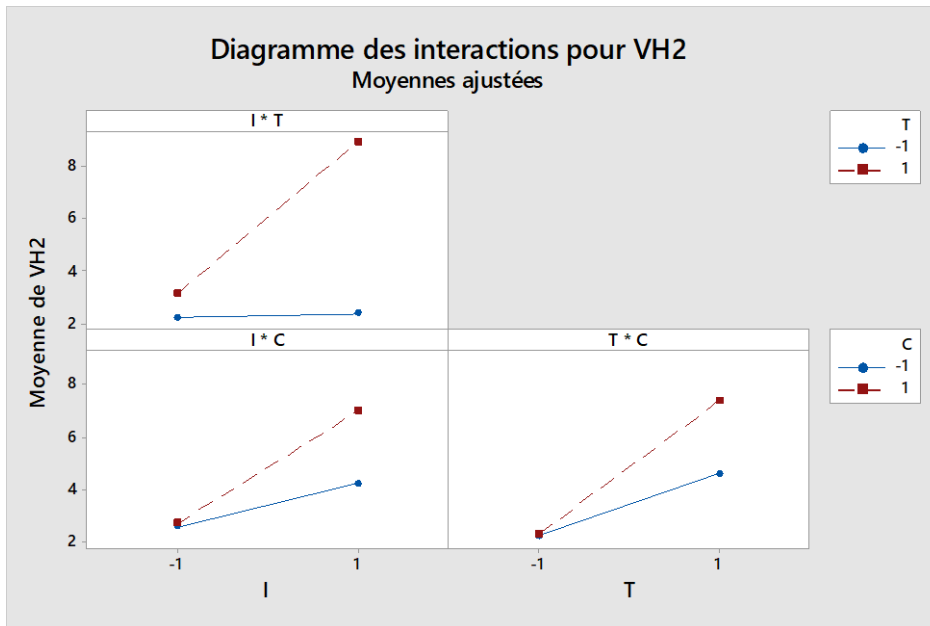


Figure 78: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.3 Plan 4Volts NaOH

La Figure 79 représente le graphique des effets principaux pour les trois facteurs étudiés (courant, température et concentration) dans le cas du plan 4Volts NaOH. Les trois facteurs ont des effets significatifs sur le volume de l'hydrogène produit, et la concentration de la solution NaOH apparaît comme le facteur le plus influant.

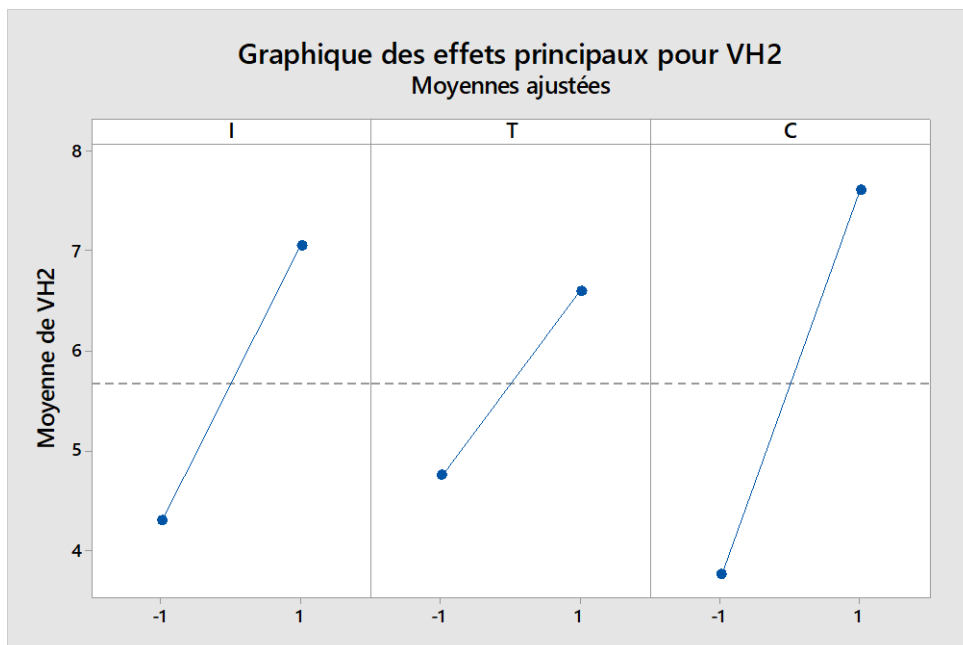


Figure 79: Diagramme des effets pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Al5%)

Ainsi, la Figure 80 représente le diagramme des interactions. Pour le courant et la température, le graphique montre que les lignes sont presque parallèles, ce qui indique qu'il y a peu d'interaction entre ces deux facteurs. Cependant, il existe une interaction entre le courant et la concentration (I*C). Cet effet d'interaction indique que la relation entre le volume d'hydrogène produit et l'ampérage appliqué dépend de la concentration de la solution NaOH. En appliquant un courant élevé, la variation de la concentration mène à une augmentation importante du volume d'hydrogène produit.

Aussi, l'interaction T*C (Température*Concentration) est considéré très significatif. A faible température la variation de la concentration n'affecte pas beaucoup la réponse mais à haute température, l'élévation de la concentration joue un rôle important dans l'augmentation du volume.

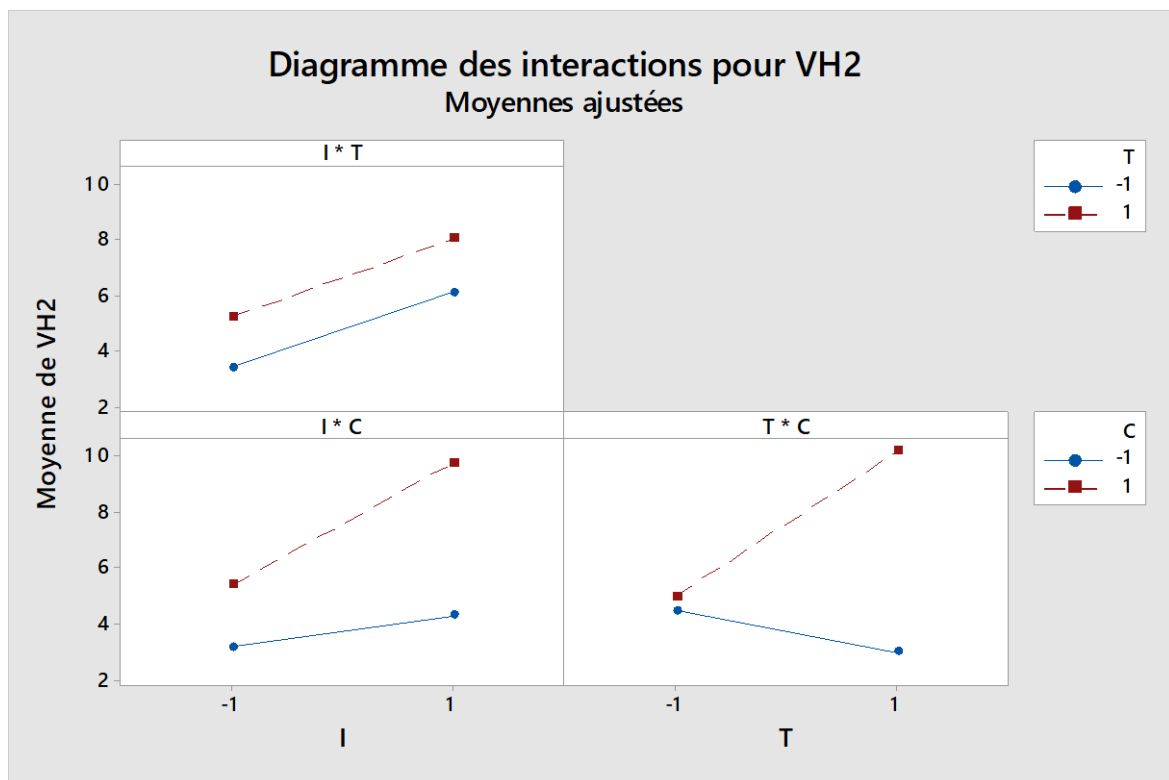


Figure 80: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.4 Plan 4Volts KOH

Le graphique de la Figure 81 représente les effets principaux des paramètres étudiés dans le cas de 4Volts KOH. L'analyse de ce graphique montre que la température apparaît comme le facteur le plus influant sur le volume d'hydrogène suivie par le courant et puis la concentration.

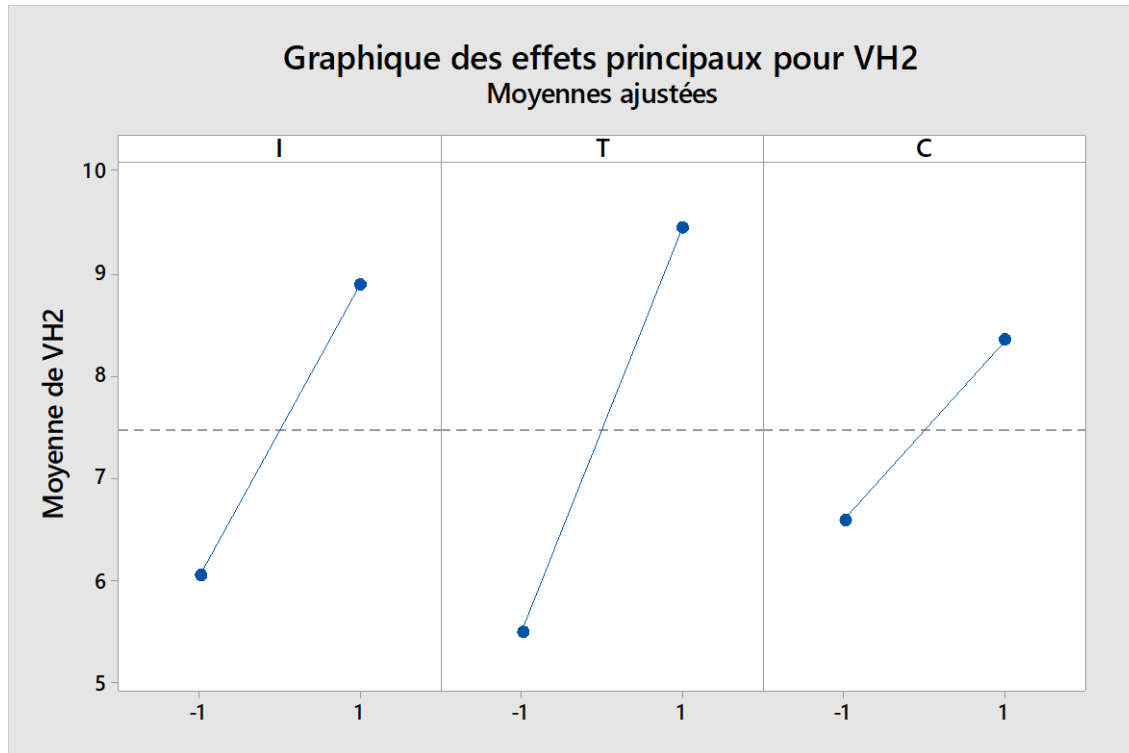


Figure 81: Diagramme des effets pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Al5%)

La Figure 82 représente aussi le graphique des interactions. Le résultat indique que le courant a fortement interagi avec la température et la concentration d'électrolyte.

L'effet de la température sur le volume de l'hydrogène produit à deux niveaux différents de l'ampérage appliqué n'est pas le même. Les plus grandes valeurs du volume sont obtenues en appliquant un courant élevé à une température élevée. De même, la variation de la concentration n'affecte pas la relation entre le volume et le courant aux faibles valeurs (niveaux bas), mais au courant élevée, la concentration a une influence remarquable sur ce volume produit. L'inverse de cet effet d'interaction, a été observé pour le cas des deux paramètres : la température et la concentration. En effet, la concentration affecte beaucoup la relation entre la température et le volume produit lorsqu'on travaille à faibles valeurs de température.

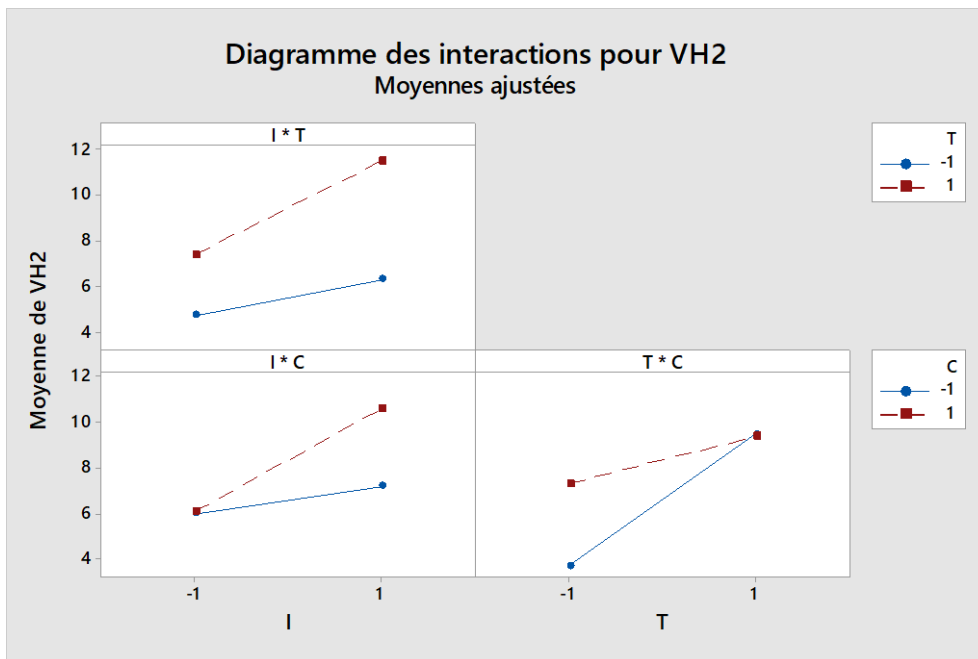


Figure 82 : Diagramme des interactions pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.5 Plan 5Volts NaOH

Dans le cas du plan 5Volts NaOH, le graphique des effets principaux est représenté par la Figure 83. L'ampérage appliqué, la température ainsi que la concentration de la solution ont des effets similaires sur le volume d'hydrogène produit.

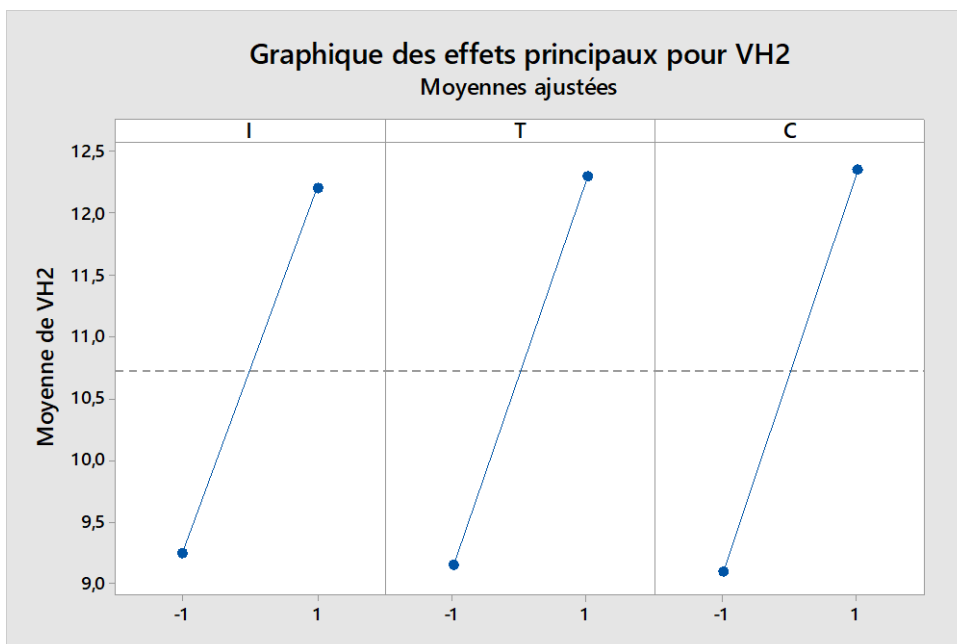


Figure 83: Diagramme des effets pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Al5%)

Aussi, la Figure 84 représente le graphique des interactions.

Les effets des interactions I*T (Courant*Température), I*C (Courant*Concentration), et T*C (Température*Concentration), sont presque identiques. Les valeurs maximales de volume sont obtenues lorsque les trois facteurs sont à leurs niveaux hauts. La variation d'un facteur affecte la relation entre le volume produit et le deuxième facteur. Cette influence est d'autant importante lorsqu'on travaille à des hauts niveaux. Par conséquent, il faut tenir compte de ces interactions lors de la détermination des conditions optimales de production d'hydrogène.

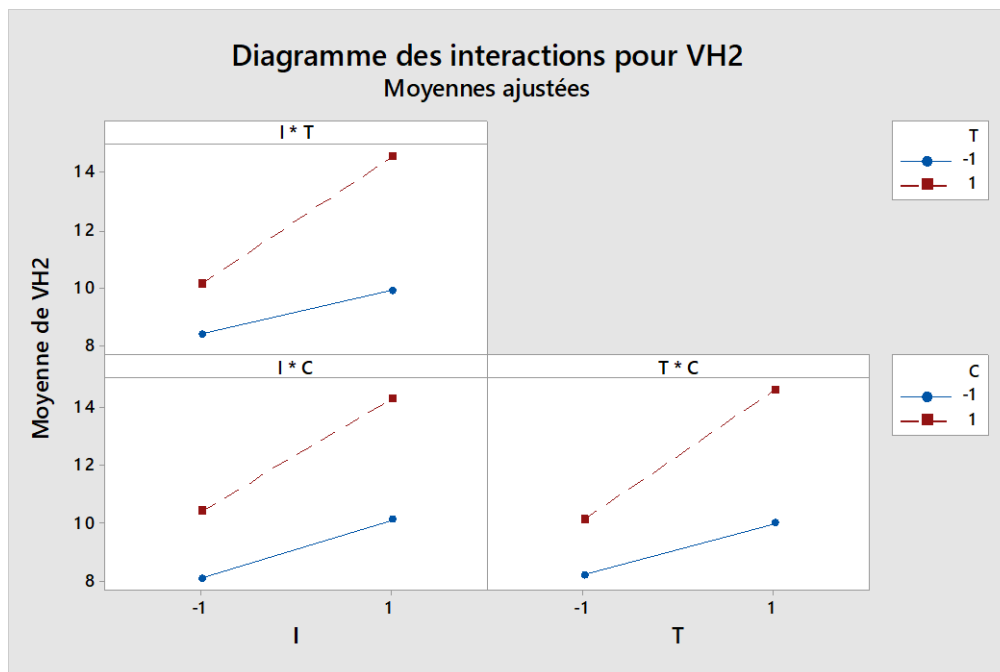


Figure 84: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.6 Plan 5Volts KOH

Dans cet exemple du plan 5Volts KOH, le graphique des effets principaux (Figure 85) indique que la température est le facteur le plus influant sur le volume de l'hydrogène. La concentration et le courant ont presque des effets similaires.

La Figure 86 indique le diagramme des interactions. Il semble que l'interaction entre le courant et la température est très faible. La température n'influe pas d'une manière significative la relation entre la variation du courant et la quantité d'hydrogène produit.

Aussi, le graphique des interactions Courant*Concentration montre que l'effet de la concentration de la solution sur le volume d'hydrogène est plus grand pour un courant élevé que pour un courant faible. Cependant, pour le cas de l'interaction

Température*Concentration, l'effet de la concentration en KOH sur le volume d'hydrogène est plus grand pour une température faible que pour une température élevée.

Il est à noter que, jusqu'à présent, le plus grand volume d'hydrogène est obtenu lorsque tous les facteurs sont à leurs niveaux hauts.

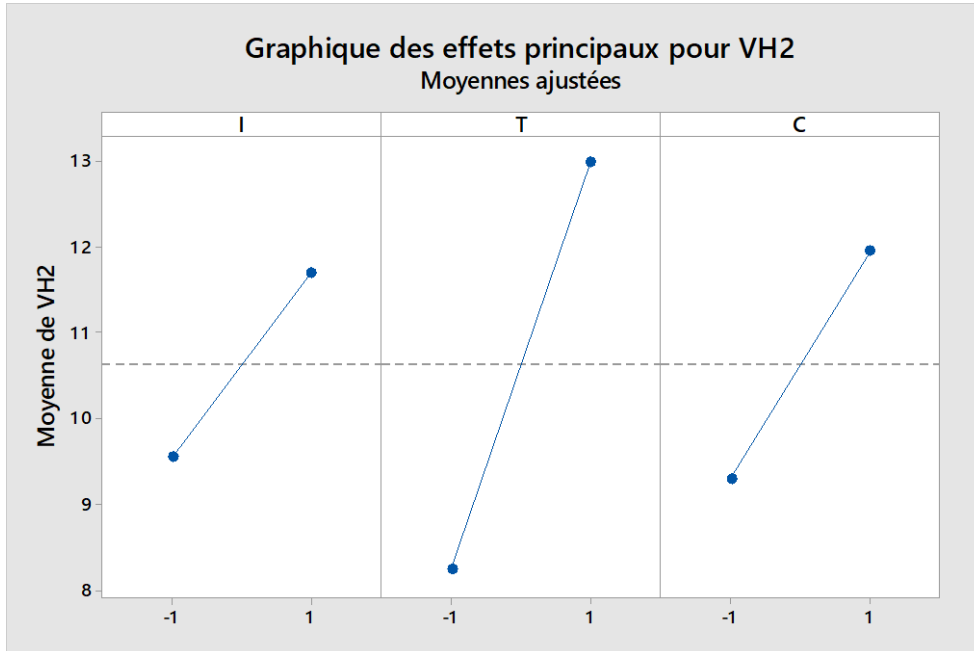


Figure 85: Diagramme des effets pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Al5%)

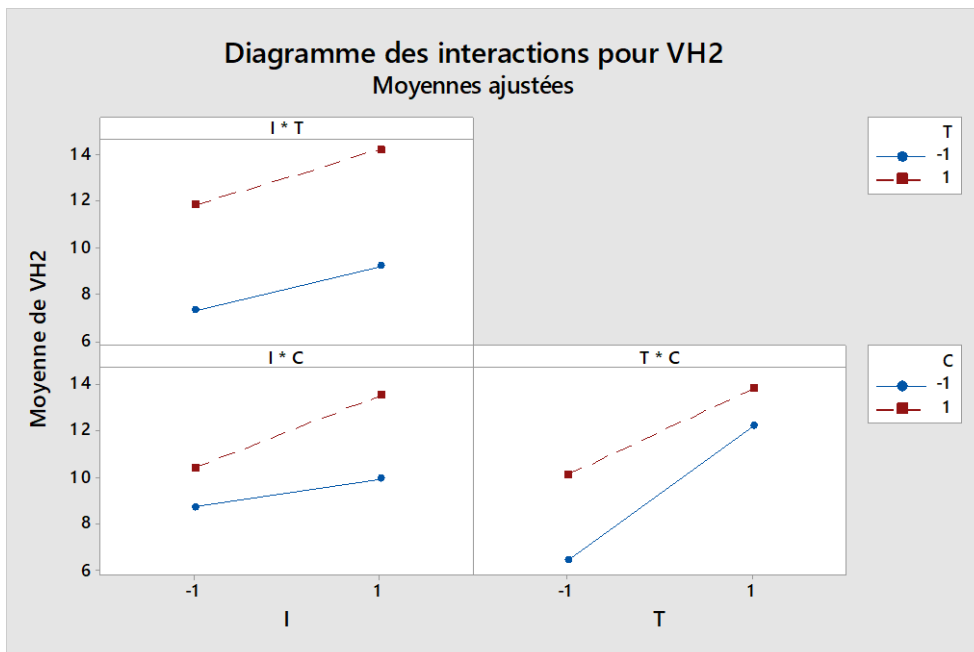


Figure 86: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.7 Plan 6Volts NaOH

Le graphique des effets principaux pour le plan 6Volts NaOH, représenté par la Figure 87, montre clairement que ces effets des trois facteurs étudiés sont tous significatifs. La température apparaît aussi comme étant la variable la plus importante.

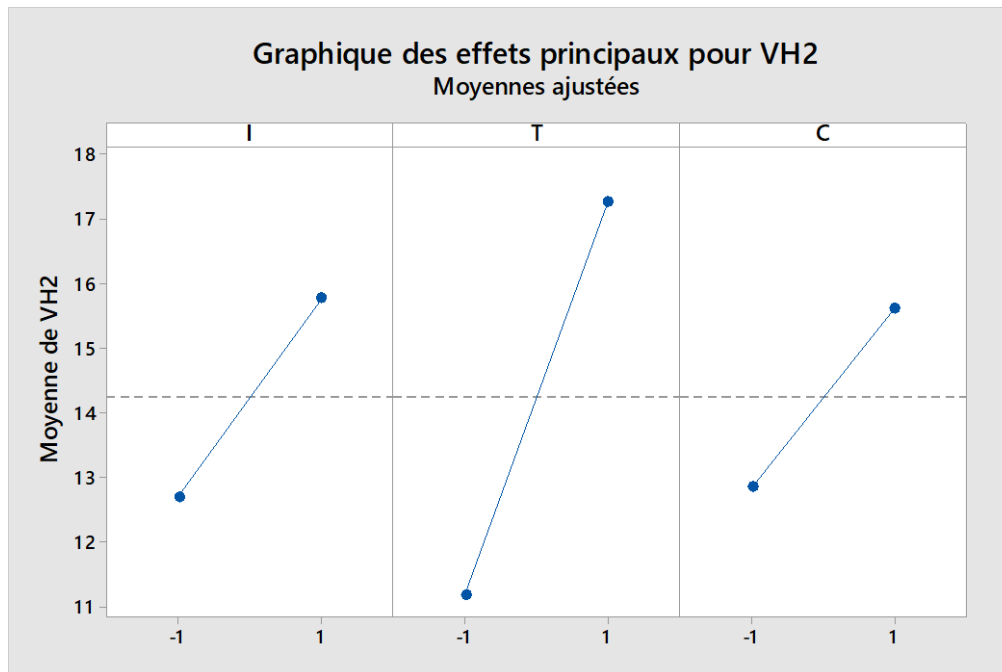


Figure 87: Diagramme des effets pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Al5%)

Le graphique des interactions représenté par la Figure 88, montre que les interactions I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Concentration) sont plus fortes que l'interaction I*T (Courant*Température). Il faut alors tenir compte de l'effet de la variation de la température sur le volume d'hydrogène à produire lorsqu'on applique des courants élevés. De même pour le cas de la concentration de NaOH, l'effet de cette concentration est très remarquable lorsqu'on applique des courants élevés. Cependant pour le cas des deux paramètres : température et concentration, l'effet de cette dernière est d'autant important lorsqu'on travaille à basse température. A hautes températures, la variation de la concentration de NaOH n'a pas une influence remarquable. L'analyse de ces interactions mène à bien comprendre les relations entre ces trois facteurs et par conséquent à prédire les conditions de productions les plus optimales.

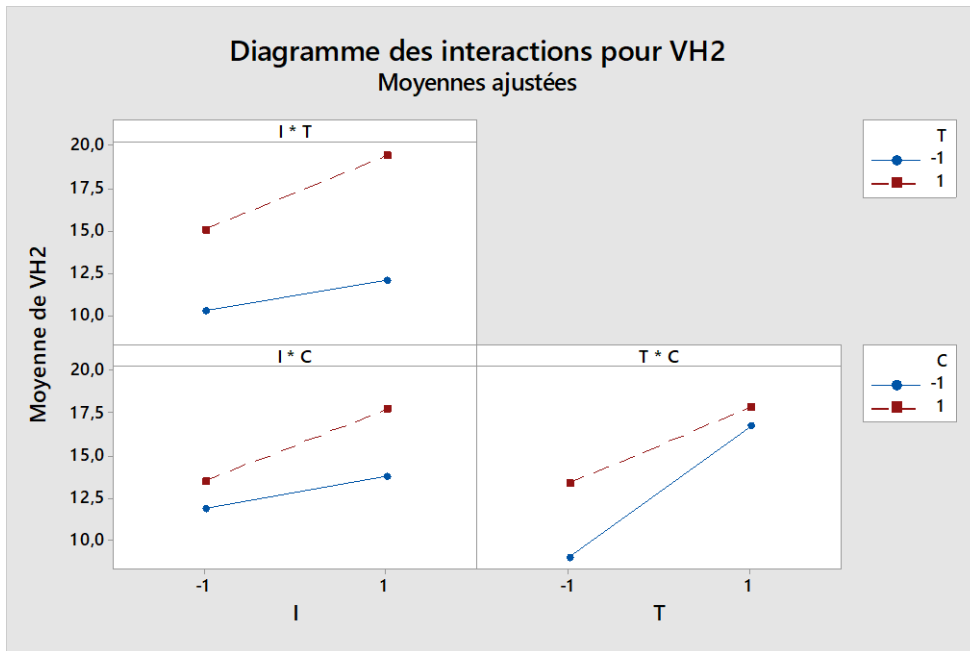


Figure 88 : Diagramme des interactions pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Al5%)

V.2.3.2.8 Plan 6Volts KOH

Dans le graphique des effets principaux du plan 6Volts KOH (Figure 89), il semble que les deux paramètres courant et concentration ont des effets similaires sur le volume d'hydrogène produit. La température apparaît comme étant le paramètre le plus affectant.

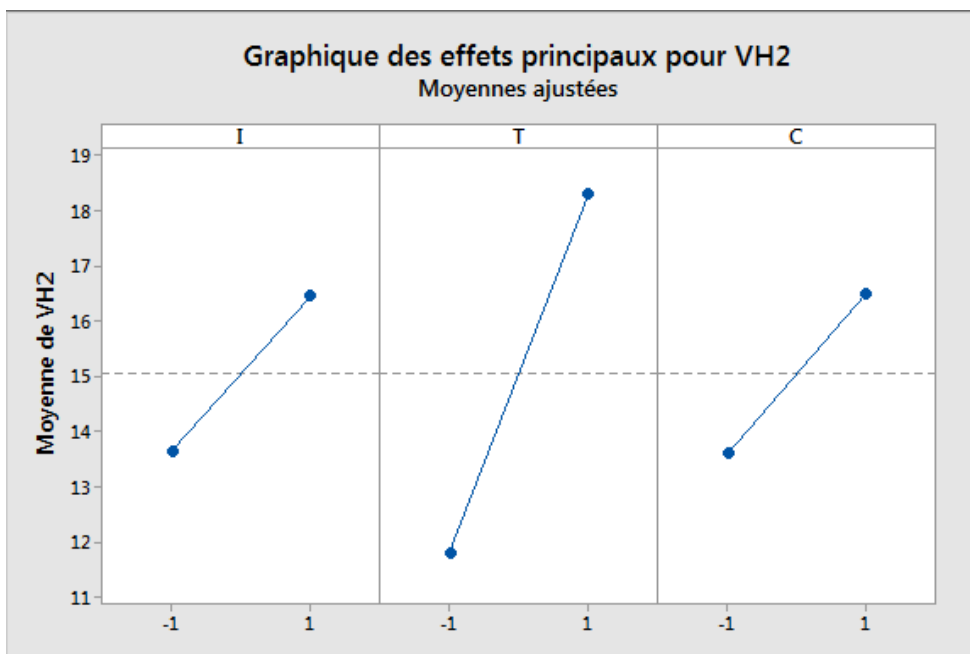


Figure 89: Diagramme des effets pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Al5%)

Dans le graphique des interactions (Figure 90), il semble que les interactions entre les trois facteurs ; courant, température et concentration sont significatifs. L'influence de la variation de la température ainsi que la concentration en KOH sur le volume d'hydrogène produit, est remarquable lorsqu'on applique des ampérages élevés. Par contre, l'effet du changement de la concentration de KOH sur le volume du gaz obtenu est plus grand lorsque la température du bain est moins élevée.

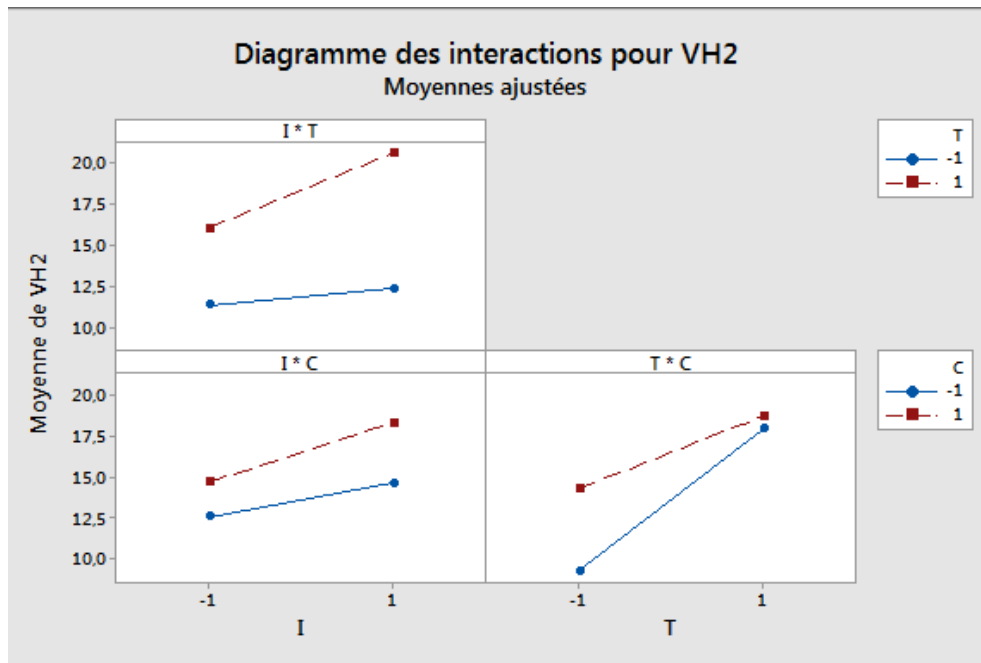


Figure 90: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Al5%)

V.3 Application des plans d'expériences sur la cathode Zn95%Cr5%

La deuxième cathode jugée meilleure pour la production d'hydrogène, est la cathode à base de Zn95%Cr5%. Dans cette section, nous allons définir les conditions les plus optimales de la production d'hydrogène en utilisant cette cathode.

Comme le cas de l'étude réalisée sur la cathode Zn95%Al5%, pour chaque électrolyte (NaOH et KOH), un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux, a été appliqué pour chaque voltage (de 3 à 6Volts). Les trois facteurs étudiés sont l'ampérage d'entrée, la température et la concentration de l'électrolyte. L'avantage de choisir un plan factoriel complet par rapport aux autres types de plans d'expériences, est qu'il s'agit d'un plan sans risque, c.-à-d. un plan qui permet de réaliser toutes les combinaisons possibles sans poser des hypothèses d'élimination de quelques essais.

V.3.1 Préparation de l'étude

Toujours et comme le cas de l'étude précédente, la grandeur d'intérêt fixée dans cette nouvelle étude, est le volume d'hydrogène produit pendant 4 minutes de réaction. En conséquence, l'objectif souhaité est de trouver les conditions de production qui permettront d'obtenir le maximum de volume.

Tous les essais planifiés selon les plans factoriels complets, sont réalisés en utilisant la cellule d'électrolyse d'eau déjà décrite au début du travail de cette thèse. Toutes les conditions imposées pour réaliser les expériences ont été bien respectées. Un tel plan nécessite une excellente organisation pour être mené à bien. Aussi, il est à signaler que chaque mesure est répétée 6 fois pour assurer la précision et la fiabilité des essais.

V.3.1.1 Définition des niveaux des facteurs

Chaque plan factoriel complet désigné par la suite de cette section, est un plan à trois facteurs prenant chacun deux niveaux : 2^3 . Les facteurs et leurs niveaux sont rassemblés dans le Tableau 31. Par conséquent, toutes les conclusions de l'expérimentation ne seront valables qu'à l'intérieur de ces domaines d'études.

Tableau 31: Facteurs et domaines d'études des plans factoriels complets choisis (Zn95%Cr5%)

N° plan	Voltage d'entrée	Facteurs	Symbole*		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
			NaOH	KOH		
1	3Volts	Courant (Amps)	X' ₃₁₁	X' ₃₂₁	0,08	0,25
		Température (°C)	X' ₃₁₂	X' ₃₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X' ₃₁₃	X' ₃₂₃	10	30
2	4Volts	Courant (Amps)	X' ₄₁₁	X' ₄₂₁	0,2	0,3
		Température (°C)	X' ₄₁₂	X' ₄₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X' ₄₁₃	X' ₄₂₃	10	30
3	5Volts	Courant (Amps)	X' ₅₁₁	X' ₅₂₁	0,3	0,4
		Température (°C)	X' ₅₁₂	X' ₅₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X' ₅₁₃	X' ₅₂₃	10	30
4	6Volts	Courant (Amps)	X' ₆₁₁	X' ₆₂₁	0,4	0,5
		Température (°C)	X' ₆₁₂	X' ₆₂₂	25	75
		Concentration (g/l)	X' ₆₁₃	X' ₆₂₃	10	30

*X'_{ijk} est le symbole du niveau d'un facteur où les indices ijk indiquent respectivement le voltage du plan factoriel complet, le type d'électrolyte (1 pour NaOH / 2 pour KOH) et le numéro du paramètre étudié.

V.3.1.2 Fixation des expériences à faire

Chaque plan factoriel complet comporte 8 essais. Le Tableau 32 présente un exemple des essais à réaliser pour les deux plans 3Volts NaOH et 3Volts KOH. Ainsi, pour chaque plan factoriel restant, les mêmes expériences doivent être réalisées pour les deux électrolytes étudiés (NaOH et KOH).

Tableau 32: Matrice d'expériences des plans 3 Volts NaOH et 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	1	1	-1	
5	-1	-1	1	
6	1	-1	1	
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

V.3.2 Expérimentation

Dans cette partie technique de l'étude. Les essais sont menés avec beaucoup de soin. Et les résultats sont consignés dans les matrices d'expériences présentées ci-dessous.

Tableau 33: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts NaOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	2
2	1	-1	-1	2,1
3	-1	1	-1	1,8
4	1	1	-1	7
5	-1	-1	1	2,8
6	1	-1	1	4,6
7	-1	1	1	3
8	1	1	1	9,2
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 34: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 3Volts KOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	1,4
2	1	-1	-1	1,5
3	-1	1	-1	1,1
4	1	1	-1	2,8
5	-1	-1	1	2,6
6	1	-1	1	3,8
7	-1	1	1	2,8
8	1	1	1	7
Niveau -	0,08	25	10	
Niveau +	0,25	75	30	

Tableau 35: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts NaOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	6
2	1	-1	-1	6,2
3	-1	1	-1	8,8
4	1	1	-1	11,4
5	-1	-1	1	6,2
6	1	-1	1	9,2
7	-1	1	1	8,6
8	1	1	1	11,8
Niveau -	0,2	25	10	
Niveau +	0,3	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 36: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 4Volts KOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	6,2
2	1	-1	-1	6,4
3	-1	1	-1	9,1
4	1	1	-1	11,6
5	-1	-1	1	6,4
6	1	-1	1	9,4
7	-1	1	1	8,8
8	1	1	1	12
Niveau -	0,2	25	10	
Niveau +	0,3	75	30	

Tableau 37: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5Volts NaOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	8,8
2	1	-1	-1	9,8
3	-1	1	-1	11,6
4	1	1	-1	16,2
5	-1	-1	1	8,6
6	1	-1	1	11,8
7	-1	1	1	12,2
8	1	1	1	15,0
Niveau -	0,3	25	10	
Niveau +	0,4	75	30	

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Tableau 38: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 5 Volts KOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	6,8
2	1	-1	-1	6,9
3	-1	1	-1	11,6
4	1	1	-1	10,4
5	-1	-1	1	9,6
6	1	-1	1	12,2
7	-1	1	1	11,6
8	1	1	1	14,8
Niveau -	0,3	25	10	
Niveau +	0,4	75	30	

Tableau 39: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts NaOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	10,8
2	1	-1	-1	14,2
3	-1	1	-1	18,0
4	1	1	-1	20,2
5	-1	-1	1	12,0
6	1	-1	1	15,2
7	-1	1	1	17,4
8	1	1	1	19,0
Niveau -	0,4	25	10	
Niveau +	0,5	75	30	

Tableau 40: Matrice d'expériences et résultats obtenus pour le plan 6Volts KOH Zn95%Cr5%

N° essai	Ampérage (Amps) Facteur 1	Température (°C) Facteur 2	Concentration (g/l) Facteur 3	Volume H ₂ (ml)
1	-1	-1	-1	10,6
2	1	-1	-1	10,8
3	-1	1	-1	14,8
4	1	1	-1	15,2
5	-1	-1	1	12,4
6	1	-1	1	15,2
7	-1	1	1	14,2
8	1	1	1	19,6
Niveau -	0,4	25	10	
Niveau +	0,5	75	30	

V.3.3 Interprétation des résultats

Afin de déterminer la fonction qui lie la réponse (le volume d'hydrogène produit) aux facteurs (courant, température et concentration), le même modèle mathématique déjà décrit par l'Eq. 25, et choisi a priori (*modèle PDAI⁹⁷*), sera aussi utilisé pour le cas de la cathode Zn95%Cr5%:

$$Y' = a'_0 + a'_1X'_1 + a'_2X'_2 + a'_3X'_3 + a'_{12}X'_1X'_2 + a'_{13}X'_1X'_3 + a'_{23}X'_2X'_3 + a'_{123}X'_1X'_2X'_3 \quad \text{Eq. 34}$$

Dans ce modèle, les lettres ont la signification suivante : Y' est la réponse (volume H₂/4min), les X'_i sont les niveaux des facteurs, les a'_i sont les effets des facteurs, les a'_{ij} sont les interactions entre les facteurs (interaction d'ordre 2), les a'_{123} est l'interaction entre les trois facteurs (interaction d'ordre 3).

Il y a alors 8 coefficients, soit 8 inconnues. Pour chaque plan factoriel complet, les 8 essais réalisés vont permettre de calculer ces 8 inconnues. La résolution de ce système d'équations est réalisée grâce au logiciel *Minitab 17*.

V.3.3.1 Modélisation mathématique

Ce même modèle de base sera utilisé pour modéliser l'ensemble des résultats obtenus dans le cas de la cathode Zn95%Cr5%. Mais les coefficients seront fort probablement différents d'un plan à l'autre. La représentation mathématique finale ne sera pas la même pour chaque réponse.

Alors, selon le voltage appliqué, quatre modèles ont été définis pour chaque électrolyte. Le volume d'hydrogène produit peut être facilement décrit en fonction des trois facteurs étudiés selon les équations ci-dessous (unités codées). Par la suite, ces relations mathématiques seront exploitées par le logiciel *Minitab 17* pour faire tous les calculs et tracer tous les graphiques.

Pour le cas de NaOH :

$$\begin{aligned} 3\text{Volts} \quad V(H_2) = & 4,063 + 1,663X'_{311} + 1,187X'_{312} + 0,8375X'_{313} & \text{Eq. 35} \\ & + 1,187X'_{311}X'_{312} + 0,3375X'_{311}X'_{313} + 0,0125X'_{312}X'_{313} \\ & - 0,0875X'_{311}X'_{312}X'_{313} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4\text{Volts} \quad V(H_2) = & 8,525 + 1,125X'_{411} + 1,625X'_{412} + 0,425X'_{413} + 0,325X'_{411}X'_{412} & \text{Eq. 36} \\ & + 0,425X'_{411}X'_{413} + 0,375X'_{412}X'_{413} - 0,275X'_{411}X'_{412}X'_{413} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 5\text{Volts} \quad V(H_2) = & 11,75 + 1,45X'_{511} + 2X'_{512} + 0,15X'_{513} + 0,4X'_{511}X'_{512} & \text{Eq. 37} \\ & + 0,05X'_{511}X'_{513} - 0,3X'_{512}X'_{513} - 0,5X'_{511}X'_{512}X'_{513} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6\text{Volts} \quad V(H_2) = & 15,85 + 1,3X'_{611} + 2,8X'_{612} + 0,05X'_{613} - 0,35X'_{611}X'_{612} & \text{Eq. 38} \\ & - 0,1X'_{611}X'_{613} - 0,5X'_{612}X'_{613} - 0,05X'_{611}X'_{612}X'_{613} \end{aligned}$$

Pour le cas de KOH :

$$\begin{aligned} 3\text{Volts} \quad V(H_2) = & 2,875 + 0,9X'_{321} + 0,55X'_{322} + 1,175X'_{323} + 0,575X'_{321}X'_{322} & \text{Eq. 39} \\ & + 0,45X'_{321}X'_{323} + 0,3X'_{322}X'_{323} + 0,175X'_{321}X'_{322}X'_{323} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4\text{Volts} \quad V(H_2) = & 8,737 + 0,4125X'_{421} + 1,637X'_{422} + 1,113X'_{423} & \text{Eq. 40} \\ & - 0,3875X'_{421}X'_{422} + 0,4375X'_{421}X'_{423} - 0,3125X'_{422}X'_{423} \\ & - 0,2625X'_{421}X'_{422}X'_{423} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 5\text{Volts} \quad V(H_2) = & 10,49 + 0,5875X'_{521} + 1,613X'_{522} + 1,563X'_{523} & \text{Eq. 41} \\ & - 0,0875X'_{521}X'_{522} + 0,8625X'_{521}X'_{523} - 0,4625X'_{522}X'_{523} \\ & + 0,2375X'_{521}X'_{522}X'_{523} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6\text{Volts} \quad V(H_2) = & 14,10 + 1,1X'_{621} + 1,85X'_{622} + 1,25X'_{623} + 0,35X'_{621}X'_{622} & \text{Eq. 42} \\ & + 0,95X'_{621}X'_{623} - 0,3X'_{622}X'_{623} - 0,3X'_{621}X'_{622}X'_{623} \end{aligned}$$

La Figure 91 montre une comparaison des volumes expérimentaux et ceux prédits par les modèles postulés (symboles de losanges (bleu)). De même, le coefficient de détermination R^2 est égal à 1 pour tous les modèles obtenus.

Cela implique que les équations de régression peuvent décrire les volumes réels dans les domaines d'étude des trois facteurs étudiés. Et pour s'assurer de la fiabilité des prédictions des différents modèles obtenus, comme le cas de l'étude réalisée sur la cathode Zn95%Al5%, nous avons rajouté pour chaque plan des points de validation à l'intérieur de ses domaines d'études. Ainsi, la présente les résultats des tests de validation (symboles de triangles (orange)). Les R^2_v obtenus, sont compris entre 0,98 et 1 pour tous les modèles.

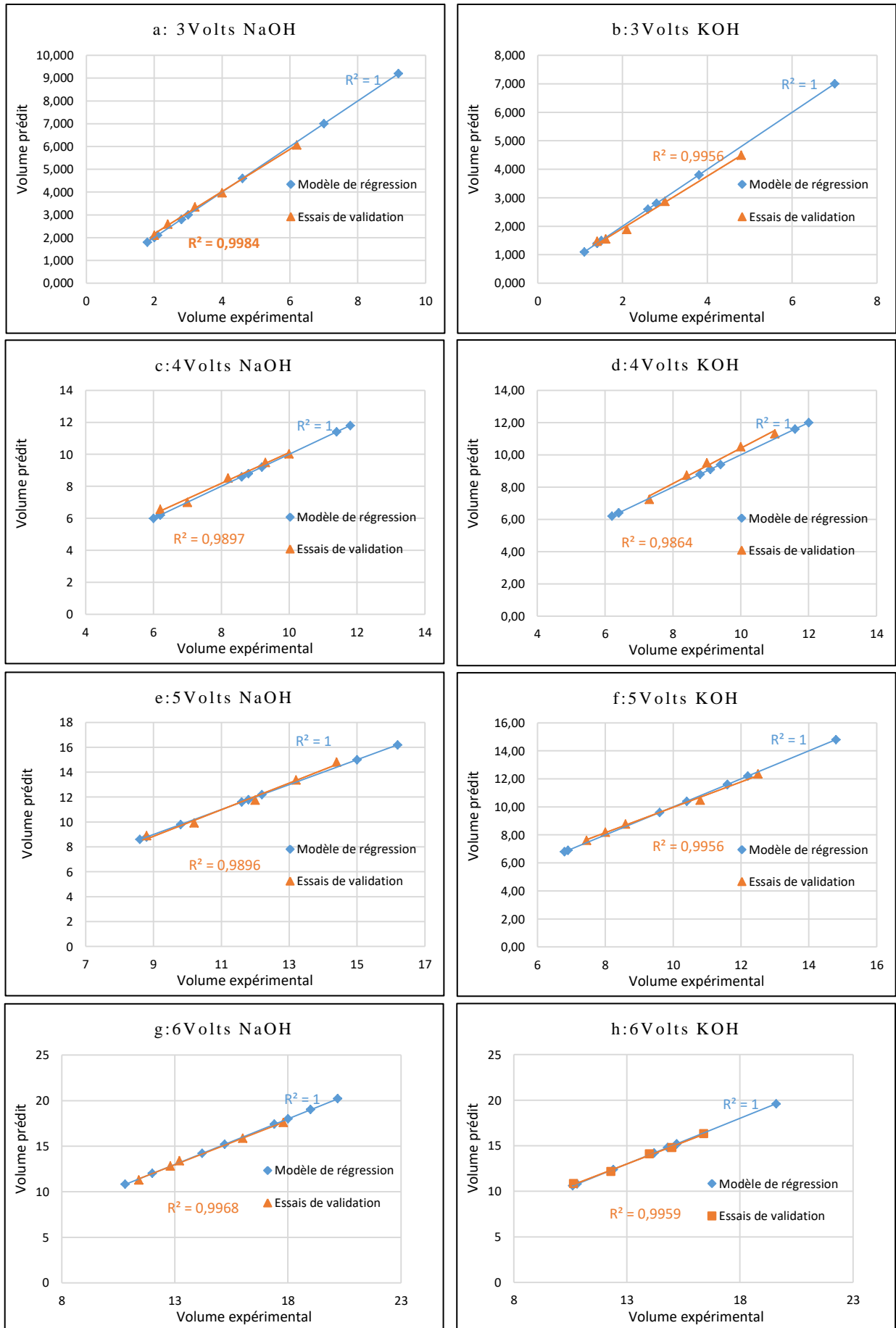


Figure 91: Comparaison entre les volumes expérimentaux et volumes calculés pour tous les plans factoriels complets dans le cas de la cathode Zn95%Cr5%

V.3.3.2 Effets des facteurs et leurs interactions

Après avoir défini les modèles mathématiques des différents plans factoriels complets, Il est maintenant plus facile de calculer les effets des facteurs et leurs interactions.

En effet, l'influence des trois facteurs étudiés et de leurs interactions sur le volume de l'hydrogène produit, est évaluée par l'intermédiaire des coefficients des modèles mathématiques décrits au paragraphe précédent.

Le calcul de ces effets est effectué grâce au logiciel *Minitab 17*. Les résultats obtenus sont affichés dans le Tableau 41.

Tableau 41: Effets et interactions des facteurs (unités codées), cas de la cathode Zn95%Cr5%

Effet	Valeurs des effets et interactions estimés selon le plan (unités codées)							
	NaOH				KOH			
	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts	3Volts	4Volts	5Volts	6Volts
I	3,325	2,250	2,900	2,600	1,800	0,825	1,175	2,200
T	2,375	3,250	4,000	5,600	1,100	3,275	3,225	3,700
C	1,675	0,850	0,300	0,100	2,350	2,225	3,125	2,500
I*T	2,375	0,65	0,800	-0,700	1,150	-0,775	-0,175	0,700
I*C	0,675	0,850	0,100	-0,200	0,900	0,875	1,725	1,900
T*C	0,025	-0,750	-0,600	-1,000	0,600	0,625	-0,925	-0,600
I*T*C	-0,175	-0,550	-1,000	-0,100	0,350	-0,525	0,475	0,600

I : courant ;
T : température ;
C : concentration ;
I*T : interaction courant-température
I*T*C : interaction courant-température-concentration

Comme le cas de la cathode Zn95%Al5%, dans la présente étude les trois facteurs (courant, température et concentration) ont aussi un effet croissant sur la production de l'hydrogène peu importe les conditions de réaction mises en place. La température est aussi jugée le facteur le plus influent sauf le cas des deux plans factoriels 3Volts NaOH et 3Volts KOH, où le courant et la concentration sont les paramètres les plus affectants. Pour chaque plan, les interactions entre les paramètres, se diffèrent. La présence alors de ces interactions ne permet pas d'étudier l'influence d'un facteur à partir du seul effet principal sur le volume produit, car lorsqu'on change le niveau d'un facteur, on modifie les effets de tous les autres facteurs. Cela implique la nécessité d'interpréter les deux diagrammes en parallèle : le diagramme des effets principaux et le diagramme des interactions (voir paragraphes suivants).

V.3.3.2.1 Plan 3Volts NaOH

La Figure 92 affiche le diagramme des effets principaux pour le pan 3Volts NaOH dans le cas de la cathode Zn95%Cr5%. Ce graphique montre que le courant appliqué est nettement le facteur le plus influent sur la production de l'hydrogène. Mais aucun facteur ne peut être négligé car tous modifient suffisamment ce volume. Par conséquent, il faut les prendre en considération. Dans ce graphique des effets principaux, il semble que le courant 0,25Amps est associé à la plus forte valeur de volume produit à 3Volts.

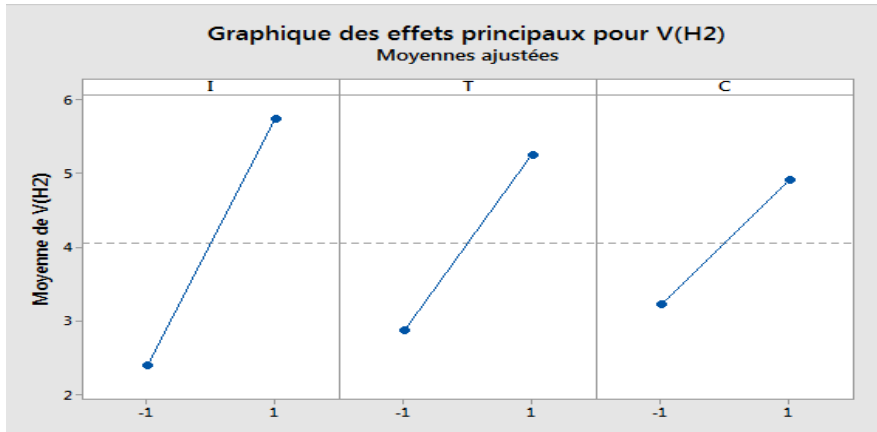


Figure 92: Diagramme des effets pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

Pour affiner la compréhension de ces résultats, il faut tenir compte des effets des interactions entre les trois facteurs (courant, température et concentration). Ainsi, la Figure 93 présente le diagramme des profils d'interactions dans le cas du plan 3Volts NaOH. Une première constatation de ce diagramme montre que l'interaction T*C (Température*Concentration) est négligeable. La concentration de NaOH n'affecte pas la relation entre la température du bain et le volume d'hydrogène produit.

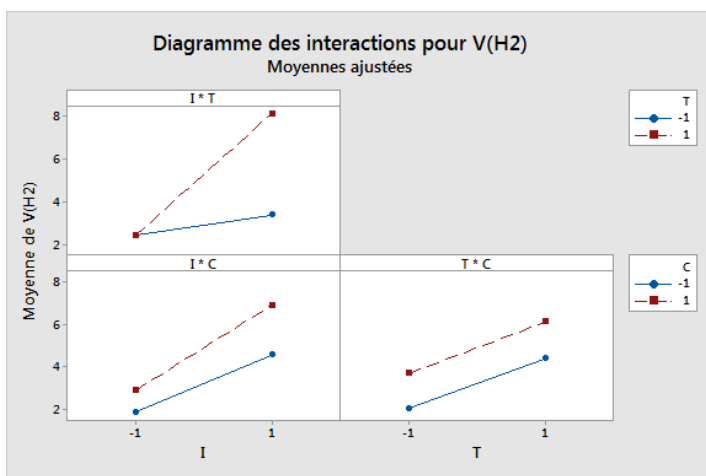


Figure 93: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

Pour le cas de l'interaction I*T (Courant*Température) (Figure 93), le graphique montre que lorsque l'ampérage appliqué est au niveau bas (0,08Amps), le volume produit est presque identique pour les deux niveaux de la température, l'augmentation alors de la température ne permet pas d'élever la quantité d'hydrogène produit lorsqu'on applique un courant faible. Cependant, avec un courant élevé (0,25Amps), le changement de la température est associé à un changement remarquable du volume produit. Le volume produit à une température élevée (75°C) et un courant élevé (0,25Amps) est le plus grand. Le graphique montre aussi que l'interaction I*C (Courant*Concentration) est significatif, l'effet de la concentration de NaOH sur le volume d'hydrogène est plus grand pour un courant élevé que pour un courant faible.

V.3.3.2.2 Plan 3Volts KOH

Le graphique des effets principaux, pour le cas du plan 3Volts KOH, est représenté dans la Figure 94. Les lignes des effets des trois facteurs (courant, température et concentration) ne sont pas horizontales, il existe alors des effets principaux pour toutes ces variables. Les résultats, de la fonction *Analyser un plan factoriel (logiciel Minitab 17)*, confirment que les effets principaux sont tous statistiquement significatifs. La concentration est le facteur le plus influent, suivie par le courant et puis la température. Il y alors une différence entre le plan 3Volts NaOH et le plan 3Volts KOH. Le type de l'électrolyte utilisé affecte les résultats obtenus.

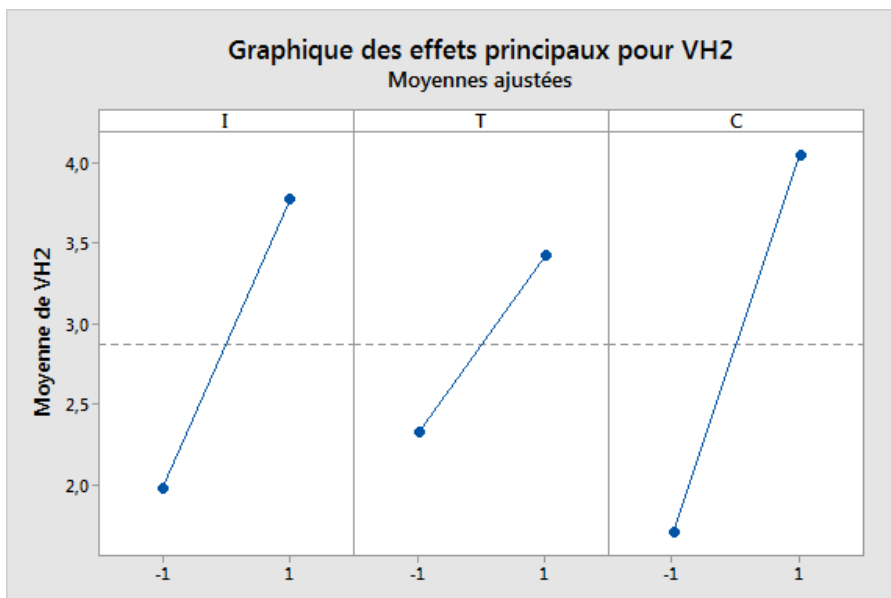


Figure 94: Diagramme des effets pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)

Afin de compléter l'interprétation des résultats obtenus, il faut tenir compte des effets des interactions. La Figure 95 présente le diagramme des interactions entre les trois facteurs. L'analyse de ce graphique montre que les interactions sont statistiquement significatives, l'interaction I*T (Courant*Température) apparaît comme la plus forte par rapport aux deux autres interactions I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Concentration).

Pour le cas de l'interaction I*T (Courant*Température) (Figure 95), le résultat montre que la variation de la température a une influence importante sur la relation entre le courant appliqué et le volume produit. Lorsqu'on applique un faible courant, le volume produit reste le même pour les deux valeurs de température utilisées. Cependant, lorsqu'on applique un courant élevé, le volume produit change et augmente continuellement avec l'augmentation de la température.

Pour le cas des deux interactions I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Concentration) (Figure 95), presque la même allure de graphique est observée. L'effet de la concentration de KOH sur le volume d'hydrogène est, plus grand pour un courant élevé que pour un courant faible, et aussi plus grand pour une température élevée que pour une température faible.

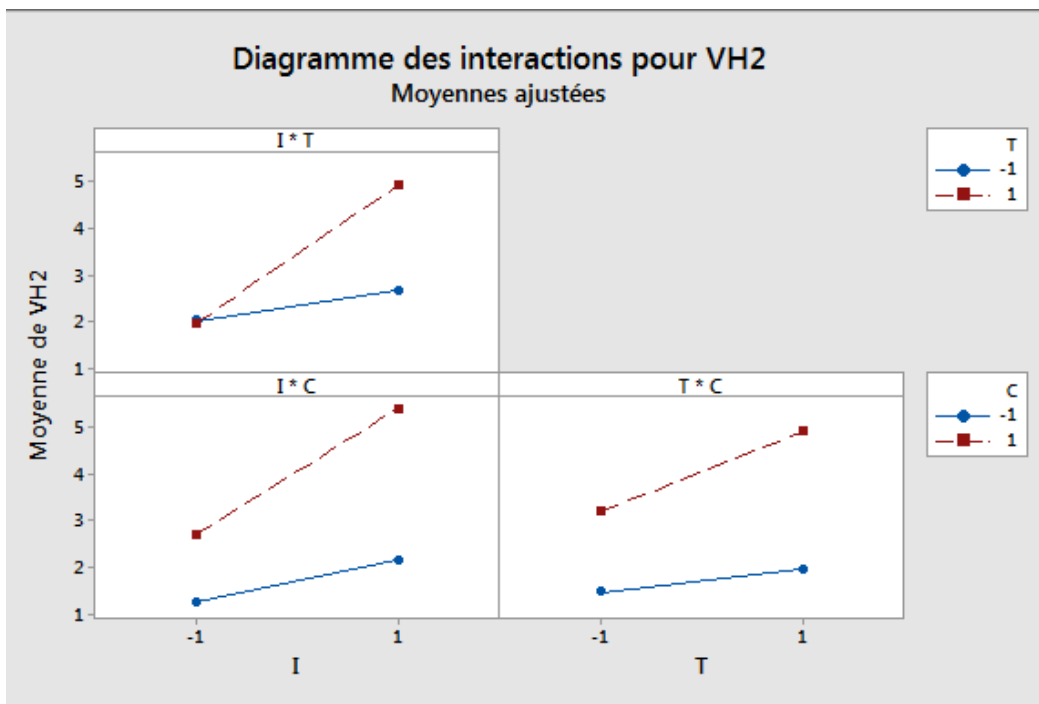


Figure 95: Diagramme des interactions pour le plan 3Volts KOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.3 Plan 4Volts NaOH

La Figure 96 présente le graphique des effets pour le cas du plan 4Volts NaOH. La température est jugée la variable la plus influente tandis que la concentration de NaOH apparait comme le facteur le moins influent.

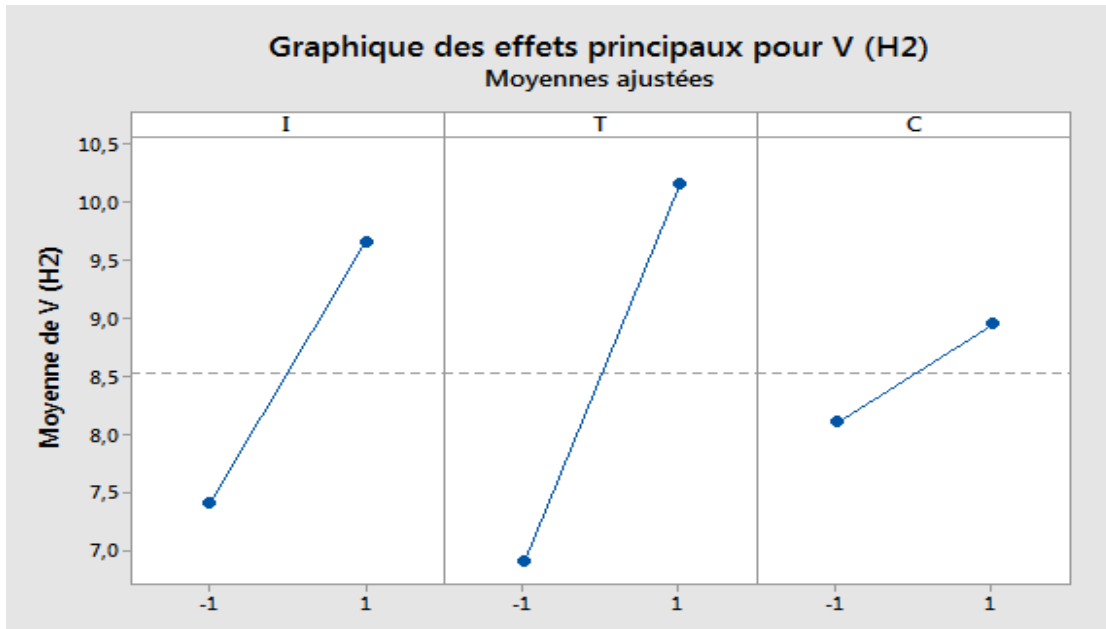


Figure 96: Diagramme des effets pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

La Figure 97 présente le graphique des interactions entre les trois variables (courant, température et concentration). Tout d'abord, une première constatation montre que, pour l'interaction I*T (Courant*Température), l'effet de la température sur le volume d'hydrogène est plus grand pour un courant élevé que pour un courant faible.

La relation entre le volume d'hydrogène et le courant dépend de la concentration de NaOH. Lorsque l'ampérage appliqué est au niveau bas, la valeur du volume produit est presque identique pour les deux concentrations utilisées (10g/l et 30g/l en NaOH). Cependant, avec un ampérage élevé, le changement de la concentration mène à produire des volumes différents.

La relation entre le volume d'hydrogène et la température du bain électrolytique dépend aussi de la concentration de NaOH. A une faible température, la concentration de NaOH a un effet remarquable sur la quantité d'hydrogène produite. Mais, à haute température, le changement de la concentration n'influe pas cette quantité produite.

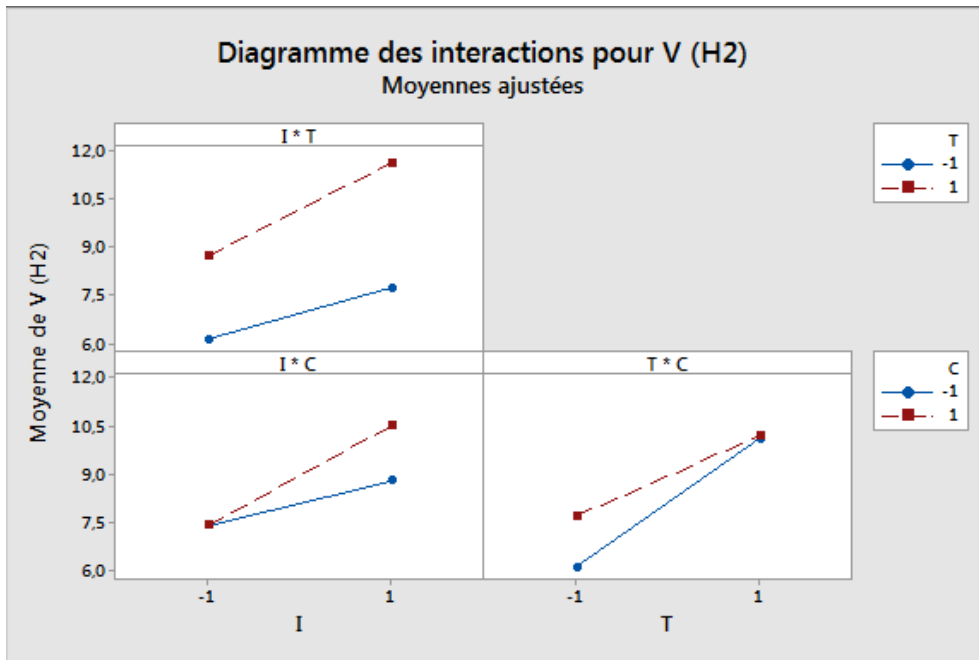


Figure 97: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.4 Plan 4Volts KOH

Dans le cas du plan 4Volts KOH, la Figure 98 représente le graphique des effets principaux des trois paramètres étudiés (courant, température et concentration). Dans cette étude, la concentration est aussi jugée la variable la plus influente, mais le courant est devenu le facteur le moins affectant.

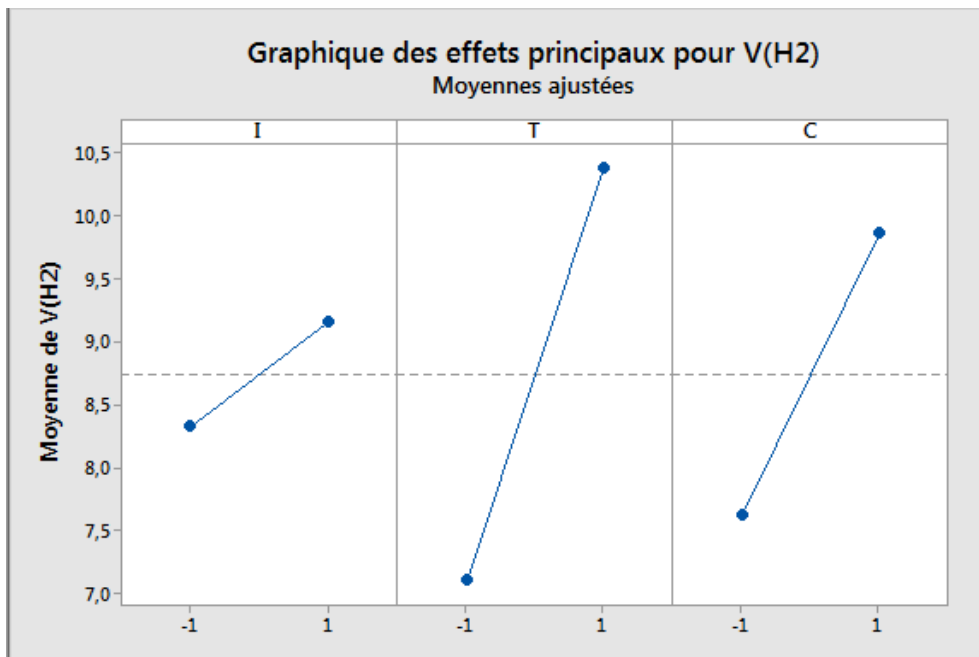


Figure 98: Diagramme des effets pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Cr5%)

La Figure 99 représente le graphique des interactions. L'analyse de ces interactions montre qu'elles sont tous significatifs et qu'il faut prendre en considération lors de l'interprétation des résultats obtenus.

Tout d'abord, pour le cas de l'interaction I*T (Courant*Température), la température influe beaucoup le volume d'hydrogène produit lorsqu'on applique un faible ampérage.

Ensuite pour le cas de l'interaction I*C (courant*concentration), l'influence du changement de la concentration sur la réponse étudiée, est remarquable lorsque le courant appliqué est à haut niveau. De même pour l'interaction T*C (Température*Concentration), l'effet de la concentration de KOH apparait bien lorsqu'on travaille à haute température.

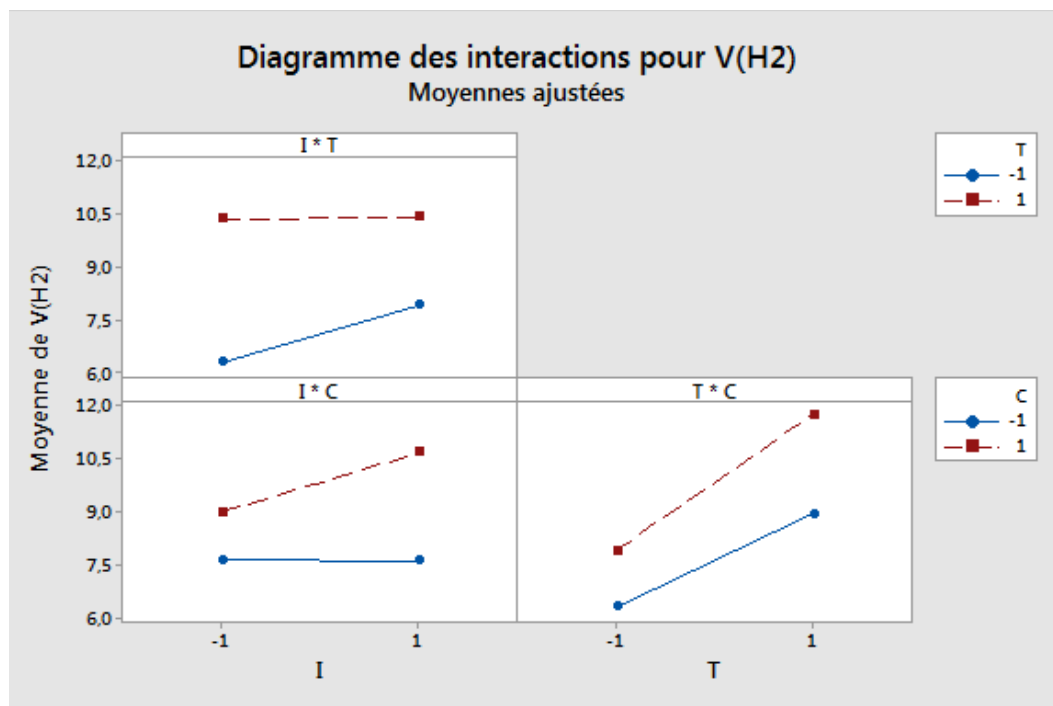


Figure 99: Diagramme des interactions pour le plan 4Volts KOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.5 Plan 5Volts NaOH

Le graphique des effets principaux des trois facteurs (courant, température et concentration) est représenté par la Figure 100. Les lignes n'étant pas horizontales, il existe des effets principaux pour toutes ces variables. Les résultats montrent que la concentration de la solution NaOH a un faible effet sur le volume d'hydrogène produit tandis que la température et le courant ont des effets remarquables.

Le graphique des interactions est représenté par Figure 101. D'après l'analyse de ce graphique, il semble que l'interaction I*C (Courant*Concentration) est très faible.

Chapitre V : Optimisation de la production d'hydrogène par la méthode des plans d'expériences

Dans le cas de l'interaction I*T (Courant*Température), la température a un effet significatif sur le volume d'hydrogène produit lorsque le courant appliqué est élevé. Et dans le cas de l'interaction T*C (Température*Concentration), les lignes aussi ne sont pas parallèles, cela implique que cette interaction est significatif. Selon cette interaction, le volume d'hydrogène le plus grand, est enregistré lorsqu'on a appliqué un faible courant à haute température.

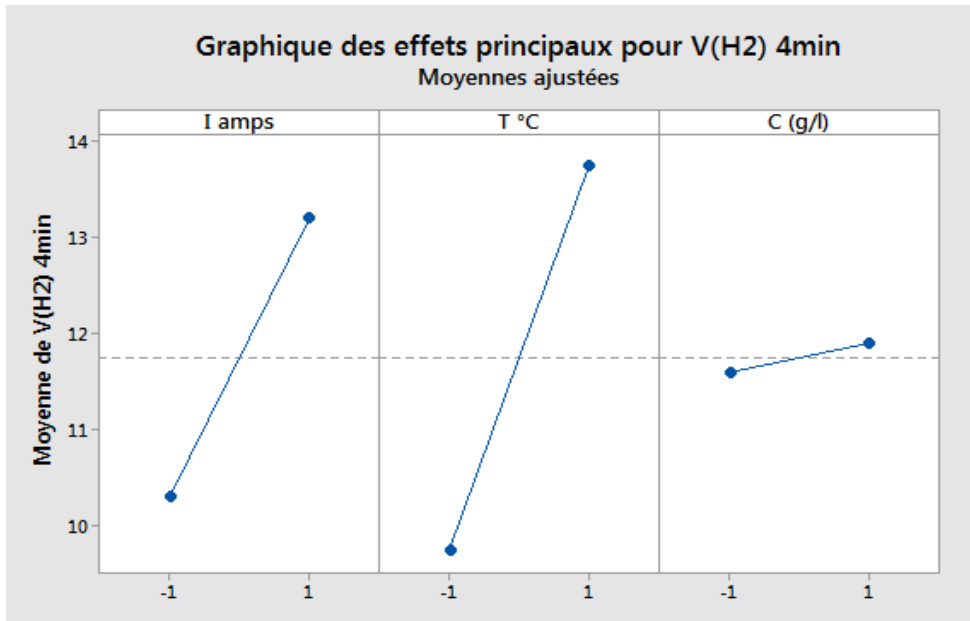


Figure 100: Diagramme des effets pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

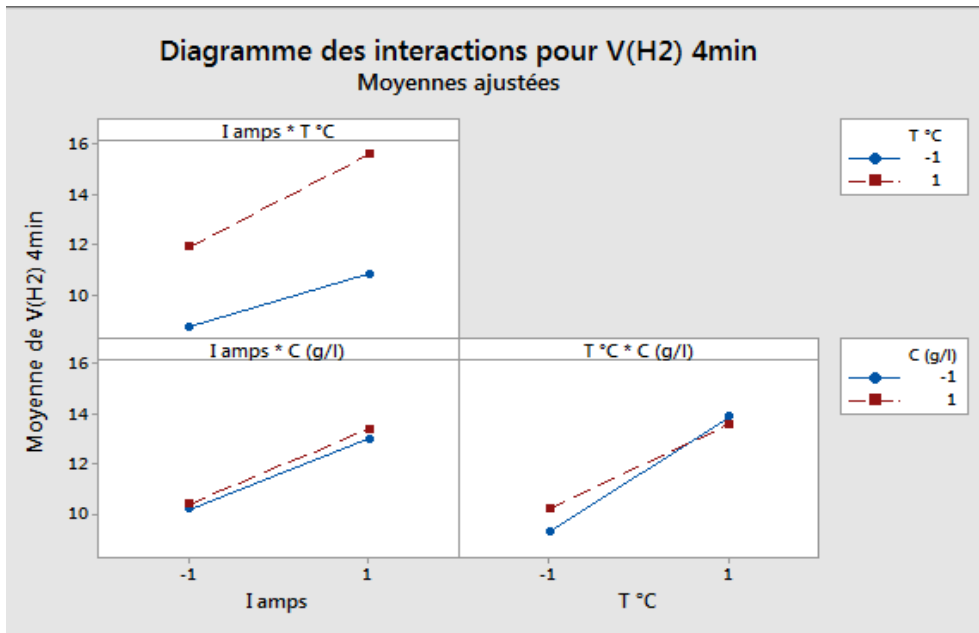


Figure 101: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.6 Plan 5Volts KOH

Pour le cas du plan 5Volts KOH, il existe une différence due au changement de l'électrolyte. Ainsi, la Figure 102 représente les effets principaux des trois paramètres étudiés (courant, température et concentration) sur le volume d'hydrogène produit. La température et la concentration de KOH semblent avoir des effets similaires. Le courant est moins influent que les deux autres paramètres.

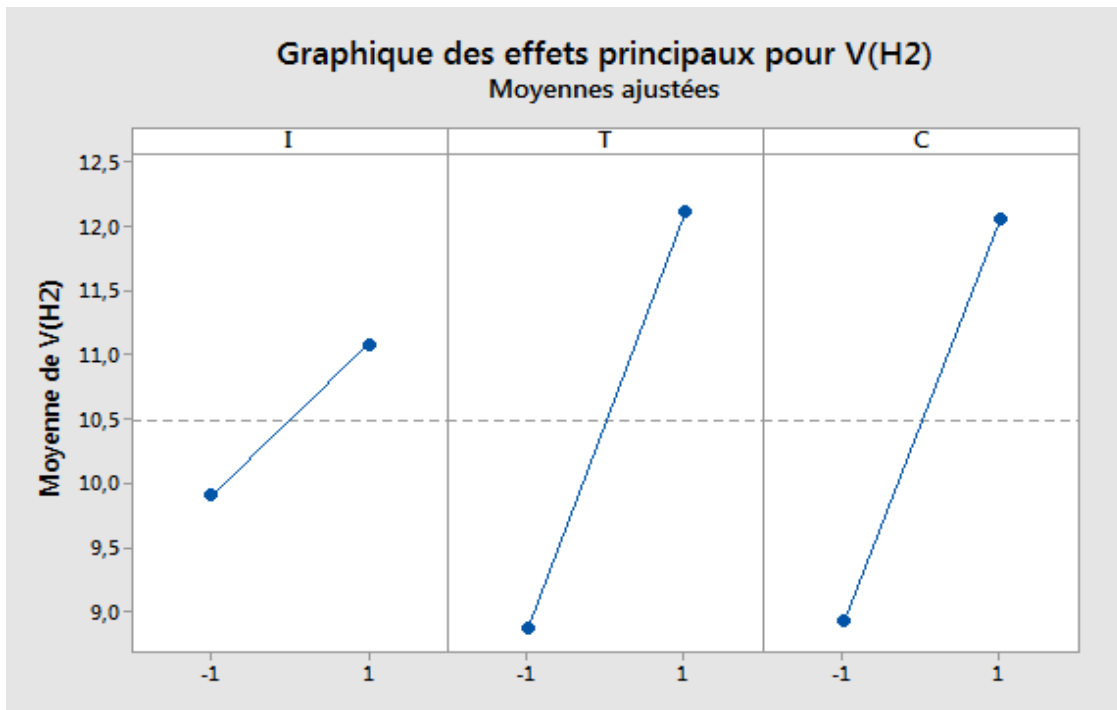


Figure 102: Diagramme des effets pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Cr5%)

La Figure 103 représente le diagramme des interactions. L'interaction entre le courant et la température peut être négligeable devant les autres interactions. Les droites des effets sont presque parallèles, par conséquent, aucun facteur n'affecte la relation entre la réponse (le volume produit) et l'autre facteur.

Dans le même graphique, on constate d'une part, que la concentration de KOH a un effet remarquable sur la quantité d'hydrogène produit lorsque l'ampérage appliqué est au niveau haut (interaction I*C). D'autre part, la concentration de KOH influe beaucoup le volume produit lorsqu'on travaille à faible température.

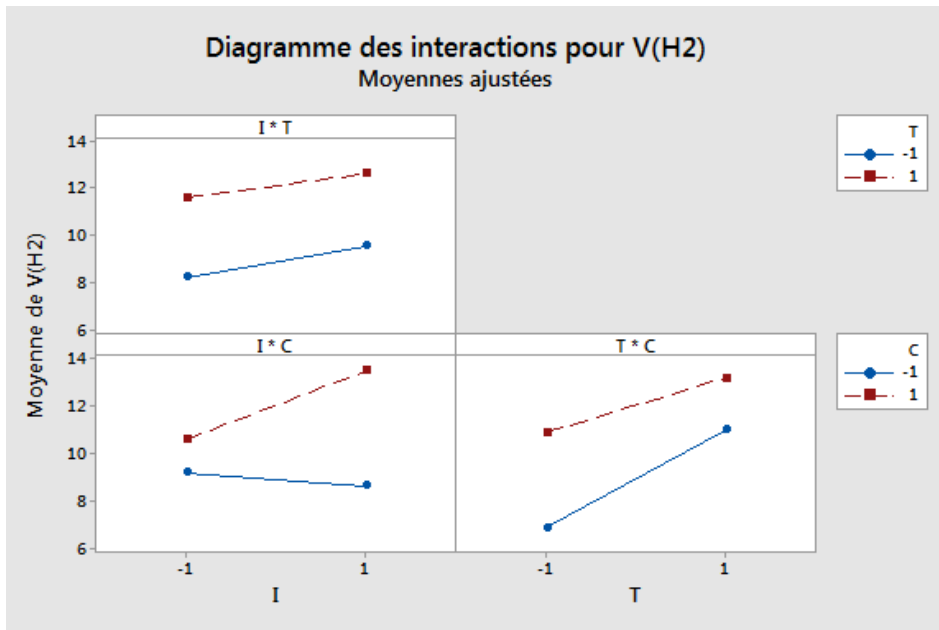


Figure 103: Diagramme des interactions pour le plan 5Volts KOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.7 Plan 6Volts NaOH

Le graphique des effets principaux pour le plan 6Volts NaOH, représenté par la Figure 104, montre clairement que la température apparaît aussi comme étant la variable la plus importante mais la concentration semble n'influe pas le volume d'hydrogène produit.

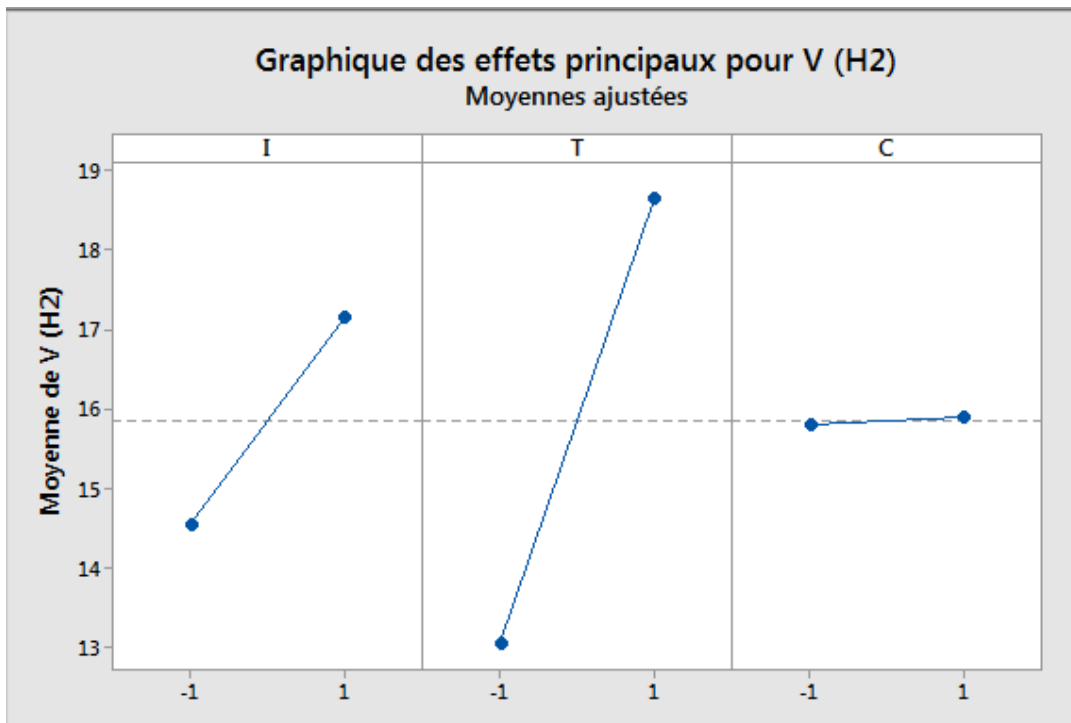


Figure 104: Diagramme des effets pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

Le graphique des interactions représenté par la Figure 105, montre que les interactions I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Concentration) sont plus fortes que l'interaction I*T (Courant*Température). En effet, la concentration affecte la relation entre le volume d'hydrogène et le courant appliqué. Lorsque la concentration de NaOH augmente, le volume d'hydrogène produit augmente à courant faible, et diminue légèrement à courant élevé. La même remarque a été observée dans le cas de l'interaction T*C (Température*Concentration). En augmentant la concentration de la solution, le volume d'hydrogène produit augmente si la température est moins élevée et diminue si cette température est plus élevée.

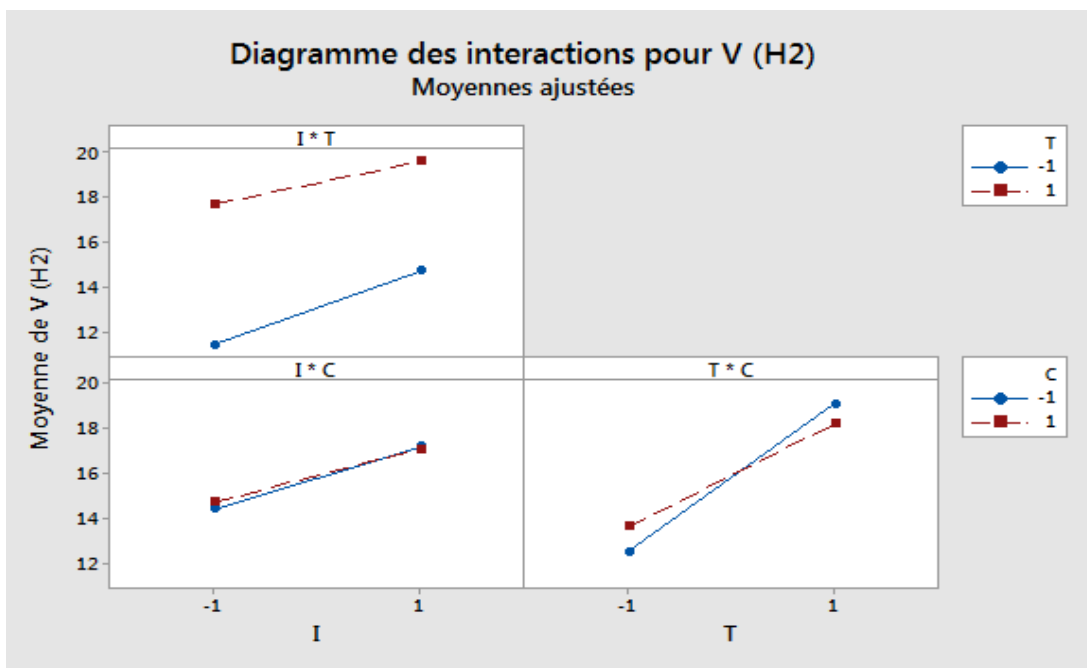


Figure 105: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts NaOH (Zn95%Cr5%)

V.3.3.2.8 Plan 6Volts KOH

La Figure 106 présente les effets principaux pour le plan 6Volts KOH. Les trois variables (courant, température et concentration) ont des effets significatifs sur le volume d'hydrogène produit.

La Figure 107 présente le graphique des interactions. Les trois interactions I*T (Courant*Température), I*C (Courant*Concentration) et T*C (Température*Concentration) ne sont pas négligeables.

Pour la première interaction I*T (Courant*Température), l'effet de la température sur le volume produit est plus grand lorsqu'on applique un courant élevé. Et pour l'interaction T*C

(Température*Concentration), l'effet de la concentration est plus grand sur la quantité du gaz produit, lorsqu'on travaille à basse température.

Pour le cas de l'interaction I*C (Courant*Concentration), si le courant utilisé est au niveau bas, l'effet du changement de la concentration de KOH sur le volume produit est très faible. Cependant, si le courant appliqué est au niveau haut, le changement de la concentration affecte beaucoup le volume du gas produit.

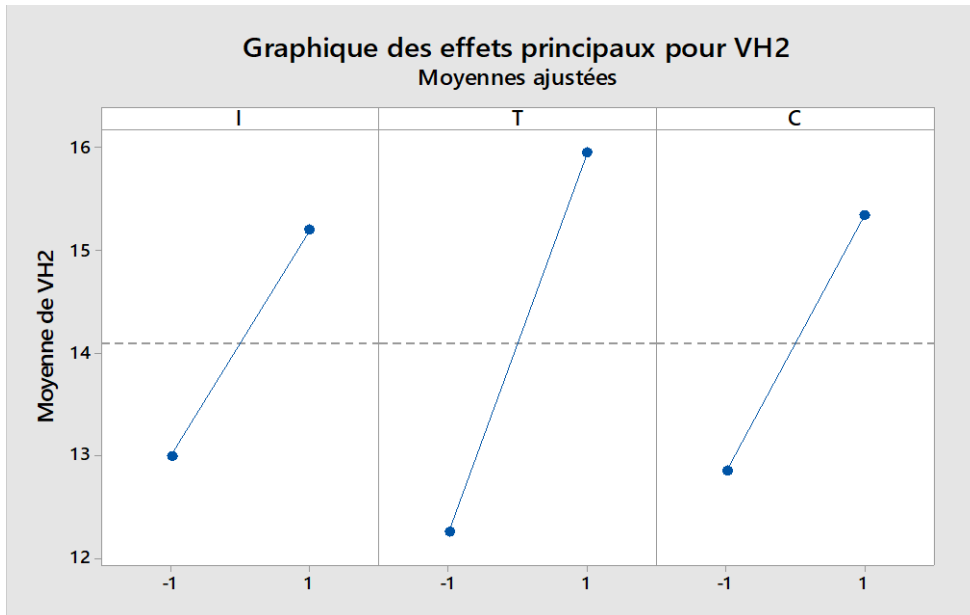


Figure 106: Diagramme des effets pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Cr5%)

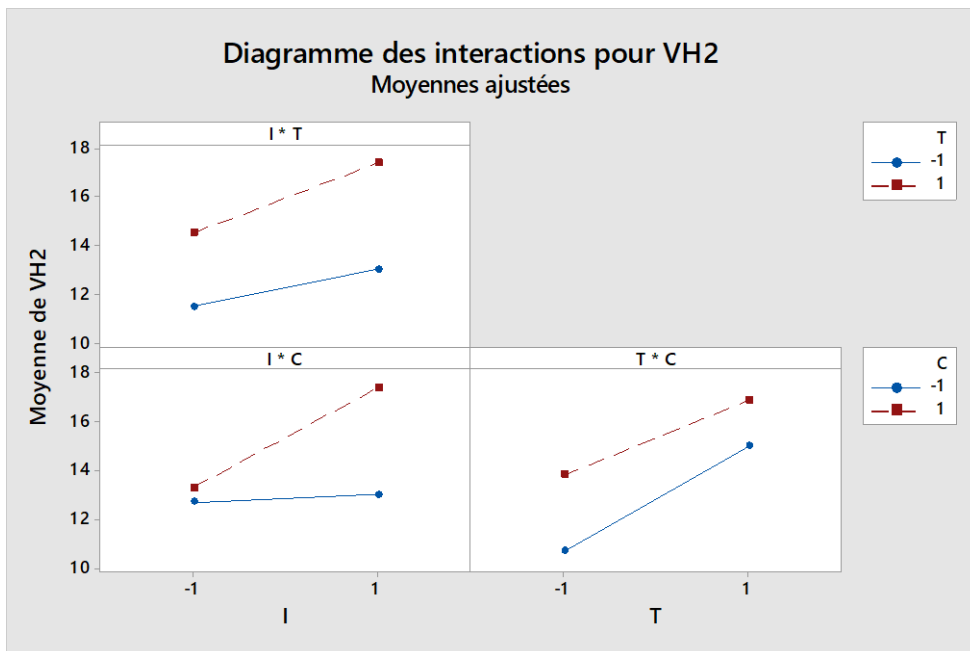


Figure 107: Diagramme des interactions pour le plan 6Volts KOH (Zn95%Cr5%)

V.4 Etude comparative

Ce paragraphe expose une étude comparative de l'ensemble des résultats obtenus pour la production de l'hydrogène en utilisant les deux meilleures cathodes : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5% (% massique). C'est un résumé des résultats des études réalisées pour tous les plans factoriels complets déjà décrits précédemment.

Dans la présente étude, la production optimale de l'hydrogène est définie comme étant la quantité maximale d'hydrogène que peut produire la cathode en tenant compte de la variation des différents paramètres opératoires. Le Tableau 42 résume alors les volumes maximaux du gaz produit au niveau de deux cathodes pour différents plans factoriels complets. Les volumes maximaux sont obtenus avec la cathode Zn95%Al5%. La quantité maximale 21 ml/4min est obtenue à 6Volts ; 0,5Amps ; 75°C et 30 g/l de KOH. Le Tableau 42 montre aussi que la température est le paramètre le plus déterminant dans plusieurs plans factoriels complets.

Selon ces résultats, le choix du meilleur électrolyte est lié à l'électrode utilisée ainsi qu'aux conditions de fonctionnement : courant appliqué, température de travail et concentration à utiliser. La cathode Zn95%Al5%, traitée sous atmosphère ambiante et composée principalement d'oxydes de Zinc et d'oxydes d'Aluminium, a été choisie et prouvée comme étant la meilleure cathode dans différentes conditions de réaction. Cette électrode sera comme une cathode extrêmement attrayante pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau en raison du prix bas des métaux utilisés et de leurs disponibilités ainsi que sa procédure facile d'élaboration.

Tableau 42: Comparaison de la production de l'hydrogène pour deux cathodes étudiées : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5% selon les plans factoriels complets utilisés

Cathode	Voltage du plan factoriel complet	Meilleure électrolyte	Paramètres optimaux			V (ml H ₂) en 4min	Paramètre le plus influent
			I (Amps)	T (°C)	C (g/l)		
Zn95%Al5% (% massique)	3Volts	KOH	0,25	75	30	11,6	Température
	4Volts	KOH	0,3	75	30	12,4	Température
	5Volts	NaOH	0,4	75	30	16,8	Concentration
	6Volts	KOH	0,5	75	30	21	Température
Zn95%Cr5% (% massique)	3Volts	NaOH	0,25	75	30	9,2	Ampérage
	4Volts	KOH	0,3	75	30	12	Température
	5Volts	NaOH	0,4	75	10	16,2	Température
	6Volts	NaOH	0,5	75	10	20,2	Température

V.5 Conclusion du chapitre V

L'objectif de ce dernier chapitre était de présenter les études réalisées sur l'optimisation de la production de l'hydrogène, par la méthode des plans d'expériences. Elles concernent principalement deux meilleures cathodes : Zn95%A15% et Zn95%Cr5% (% massique).

Pour ces deux cathodes utilisées, quatre modèles ont été définis pour chaque électrolyte (NaOH et KOH), selon le voltage appliqué (3Volts, 4Volts, 5Volts et 6Volts). Ces modèles définis, sous forme des équations mathématiques, ont permis de mesurer le volume d'hydrogène à produire en fonction des trois facteurs (courant appliqué, température et concentration de l'électrolyte). Les résultats obtenus ont montré que la température est jugée le facteur le plus influent. Les interactions entre les paramètres, se défèrent d'un plan à un autre selon les conditions opératoires. Et les résultats ont montré que, pour la plupart des plans appliqués, ces interactions ne sont pas négligeables. Il faut alors obligatoirement, prendre en compte ces interactions lors de la production d'hydrogène par électrolyse d'eau.

Une étude comparative de l'ensemble des résultats obtenus en utilisant ces deux meilleures cathodes : Zn95%A15% et Zn95%Cr5%, est aussi présentée. Les volumes maximaux (optimaux) sont obtenus avec la cathode Zn95%A15%. La quantité maximale 21 ml/4min est obtenue à 6Volts ; 0,5Amps ; 75°C et 30 g/l de KOH.

A base de l'ensemble des résultats obtenus, le choix du meilleur électrolyte est lié à l'électrode utilisée ainsi qu'aux conditions de fonctionnement : courant appliqué, température de travail et concentration à utiliser.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des nouveaux alliages à base des métaux de transition pour la cathode, où a lieu la réaction de production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline. Deux axes de travail avaient été énoncés. Le premier concernait la conception d'une cellule d'électrolyse d'eau à l'échelle laboratoire. Le second portait sur l'optimisation du processus de production en étudiant les différents paramètres prouvant avoir des effets remarquables sur le volume de l'hydrogène produit.

Dans un premier temps, l'essai sur plusieurs géométries pratiques pour la conception et la réalisation d'un prototype de production d'hydrogène, a été réalisée. Le prototype conçu comportait principalement une alimentation électrique et une cellule d'électrolyse d'eau. L'alimentation électrique permet d'exploiter directement l'énergie solaire, et alimenter par la suite la boîte d'électrolyse d'eau. Cette boîte d'électrolyse permet de quantifier facilement le volume de l'hydrogène produit, d'étudier la productibilité des électrodes utilisées, et d'analyser les différents paramètres affectant le processus de production.

Parallèlement, le choix des matériaux des électrodes et la recherche d'une procédure d'élaboration répondant aux contraintes de la conception sont aussi réalisés. Divers essais ont été effectués pour préparer des cathodes à base des nouveaux alliages, peu coûteux, disponibles et avec des caractéristiques spécifiques. Le procédé de fabrication jugé efficace dans la présente thèse, est le frittage en phase solide. Le choix s'est focalisé sur la préparation des alliages binaires à base des métaux de transition. Les alliages binaires dont l'élément majeur est le Zinc ont permis de préparer des cathodes solides de forme rectangulaires. Quatorze cathodes ont été fabriquées. Deux types de traitement thermique ont été testés : traitement sous atmosphère ambiante et traitement sous atmosphère d'azote.

La mise au point d'un four fonctionnant à azote (N_2) a été réalisée. En effet, afin de contrôler l'atmosphère du traitement thermique que les électrodes subissent, le même four utilisé pour réaliser des traitements sous atmosphère ambiante, s'est adapté pour le fonctionnement sous N_2 . Cette adaptation comportait l'ajout des équipements bien spécifiques.

La caractérisation des phases chimiques de différentes cathodes, préparées et traitées thermiquement, a été réalisée par analyse DRX. Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique des alliages de métaux de transition sous une atmosphère ambiante, a conduit à la formation des alliages constitués des mélanges de ses oxydes métalliques. Ces alliages sont jugés solides et très actifs vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène.

En ce qui concerne le traitement thermique sous N_2 , les résultats montrent que ce type de traitement, a permis de former des cathodes composées des solutions solides et a empêché la formation des oxydes. Cependant, l'essai pour produire l'hydrogène de ce type de cathodes n'a pas été effectué à cause de leur fragilité.

Les premières études de la production de l'hydrogène par électrolyse d'eau, sont réalisées en utilisant les cathodes préparées à base des alliages de Zinc et traitées sous atmosphère ambiante. Il s'agit des études préliminaires qui ont permis de donner une vision réelle des différents paramètres intervenant dans le processus de production. Les principaux facteurs testés dans le présent travail sont : le voltage et l'ampérage d'entrée, la concentration et la nature de l'électrolyte, la température de la solution et la composition chimique des électrodes utilisées. Les résultats montrent que ces paramètres ont des effets positifs sur le rendement de production, ces effets dépendent principalement des conditions opératoires mises en place. Aussi ces premières études réalisées, ont permis de sélectionner les meilleurs alliages pour la cathode. Ainsi, les deux cathodes composées de Zn95%Cr5% et Zn95%Al5% sont jugées les plus prometteuses pour la production de l'hydrogène.

Les dernières études réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, concernaient l'optimisation de la production de l'hydrogène, par la méthode des plans d'expériences en utilisant deux meilleures cathodes sélectionnées : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5%. En effet ces études effectuées ont permis tout d'abord d'analyser l'interaction entre les différents paramètres déjà analysés, ensuite d'optimiser et de modéliser mathématiquement le processus d'électrolyse d'eau.

Pour ces deux cathodes utilisées, quatre modèles ont été définis pour chaque électrolyte (NaOH et KOH), selon le voltage appliqué. Ces modèles définis, sous forme des équations mathématiques, ont permis de quantifier le volume d'hydrogène à produire, en fonction des trois facteurs : courant appliqué, température et concentration de l'électrolyte. Les résultats obtenus ont montré que la température est jugée le facteur le plus influent. Les interactions entre les paramètres ne sont pas négligeables et se diffèrent d'un plan à un autre selon les conditions opératoires.

Une étude comparative de l'ensemble des résultats obtenus en utilisant ces deux meilleures cathodes : Zn95%Al5% et Zn95%Cr5%, est aussi présentée. Les volumes maximaux (optimaux) sont obtenus avec la cathode Zn95%Al5%. La quantité maximale 21 ml/4min est obtenue à 6Volts ; 0,5Amps ; 75°C et 30 g/l de KOH.

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus, le choix du meilleur électrolyte est lié à l'électrode utilisée ainsi qu'aux conditions de fonctionnement. La cathode Zn95%Al5%, traitée sous atmosphère ambiante et composée principalement d'oxydes de Zinc et d'oxydes d'Aluminium, a été choisie et prouvée comme étant la meilleure cathode dans différentes conditions de réaction. Cette électrode sera comme une cathode extrêmement attrayante pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau en raison du prix bas de ces deux métaux et de leur disponibilité ainsi que la simplicité de sa procédure d'élaboration.

Au vu des résultats obtenus, il est possible d'envisager les perspectives suivantes pour la poursuite de ces travaux sur la production d'hydrogène par électrolyse d'eau :

- Améliorer le procédé d'élaboration des électrodes afin de résoudre le problème de perte de masse des échantillons et de détérioration des cathodes préparées.
- Optimiser le procédé d'élaboration des électrodes en étudiant l'effet de la variation de paramètres opératoires sur la qualité des cathodes élaborées (par exemple : durée et pression du compactage, durée et température du traitement thermique).
- Développer d'autres alliages, à base de métaux de transition, actifs vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène.
- Tester les cathodes préparées dans le cadre de cette thèse dans des cellules de tailles industrielles optimisées.
- Etudier le comportement électrochimique du mécanisme d'électrolyse d'eau.

Bibliographie

1. Énergie : les cinquante prochaines années. (OECD, 1999). doi:10.1787/9789264273160-fr
2. Christian NGÔ, F. L. Énergies fossiles , Nucléaire et Renouvelables: L'embarras du choix. (2017).
3. Miller, B. G. Coal energy systems. (Elsevier, 2005).
4. Horn, G. M. & Voegelé, D. Coal, oil, and natural gas. (Chelsea Clubhouse, 2010).
5. AEN. L'énergie nucléaire aujourd'hui. (OCDE, 2003).
6. BACHER, P. Réacteurs nucléaires Généralités. Tech. L'INGENIEUR L'EXPERTISE Tech. Sci. 1–8 (2005).
7. BOIRON, P. Réacteurs nucléaires Introduction. Tech. L'INGENIEUR L'EXPERTISE Tech. Sci. 2–4 (2010).
8. Syndicat Énergies renouvelable. Le livre blanc des énergies renouvelables. 1–208 (2012). doi:10.1523/JNEUROSCI.2924-11.2011
9. DENOYELLE, F. Production d' énergie électrique par sources renouvelables. Technique de l'ingénieur, D4005 1–11 (2013).
10. Walker, R. J. Population Growth and its Implications for Global Security. Am. J. Econ. Sociol. 75, 980–1004 (2016).
11. US Energy. AEO 2017 with projections to 2050. Annu. Energy Outlook 2017 1–127 (2017). doi:DOE/EIA-0383(2012) U.S.
12. M, H. J. Population, Ressources et Énergies dans l'Économie Mondiale: Herman Daly avait raison.... (2013).
13. Bahnhofstrasse, H. Facteurs d' influence sur la demande en électricité. 1–9 (2015).
14. United Nations, D. of E. and S. A. World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance. 91, (2017).
15. IEA. World Energy Outlook. Electron. Power 23, 329 (2017).
16. BP compagnie pétrolière. BP Statistical Review of World Energy 67th edition. (2018).
17. IEA. CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights (2017 edition) - 3 FOREWORD. (2017).
18. Stone Shen, Miro Zhang, D. U. Manuel d' enseignement des énergies renouvelables. (2009).
19. United Nations Framework Convention on Climate Change. (2018). Available at: <https://unfccc.int/>.
20. Unis, N. Protocole De KYoto À La Convention-Cadre Des Nations Unies. 61647, (1998).
21. Benchrifa, R. & Bennouna, A. ROLE DE L' HYDROGENE DANS LE STOCKAGE DE L' ELECTRICITE A BASE DES ENERGIES RENOUVELABLES 1 Introduction. Sol. Energy 27–29 (2007).
22. Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Prog. Energy Combust. Sci. 36, 307–326 (2010).
23. Verne, J. L'île mystérieuse (1875). (Ebooks libres et gratuits, 1875).
24. AFHYPAC, P. HISTORIQUE DE L' HYDROGENE. Mémento de l'Hydrogène FICHE 1.1 HISTORIQUE (2011).
25. Abe, I. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEN. in ENERGY CARRIERS AND CONVERSION SYSTEMS I, 3–5 (EOLESS PUBLISHER, 2009).
26. AFHYPAC. Les donnees de base physico-chimiques sur l'hydrogene. Mémento l'Hydrogène FICHE 1.2 2–4 (2013).
27. Karshenboim, S.G., Pavone, F.S., Bassani, F., Inguscio, M., Hänsch, T. W. (Eds. . The hydrogen atom Precision Physics of Simple Atomic Systems. (2001).
28. Boudries, R. L' hydrogène en tant que carburant dans le secteur du transport : Cas de l' Algérie. Rev. des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa 71–79 (2014).
29. Mraoui, A. L'hydrogène, vecteur énergétique solaire. (2017).
30. LAVEISSIERE, S. Les technologies de l'hydrogène au CEA. (2012).
31. Rivera-tinoco, R. Etude technico-economique de la production d' hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique. (L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS, 2009). doi:10.1016/j.saa.2005.02.001
32. Kalamaras, C. M. & Efstathiou, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. Conf. Pap. Energy 2013, 1–9 (2013).

33. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139, (2009).
34. Mazaud, J.-P. Production des gaz de synthèse. *Tech. l'ingénieur* (1996).
35. Rumbault, C. hydrogene industriel: synthèse, purification. *Actual. Chim.* (1997).
36. Rollier, J. Étude théorique et expérimentale du reformage d' essence assisté par plasma hors équilibre To cite this version : HAL Id : pastel-00678639. (École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012).
37. Ursua, A., Sanchis, P. & Gandia, L. M. Hydrogen Production from Water Electrolysis : Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE* 100, (2012).
38. Hosseini, S. E. & Wahid, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 850–866 (2016).
39. Baykara, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 10605–10614 (2018).
40. Levene, J., Kroposki, B. & Sverdrup, G. Wind Energy and Production of Hydrogen and Electricity — Opportunities for Renewable Hydrogen. *Natl. Renew. Energy Lab.* 1–18 (2006). doi:10.1007/s12199-014-0398-2
41. Saba, S. M., Müller, M., Robinius, M. & Stolten, D. The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 1209–1223 (2018).
42. Trasatti, S. Water electrolysis: Who first? *J. Electroanal. Chem.* 476, 90–91 (1999).
43. Sequeira, D. M. F. S. and C. A. C. HYDROGEN PRODUCTION BY ALKALINE WATER ELECTROLYSIS. *Quim. Nova*, 2013–Janua, 219–222 (2013).
44. Nuttall, L. J., Fickett, A. P. & Titterington, W. A. Hydrogen Generation by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis. *Hydrog. Energy* 441–455 (1975). doi:10.1007/978-1-4684-2607-6_31
45. Grubb, W. T. Ionic migration in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.* 63, 55–58 (1959).
46. Grubb, W. T. Batteries with solid ion exchange electrolyte I. secondary cells employing metal electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 106, 275–278 (1959).
47. Millet, P. Électrolyseurs de l' eau à membrane acide Électrolyseurs de l' eau à membrane acide. *Tech. l'ingénieur* 33, (2007).
48. Bernadet, L. Étude de l' effet de la pression sur l' électrolyse de H₂O et la co-électrolyse de H₂O et CO₂ à haute température Lucile Bernadet To cite this version: HAL Id: tel-01674502 DOCTEUR DE L' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX. (2018).
49. O. MEGRET, L. HUBERT, M. C. Production d' hydrogène à partir de déchets. (2015).
50. Chader, S., Hacene, H., Belhamel, M. & Agathos, S. N. Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène. *Rev. des Energies Renouvelables* 10, 497–505 (2007).
51. Fouchard, S. Étude des voies métaboliques de production d' hydrogène chez la microalgue *Chlamydomonas reinhardtii* et transposition en photobioréacteur. (Université de Nante, 2006).
52. Ramachandran, R. A. M. & R. K. M. AN OVERVIEW OF INDUSTRIAL USES OF HYDROGEN. *ht. J. Hydrog. Energy* 23, 593–598 (1998).
53. D. Cecere, E. Giacomazzi, A. I. A review on hydrogen industrial aerospace applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 6, 3000–3003 (2014).
54. Maamri, R. MODÉLISATION ET EXPÉRIMENTATION DES MOTEURS A COMBUSTION FONCTIONNANT AVEC DIFFÉRENTS CARBURANTS DE SUBSTITUTION ET MÉLANGES. (UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 2014). doi:http://dx.doi.org/10.4236/ojo.2014.48035
55. Dumas, M. M. Michelet (Henri). L' inventeur Isaac de Rivaz (1752-1828). Ses recherches techniques et ses tentatives industrielles. 328–329 (2018).
56. mazda. CORPORATE VISION Corporate vision and brand essence. (2018).
57. Charles, J. & Major, E. LES APPLICATIONS SPATIALES ET AERONAUTIQUES DE L'HYDROGENE. (2017).
58. EUDE, Y. Développement d'un outil de simulation numérique des écoulements réactifs sur maillage auto-adaptatif et son application à un moteur à détonation continue. (UNIVERSITÉ D'ORLÉANS, 2011).
59. Air liquide. L'hydrogène, une énergie propre. *Doss. Press.* (2018).
60. CEA. Dans l'intimité d'une pile à combustible. 5, (2014).

61. SAHLI, M. Etude de la production d'hydrogène par électrolyse d'eau et pile à combustible. (UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES, 2010).
62. Rodriguez, J. Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible. To cite this version: HAL Id: tel-00978688 Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible. (2014).
63. Barral, G., Gorrec, B. L. E. & Montella, C. Cours et exercices Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques. (2003).
64. F. James Holler, S. R. Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th Edition. (Copyright, 2014).
65. Sellami, M. H. & Loudiyi, K. Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 1331–1335 (2017).
66. COUPER, A. M. & C, W. P. D. F. Electrode Materials for Electrosynthesis. *Chem. Rev.* 90, 837–865 (1990).
67. PARSO, R. THE RATE OF ELECTROLYTIC HYDROGEN EVOLUTION AND THE HEAT OF ADSORPTION OF HYDROGEN. *Trans. Faraday Soc* 54, 1053–1063 (1958).
68. Appleby, A. J., Crepy, G. & Jacquelin, J. High efficiency water electrolysis in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* 3, 21–37 (1978).
69. Raganathan, P., Mitra, S. K. & Nayar, M. G. Porous nickel electrodes in water electrolysis 1. Electrode preparation and polarization studies in strong alkali. *Int. J. Hydrogen Energy* 6, 487–496 (1981).
70. Brown, D. E., Mahmood, M. N., Turner, A. K., Hall, S. M. & Fogarty, P. O. Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 7, 405–410 (1982).
71. GRÉGOIRE, Y. ELECTROLYSE DE L'EAU EN MILIEU ALCALIN A L'AIDE D'ELECTRODES PRODUITES PAR PLASMA H.F. (UNIVERSITE DE SHERBROOKE, 1997).
72. I. ARUL RAJ. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells. *J. Mater. Sci.* 28 28, 1–15 (1993).
73. Giz, M. J., Bento, S. C. & Gonzalez, E. R. NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 25, 621–626 (2000).
74. Sheela, G., Pushpavanam, M. & Pushpavanam, S. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 627–633 (2002).
75. Trasatti, S. WORK FUNCTION, ELECTRONEGATIVITY, AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF METALS III. ELECTROLYTIC HYDROGEN EVOLUTION IN ACID SOLUTIONS Although the dependence of hydrogen overvoltage (η) on electrode material was experimentally recognized at the beginning. *J. Electroanal. Chem* 39, 163–184 (1972).
76. OLIVIER, M.-G. ELECTROCHIMIE ET APPLICATIONS Edition 2009. (FACULTE POLYTECHNIQUE DE MONS Service de Science des Matériaux, 2009).
77. Fan, C., Piron, D. L. & Rojas, M. Polarization of cobalt-molybdenum and nickel-molybdenum hydrogen electrodes for alkaline fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 19, 29–33 (1994).
78. ENYO, M. Amorphous Ni-Ti and Ni-Zr alloys for water electrolysis cathode materials. *Chem. Society Jpn.* (1983).
79. Fan, C. Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 141, 382 (1994).
80. Suffredini, H. B., Cerne, J. L., Crnkovic, F. C., MacHado, S. A. S. & Avaca, L. A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 25, 415–423 (2000).
81. de Souza, R. F., Loget, G., Padilha, J. C., Martini, E. M. A. & de Souza, M. O. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. *Electrochem. commun.* 10, 1673–1675 (2008).
82. Cardarelli, F. Élaboration D'Anodes Stables En Dimension Du Type Métal / Tantale / Oxyde Électrocatalytique, Pour Le Dégagement D'Oxygène En Milieu Acide. (1996).
83. Donaldson, G. & Inglis, B. Cobalt-Platinum Rotors for Small Synchronous Devices. *Platin. Met. Rev.* 9, 114–118 (1965).
84. Chen, G., Delafuente, D. A., Sarangapani, S. & Mallouk, T. E. Combinatorial discovery of

- bifunctional oxygen reduction - Water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells. *Catal. Today* 67, 341–355 (2001).
85. Tarasevich, M. R., Sadkowsky, A. & Yeager, E. Oxygen Electrochemistry. *Compr. Treatise Electrochem.* 301–398 (1983). doi:10.1007/978-1-4613-3584-9_6
86. Raj, I. A. & Vasu, K. I. Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution - electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings. *J. Appl. Electrochem.* 20, 32–38 (1990).
87. Wang, X., Luo, H., Yang, H., Sebastian, P. J. & Gamboa, S. A. Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 967–972 (2004).
88. Ortiz, M. G., Castro, E. B. & Real, S. G. Effect of cobalt electroless deposition on nickel hydroxide electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 6006–6012 (2014).
89. Zhou, J., Wang, C. & Lu, K. The effect of cobalt complex on the activity of the nickel electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 16009–16013 (2016).
90. Hersch, Paul; Zweibel, K. *Basic Photovoltaic Principles and Methods.* (Technical Information Office, 1982). doi:10.2172/5191389
91. Mambrini, T. *Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies.* (UNIVERSITE PARIS-SUD ÉCOLE DOCTORALE : STITS, 2014).
92. PLATTEAU, C. *Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagrammes de diffraction X sur poudre.* (UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, 2005).
93. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U. & Nénert, G. The HighScore suite. *Powder Diffr.* 760, 13–18 (2014).
94. Hubbard, C.R., & O'Connor, B. . The National Conference and Exhibition of the Australian X-ray Analytical Association Inc. *Int. Cent. Diffr. Data* (2002).
95. GILLON, F. *Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques.* (L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, 1997).
96. W. Tinson. *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques.* 67, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
97. Creighton, J. G. • L. & I. *INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPÉRIENCES* 3e édition. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 79, (DUNOD, 2006).
98. EUDIER, M. *Métallurgie des poudres - Généralités.* Ref TIP552WEB - 'Mise en forme des métaux fonderie' (1994).
99. Schatt, W. & Wieters, K. *Powder metallurgy: processing and materials (Vol.3).* (European powder metallurgy association., 1997).
100. Bouassida, S. *DEVELOPPEMENT DE TECHNIQUES DE PRESSAGE DE POUDRE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM.* (UNIVERSITÉ LAVAL QUÉBEC, 2011).
101. Saddik KADIRI, M. *Compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l'outillage. Analyse expérimentale et modélisation numérique.* (L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2004).
102. BERNACHE-ASSOLLANT, D. & BONNET, J.-P. *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide.* Ref TIP153WEB - "Travail des matériaux - Assem. (2005).
103. Auger, J. *Etude de la frittabilité de composites céramique-métal (alumine-acier inoxydable 316L) - Application à la conception et à l'élaboration de pièces multimatériaux multifonctionnelles architecturées.* Thèse (École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2010).
104. NAVARRETE, L. R. O. *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète.* (L'Institut polytechnique de Grenoble Spécialité, 2009).
105. Hull, A. W. *X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals.* *Phys. Rev.* 17, 571–588 (1921).
106. Jung., Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 64, 419 (1926).
107. Arean, C. O., Diaz, E. G., Gonzalez, J. M. R. & Garcia, M. A. V. *Crystal chemistry of cadmium-zinc ferrites.* *J. Solid State Chem.* 77, 275–280 (1988).
108. Xu, Y.-N. & Ching, W. Y. *Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals.* *Phys. Rev. B* 48, 4335–4351 (1993).

109. Chen, Y., Wang, D. No Title. *Acta Miner. Sin.* 9, 119 (1989).
110. SWANSON, T. Standard X-ray diffraction powder patterns. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, 359 (1953).
111. Zbigniew Stanislaw Basinski, William Hume-Rothery, and A. L. S. The lattice expansion of iron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 229, 459–467 (1955).
112. Šepelák, V., Tkáčová, K., Boldyrev, V. V. & Steinike, U. Crystal Structure Refinement of the Mechanically Activated Spinel-Ferrite. *Mater. Sci. Forum* 228–231, 783–788 (1996).
113. Aminoff, G., Z. . *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 56, 495 (1921).
114. Mao, H.-K., Takahashi, T., Bassett, W. A., Kinsland, G. L. & Merrill, L. Isothermal compression of magnetite to 320 KB. *J. Geophys. Res.* 79, 1165–1170 (1974).
115. Johansson, A., Ljung, H., Westman, S. & Norin, T. X-Ray and Neutron Diffraction Studies on Gamma-Ni, Zn and Gamma-Fe, Zn. *Acta Chem. Scand.* 22, 2743–2753 (1968).
116. Mazzocchi, V. L. & Parente, C. B. R. Refinement of the Ferri- and Paramagnetic Phases of Magnetite from Neutron Multiple Diffraction Data. *J. Appl. Crystallogr.* 31, 718–725 (1998).
117. Gellings, P. J., de Bree, E. W., & Gierman, G. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOMOGENEOUS INTERMETALLIC IRON-ZINC COMPOUNDS. PART I. THE $\Delta 1$ PHASE. *Chem. Informationsd.* (1979).
118. Koster, A. S. & Schoone, J. C. Structure of the cubic iron–zinc phase Fe₂₂Zn₇₈. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 37, 1905–1907 (1981).
119. Owen, E. A. & Williams, G. I. A low-temperature X-ray camera. *J. Sci. Instrum.* 31, 49–54 (1954).
120. Albertsson, J., Abrahams, S. C. & Kvik, Å.; Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 45, 34–40 (1989).
121. Nair, C. G. R., Mathew, S. & Ninan, K. N. Thermoanalytical investigations on kinetics and mechanism of deamination of tris(ethylenediamine)copper(II) sulphate. *J. Therm. Anal.* 37, 2325–2334 (1991).
122. O'knnrel, M. & Bovln, J.-O. The crystal structure of paramelaconite, Cu₂Os. *Am. Mineral.* 63, 180–185 (1978).
123. Simic, V., M. Simic, V., Marinkovic. *J. Less-Common Met* 72, 132 (1980).
124. Bradley, A. J. & Gregory, C. H. IX. A comparison of the crystal structures of Cu₅Zn₈ and Cu₅Cd₈. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 12, 143–162 (1931).
125. Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. & Frevel, L. K. *Chemical Analysis by X-Ray Diffraction.* *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 457–512 (1938).
126. Sabine, T. M., Hogg, S. & IUCr. The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25, 2254–2256 (1969).
127. GALAN HARCOURT. Tables for the identification of ore minerals by X-Ray powder patterns. *Am. Mineral.* 27, (1942).
128. Weber, L. XII. Ein einfacher Ausdruck für das Verhältnis der Netzdichten der Bravaischen Baumgitter. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 58, 220–225 (1923).
129. Restori, R. & Schwarzenbach, D. Charge density in cuprite, Cu₂O. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* B42, 201–208 (1986).
130. Vannerberg, N. G. Formation and structure of zinc peroxide. *Ark. KEMI* 14, 119–124 (1959).
131. REDMAN, M. J. & STEWARD, E. G. Cobaltous Oxide with the Zinc Blende/Wurtzite-type Crystal Structure. *Nature* 193, 867–867 (1962).
132. KRAINER, E. Evidence of a new phase induced by spark erosion treatment of cobalt(Diffractometric determination of third phase modification in pure cobalt surface lattice spacings after spark treatment). *Z. Met.* 61, 350–354. (1970).
133. G Natta, M. S. G Natta, M Strada *Gazz. Chim. Ital.* 58, 419, 1928. *Gazz. Chim. Ital.* 58, 419 (1928).
134. Liu, X. & Prewitt, C. High-temperature X-ray diffraction study of Co₃O₄: Transition from normal to disordered spinel. *Phys. Chem. Miner.* 17, 168–172 (1990).
135. Hofer, L. J. E. & Peebles, W. C. Preparation and X-Ray Diffraction Studies of a New Cobalt Carbide. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 893–899 (1947).
136. Passerini, L. Recherche sugli spinelli. II. I composti. CuAl₂O₄, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄,

- ZnAl₂O₄, ZnCr₂O₄, ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄. Gazz Chim Ital 60, 389–399 (1930).
137. H.Karzel, U.Potzel, W.Potzel, J.Moser, C.Schaf er, M.Steiner, M.Petr, A. K. & G. M. K. Materials Science Forum. (1991).
 138. Scand, N. S.-A. C. & 1954, undefined. X-ray studies on vanadium and chromium oxides with low oxygen content. Acta Chem. Scand 8, 221 (1954).
 139. Schwartz, R. S., Fankuchen, I. & Ward, R. The Products of Thermal Decomposition of Chromium Trioxide. J. Am. Chem. Soc. 74, 1676–1677 (1952).
 140. Luz. Z. Anorg. Allg. Chem. Z. Anorg. Allg. Chem 73, 253 (1948).
 141. Brummer, O., Michel, W. Phys. Verh. (1961).
 142. GULBRANSEN, E., & HICKMAN, J. An Electron Diffraction Study of Oxide Films Formed on Copper-Nickel Alloys at Elevated Temperatures. AIME TRANS, 180,, 534–546 (1949).
 143. Laubengayer, A. W. & McCune, H. W. New Crystalline Phases in the System Chromium(III) Oxide—Water. J. Am. Chem. Soc. 74, 2362–2364 (1952).
 144. Kimoto, K. & Nishida, I. An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium. J. Phys. Soc. Japan 22, 744–756 (1967).
 145. Young, Schwartz., Science., 141, (1963).
 146. A.Magneli, Ark. Kemi, Mineral. Geol., 24A. (1947).
 147. DEVI, S., & Prakash, S. G. Photoconductivity and dark-conductivity studies of TiO₂-ZnO solid solutions. Indian J. pure Appl. Phys. 31, 161–165. (1993).
 148. Millard, R. L., Peterson, R. C. & Hunter, B. K. Study of the cubic to tetragonal transition in Mg₂TiO₄ and Zn₂TiO₄ spinels by ¹⁷O MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data. Am. Mineral. 80, 885–896 (1995).
 149. Gonschorek, W. & Feld, R. Neutron diffraction study of the thermal and oxygen position parameters in rutile. Zeitschrift für Krist. 161, 1–5 (1982).
 150. Baird, T. et al. Mixed Co–Zn–Al oxides as absorbents for low-temperature gas desulfurisation. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 3219–3230 (1995).
 151. Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams Volume 1. American Society for Metals 1, 3589 (1986).
 152. OLOV v. HEIDENSTAM, A. J. and S. W. A redetermination of the distribution of Atoms in Cu₅Zn₈, Cu₅Cd₈ AND Cu₉Al₄. Acta Chem. Scand. 22, 653–661 (1968).
 153. Rao, S. S., & Anantharaman, T. R. Constitution of brasses below 500 C. Z Met. 60, 312–315 (1969).
 154. Brandon, J. K. et al. New refinements of the γ brass type structures Cu₅Zn₈, Cu₅Cd₈ and Fe₃Zn₁₀. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 30, 1412–1417 (1974).
 155. LENZ, J., & SCHUBERT, K. SOME VACANCY- AND STACKING VARIANTS OF THE BETA BRASS STRUCTURAL FAMILY. Z Met. 62, 810–816. (1971).
 156. Nowotny, H. & Winkels, A. Zur Überstruktur von β -Messing. Zeitschrift Phys. 114, 455–458 (1939).
 157. Sandoval-Jiménez, A., Negrete, J. & Torres-Villaseñor, G. The triclinic high temperature modification of the α phase of the Zn–Al system. Mater. Res. Bull. 34, 2291–2296 (1999).
 158. Nagai, N., Takeuchi, M., Kimura, T. & Oka, T. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen by water electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy 28, 35–41 (2003).
 159. de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., de Souza, M. O. & Rault-Berthelot, J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. J. Power Sources 164, 792–798 (2007).
 160. Hauch, A., Ebbesen, S. D., Jensen, S. H. & Mogensen, M. Highly efficient high temperature electrolysis. J. Mater. Chem. 18, 2331–2340 (2008).
 161. Ganley, J. C. High temperature and pressure alkaline electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy 34, 3604–3611 (2009).
 162. Domga Richard, G. B. N. & Tchatchueng, J. B. Study of Some Electrolysis Parameters for Chlorine and Hydrogen Production Using a New Membrane Electrolyzer. Int. J. Chem. Eng. Anal. Sci. Vol. 2, 1–8 (2017).
 163. Mahrous, A.-F. M., Sakr, I. M., Balabel, A. & Ibrahim, K. Experimental Investigation of the Operating Parameters Affecting Hydrogen Production Process through Alkaline Water Electrolysis. Int. J. Therm. Environ. Eng. 2, 113–116 (2010).

164. Biswajit Mandal, Amalesh Sirkar, Parameswar De, S. B. K. Studies on the Effect of Electrolyte Concentration on Alkaline Electrolysis and Ion Exchange Membrane Water Splitting for Production of Hydrogen. *Int. J. Res. Eng. Technol.* 05, 8–12 (2016).
165. Catarina De Bastos, A., Dias, V. & Industriais, C.-Q. Chlor-Alkali Membrane Cell Process: Study and Characterization. (2010).
166. Jalali, A. A., Mohammadi, F. & Ashrafizadeh, S. N. Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell. *Desalination* 237, 126–139 (2009).
167. Rhodes, C. P. et al. Effect of Temperature on the Electrolysis of Water in Concentrated Alkali Hydroxide Solutions. *Meet. Abstr. MA2009-01*, 398 (2009).
168. Kothari, R., Buddhi, D. & Sawhney, R. L. Studies on the effect of temperature of the electrolytes on the rate of production of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 261–263 (2005).
169. Neagu, C. R., Gardeniers, J. G. E., Elwenspoek, M. & Kelly, J. J. An electrochemical microactuator: Principle and first results. *J. Microelectromechanical Syst.* 5, 2–9 (1996).
170. Mäntynen, M. Temperature correction coefficients of electrical conductivity and of density measurements for saline groundwater. 1–40 (2001).
171. Kargi, F. Comparison of different electrodes in hydrogen gas production from electrohydrolysis of wastewater organics using photovoltaic cells (PVC). *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 3450–3456 (2011).
172. Dirkse, T. P. Zinc Oxide and Hydroxide. Copper, Silver, Gold Zinc, Cadmium, Mercur. Oxides Hydroxides 156–269 (1984). doi:10.1016/b978-0-08-032497-5.50013-5
173. Goudriaan, F. The zincates of sodium. Equilibriums in the system Na₂O-ZnO-H₂O. *KNAW, Proc. 22 I*, 1919-1920, Amsterdam, 179–189 (1919).
174. Pang, X., Gao, K. & Volinsky, A. A. Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings. *J. Mater. Res.* 22, 3531–3537 (2007).
175. Barnhart, J. Chromium chemistry and implications for environment. *J. Soil Contam.* 6, 561–568 (2008).
176. Huang, L., Luo, S. S. & Li, W. K. Corrosion Behavior of Al₂O₃ Ceramics in the Acid and Alkaline Solutions. *Key Eng. Mater.* 512–515, 509–512 (2012).
177. Draper, N. R. & Smith, H. *Applied regression analysis.* (Wiley, 1998).
178. Antony, J. *Design of Experiments for Engineers and Scientists.* Elsevier Ltd (2003). doi:10.1198/tech.2006.s381