

Résumé

De très nombreuses recherches sont actuellement menées pour développer des anodes pour piles à combustible possédant simultanément une grande activité catalytique, une bonne conductivité électrique, une meilleure stabilité et une grande surface spécifique. C'est dans cet axe de recherche que s'inscrit notre travail, qui a pour objectif global l'élaboration et le développement des électrodes modifiées, l'optimisation des matériaux utilisés dans les couches actives des électrodes et leur utilisation comme des anodes ayant une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation des alcools à chaîne courte.

Ce mémoire de thèse décrit la préparation et la caractérisation des électrodes d'acier inoxydable 316L modifiées par le phosphate naturel ou par l'argile, dopés par différentes métaux (Zinc, Cuivre, Nickel).

Ces électrodes modifiées ont montré une grande efficacité vis-à-vis des réactions d'oxydation du méthanol. La modification des électrodes par des catalyseurs (Ni, Cu et Zn), pourrait améliorer les performances des piles à combustible en terme de densités de courant, d'oxydation et de la puissance électrique. Finalement nous pouvons dire que ces électrodes modifiées, moins coûteuses et stables, présentent une bonne activité catalytique.

Mots clés : Electrodes modifiées, Piles à combustible, Electro-oxydation, Méthanol, méthodes électrochimiques, Analyse voltamétrique, Spectroscopie d'impédance, Microscopie à force atomique, Microscope optique, Microscopie électronique à balayage.



Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »
Formation Doctorale « Mathématiques et Physique Appliquées »

THESE

Présentée par

Nourreeddine KOUIDER

Pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT

Spécialité : Génie Industriel

Option : Energies Renouvelables

Elaboration et caractérisation d'électrodes modifiées pour piles à combustible

Soutenue publiquement le 10 Février 2016 devant le jury :

Pr. A. TABYAOUI	Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga (Directeur Adjoint)	Président, Rapporteur
Pr. A. IBNLFASSI	Faculté des Sciences et Techniques de Settat	Rapporteur
Pr. A. HAFID	Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal	Rapporteur
Pr. J. BENGOURRAM	Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal	Examineur
Pr. M. MABROUKI	Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal	Directeur de thèse
Pr. A. CHTAINI	Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire se sont déroulés au sein de l'Equipe de Recherche : Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (EMMI), et au laboratoire : Génie industriel (LGI) de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené à bien sans l'encadrement hors pair dont j'ai pu bénéficier au sein de l'équipe de Recherche : Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (EMMI), Je voudrais remercier vivement le Professeur Abdelilah Chtaini pour m'avoir épaulé tout au long de ces travaux et avoir su m'orienter sur le périlleux sentier que représentait mon sujet de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Mustapha Mabrouki, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, pour ses conseils précieux, ses encouragements, son suivi constant et permanent ainsi pour la confiance et l'aide qu'il m'a accordé pour mener à terme ce travail.

Mes vifs remerciements et sincères gratitudes vont aussi au Professeur Abderrafia Hafid pour son aide et ses différents conseils. Il n'a ménagé aucun effort pour m'apporter tout le soutien dont j'avais besoin au moment opportun.

Je suis reconnaissant à tous les membres de jury pour avoir accepté d'examiner le travail de cette thèse.

Je ne peux manquer de remercier toute l'équipe dirigeante de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal en l'occurrence le Professeur Ahmed Zeghal Doyen de la FST de Beni-Mellal ; les Professeurs Jamaa Bengourram et Khalid Habari vices doyen ainsi que le directeur du centre d'étude doctorales Sciences et techniques de la FST de Beni-Mellal.

Mes remerciements vont également à tous les laborantins de l'équipe EMMI et du laboratoire LGI

Je sais que j'oublie certainement des gens. Mais un fait est certain. Bien que je sois le principal artisan de cette thèse de doctorat, je ne peux ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de toutes les personnes que j'ai croisées durant ce travail. Merci à toutes et à tous.

Pour finir, je voudrais témoigner mon affection à tous les membres de ma famille et les remercier pour leur soutien inconditionnel.

Table des matières

REMERCIEMENTS	II
LISTE DE FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES ABREVIATIONS.....	XI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX D'ELECTRODES.....	5
I.1. SELECTION DES MATERIAUX D'ELECTRODES	5
I.2. LES CATHODES	6
I.3. HISTOIRE DES MATERIAUX D'ANODES INDUSTRIELLES.	6
II. MODIFICATION DE LA SURFACE DES ELECTRODES SOLIDES.....	9
II.1. MODIFICATION COVALENTE	9
II.2. MODIFICATION PAR ADSORPTION	9
II.3. MODIFICATION PAR FILM POLYMERIQUE OU MODIFICATION MULTICOUCHES	11
II.4. MODIFICATION DIRECTE : LES ELECTRODES A PATE DE CARBONE.....	12
II.4.1. Electrode à pâte de carbone à liant non conducteur	13
II.4.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur	14
III. LES PHOSPHATES NATURELS (PN)	14
III.1. INTRODUCTION	14
III.2. UTILISATION DES PHOSPHATES NATURELS.....	15
IV. GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLES.....	15
IV.1. PROBLEMATIQUE GENERALE	15
IV.2. LES ALTERNATIVES ENERGETIQUES AU PETROLE	17
IV.3. PILE A COMBUSTIBLE.....	18
IV.4. LES COMPOSANTS DU CŒUR DE LA PILE A COMBUSTIBLE.....	19
IV.4.1. Membrane.....	19
IV.4.2. Electrodes	19
IV.4.3. Plaque bipolaire.....	21
IV.5. DIFFERENTS TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE.....	22
IV.5.1. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	23
IV.6. DOMAINES D'APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLE.....	27
IV.6.1. Les applications transports	27
IV.6.2. Les applications stationnaires.....	29
IV.6.3. Les applications portables	30
IV.7. MEMBRANE POLYMERE POUR UTILISATION EN PILE A COMBUSTIBLE.....	32
IV.7.1. Le Nafion.....	32
IV.7.2. Membranes aromatiques sulfonées	37
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	53
I. ELECTRODEPOSITION	54
I.1. MECANISMES D'ELECTRODEPOSITION	55
II. LA VOLTAMETRIE.....	57

II.1.	COMPOSANTS ET PRINCIPES DES TECHNIQUES VOLTAMETRIQUES.....	57
II.2.	ANALYSES VOLTAMETRIQUES	58
II.2.1.	LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE.....	59
II.2.2.	LA VOLTAMETRIE A ONDE CARREE (SWV : SQUARE WAVE VOLTAMMETRY)	62
III.	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	63
IV.	CHRONOPOTENTIOMETRIE.....	68
V.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	69
V.1.	MICROSCOPIE OPTIQUE.....	69
V.2.	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	70
V.3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	71
CHAPITRE III :ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES ELECTRODES.....		75
I.	INTRODUCTION	76
I.	PARTIE EXPERIMENTALE	76
I.1.	PREPARATION DES ELECTRODES	76
I.2.	ELECTRODEPOSITION.....	77
II.	COMPOSITION ET CARACTERISATION DU PHOSPHATE NATUREL ET D'ARGILE.....	78
II.1.	COMPOSITION MINERALOGIQUE DU PHOSPHATE NATUREL.....	78
II.2.	MORPHOLOGIE DE LA SURFACE	79
II.3.	COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ARGILE CAMEROUNAISE.....	79
II.4.	MORPHOLOGIE DE L'ARGILE CAMEROUNAISE.....	79
III.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES ELECTRODES PREPAREES....	81
III.1.	INTRODUCTION	81
III.2.	LES ELECTRODES D'ACIER MODIFIEES PAR LE PHOSPHATE NATUREL, L'ARGILE, LE ZINC ET LE CUIVRE.....	81
IV.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET LA MORPHOLOGIE DES ELECTRODES ELABOREES.....	82
IV.1.	CARACTERISATION EN MILIEU ACIDE 0.1M HCL	82
IV.2.	LA MORPHOLOGIE DES ELECTRODES PREPAREES	87
IV.3.	CARACTERISATION DES ELECTRODES PREPAREES. EN MILIEU ACIDE 0.1M HClO ₄	89
IV.4.	ELECTRODE D'ACIER INOXYDABLE 316L/ARGILE MODIFIEE PAR ZINC ET LE CUIVRE. 90	
IV.4.1.	électrode d'acier inoxydable 316L/Argile modifiée par le zinc.....	90
IV.4.2.	Électrode d'acier inoxydable 316L/Argile modifiée par le cuivre.....	94
IV.5.	ELECTRODE D'ACIER INOXYDABLE 316L/NP MODIFIEE PAR ZINC ET LE CUIVRE.....	97
IV.5.1.	électrode d'acier inoxydable 316L/NP modifiée par zinc.....	97
CHAPITRE IV :ANODE POUR PILES A COMBUSTIBLE A BASE DU METHANOL .		102
I.	INTRODUCTION	103
II.	PARTIE EXPERIMENTALE	105
II.1.	PREPARATION DES ELECTRODES	105
II.2.	REACTIFS	105
II.3.	APPAREILLAGES	105
III.	CARACTERISATION DES ELECTRODES PREPAREES.....	106

IV. OXYDATION DU METHANOL.....	107
V. CONCLUSION.....	112
CONCLUSION GENERALE.....	115

Liste de figures

Figure 1. Différence de température globale moyenne de surface par rapport à la moyenne 1961-1990, sur la période 1850-2014 (sur la base des données du Met Office britannique) .	16
Figure 3. Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC .	19
Figure 3. Représentation schématique de l'Assemblage Electrode Membrane Electrode .	19
Figure 4. Représentation schématique de la zone de triple contact .	20
Figure 5. Photo d'une plaque bipolaire .	21
Figure 6. Principe de fonctionnement de la PEMFC .	24
Figure 7. Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC .	25
Figure 8. .Photo de la Direct Fuel Cell DFC ® 3000 .	30
Figure 9. SFC EFOY 2200 Fuel Cell Family et SFC EFOY Pro Series. .	31
Figure 10. Structure Chimique du Nafion® .	32
Figure 11. Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de clusters .	35
Figure 12. Image de la structure de Nafion® selon le modèle de Gebel .	36
Figure 13. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse .	56
Figure 14. Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé .	58
Figure 15. Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution. .	59
Figure 16. Fonction imposée .	59
Figure 17. Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps. .	62
Figure 18. Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée. .	63
Figure 19. Circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDLES). .	64
Figure 20. Circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDLES). .	66
Figure 21. Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont Suffisamment différentes les unes des autres. .	67
Figure 22. Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible. .	68
Figure 23. (a) schéma de la pointe et du levier ainsi que leur positionnement par rapport à la surface de l'échantillon, (b) image de la pointe et du levier de forme triangulaire au-dessus de la surface de l'échantillon .	71
Figure 24. Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM), .	71
Figure 25. L'ensemble des étapes de la préparation de l'électrode .	77

Figure 26. Schéma de principe de dépôt par électrolyse.....	78
Figure 27. Micrographie électronique de phosphate naturel. 316L.....	80
Figure 28. Topographie électronique de l'argile Camerounaise	80
Figure 29. voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes d'acier inoxydable 316L (a), d'acier inoxydable 316L -NP (b) en milieu HCl (0.1M).....	83
Figure 30. voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes d'acier inoxydable 316L (a), d'acier inoxydable 316L-Argile (b) en milieu HCl (0.1M).....	83
Figure 31. . Courbe de polarisation enregistrées pour les électrodes d'acier inoxydable 316L : (a), acier inoxydable316L-NP (b) et acier inoxydable316L-AG en milieu HCl (0.1M)	84
Figure 32. Courbe d'évolution de résistance à la polarisation en fonction du temps (a)- électrode d'acier inoxydable 316L, (b) -électrode d'acier inoxydable316L- NP, (c)-électrode d'acier inoxydable 316L-argile.	86
Figure 33. Corrosion par piqûres des électrodes, (a)-électrode d'acier inoxydable 316L, (b) - électrode d'acier inoxydable316L- NP, (c)-électrode d'acier inoxydable 316L-argile.	86
Figure 34. (a) Image AFM de l'électrode acier ionxydable316l -NP	87
Figure 35. (b) Image AFM de l'électrode acier ionxydable316l –argile, (c) acier ionxydable316l.....	88
Figure 36. Courbe de polarisation enregistrées pour les électrodes d'acier (a), acier –NP (b) et acier-Argile. En milieu 0.1M HClO ₄	89
Figure 37. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes : (a) acier316L, (b) acier 316L/Argile, (c) acier 316L/Argile/Zinc en milieu 0.1M HClO ₄	90
Figure 38. Courbe de polarisation enregistrées pour les électrodes : acier316L, acier 316L/Argile et acier 316L/Argile/Zinc dans un milieu HClO ₄ 0,1 M	91
Figure 39. Courbe de résistance corrosion générale enregistré pour les électrodes : (a) d'acier 316L, (b) acier 316L/ Argile, (c) acier 316L/Zinc, en milieu HClO ₄ 0,1 M.....	92
Figure 40. Courbe de corrosion par piqure enregistré pour les électrodes : (a) d'acier 316L, (b) acier 316L/ Argile, (c) acier 316L/Zinc, en milieu HClO ₄ (0,1 M).....	93
Figure 41. Les images présent avec le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile et acier 316L/argile/zinc et par microscopie à force atomique (AFM) pour acier 316L.	93
Figure 42. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes : a-acier 316l, b- acier 316l/argile et c- acier316L/argile/cuivre.	94
Figure 43. Courbes de polarisations enregistrées pour les électrodes d'acier316l, acier316L/argile et acier316L/argile/cuivre	95

Figure 44. Spectroscopie d'impédance électrochimique enregistrés pour les électrodes : (a) acier 316L, (b) acier 316L/Argile, (c) acier 316L/argile/cuivre,	96
Figure 45. Les images présent avec le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile et acier 316L/argile/Cuivre	97
Figure 46. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes en milieu HClO ₄ (.01M): (a) acier 316L, (b) acier 316L/NP/Zinc, (c) acier 316L/NP	97
Figure 47. courbe de polarisation enregistrées pour les électrodes :(a) acier316L,(b) acier316L/NP/Zinc et (c) acier316L/NP en milieu acide (HClO ₄).	98
Figure 48. Courbe de résistance à la corrosion générale en fonction de temps enregistré pour les trois électrodes : (a) acier316L, (b) acier316L/NP/Zinc, (c) acier316L/NP, en milieu acide (HClO ₄).	99
Figure 49. Les images présent par le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/NP et acier 316L/NP/zinc et par microscope à force atomique (AFM) pour l'électrode acier 316L.....	100
Figure 50. les images (AFM) topographiques de, a-acier inoxydable 316l, b- acier inoxydable-argile.....	106
Figure 51. Les images présent par le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile, acier 316L/argile /cuivre et acier 316L/argile /nickel.	107
Figure 52. Voltammogramme cyclique pour l'électrode acier316L/argile/Cuivre à vitesse de balayage 100mV/s en milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M contenant 0.1M méthanol (b) et en absence du méthanol (a).....	108
Figure 53. Voltammogramme à onde carrée pour l'électrode acier316L /argile/Cuivre à vitesse de balayage 100mV/s en milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M contenant 0.1M méthanol (b) et en absence du méthanol (a).....	108
Figure 54. Les droites Tafel enregistrées pour l'électrode acier inox316L/argile/Cuivre, en milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M contenant ou non du méthanol.....	109
Figure 56. Voltammogrammes à onde carrée enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /nickel dans un milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M contenant ou non du méthanol.....	110
Figure 55. les voltammogrammes cycliques enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /nickel dans un milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M contenant ou non du méthanol.....	110
Figure 57. spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode d'acier inox 316l/argile/nickel a- en milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M et b- en milieu acide H ₂ SO ₄ 0.1M+0.1m mol méthanol.	111

Figure 58. Les droites Tafel enregistrées pour l'électrode acier inox316L/argile/nickel, en milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant ou non du méthanol..... 112

Liste des tableaux

Tableau 1. Les principaux matériaux utilisés dans l'élaboration d'électrodes industrielle	5
Tableau 2. Comparaison des vecteurs d'énergie possibles.	17
Tableau 3. Différents types de piles à combustible	22
Tableau 4. Caractéristiques des membranes commerciales pour PEMFC	33
Tableau 5. Différents polymères acides proposés dans la littérature	39
Tableau 6. La Composition Minéralogique de la Région de Khouribga	78
Tableau 7. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel.	85
Tableau 8. Courbe de polarisation enregistrées pour les électrodes d'acier (a), acier -NP (b) et acier-Argile. En milieu 0.1M HClO ₄	90
Tableau 9. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Taffel.....	91
Tableau 10. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Taffel...	95
Tableau 11. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Taffel...	98

Liste des abréviations

AE	: Electrode Auxiliaire
AEME	: Assemblage Electrode Membrane Electrode
AFC	: Pile à Combustible Alcaline
BP	: British Petroleum
CEI	: Capacité d'Echange Ionique
CNRS	: Centre National de la Recherche Scientifique
CPE	: Electrode à Pâte de Carbone
DMFC	: Pile à Combustible à Méthanol Direct
EIS	: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
EME	: Electrode Membrane Electrode
EPCCM	: Electrode à Pâte de Carbone Chimiquement Modifiée
MCFC	: Pile à Combustible à Carbonates Fondus
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
PAC	: Pile à Combustible
PEMFC	: Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons
PES	: PolyEtherSulfone
PN	: Phosphate Naturel
PTFE	: Poly (Tétra Fluoro Ethylène)
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
S-PES	: PolyEtherSulfone Sulfoné
SCE	: Electrode au Calomel Saturé
SOFC	: Pile à Combustible à Céramique Solide
SWV	: Voltamétrie à Onde Carrée
Tg	: Température de Transition Vitreuse
VC	: Voltamétrie Cyclique
VCs	: Voltammogrammes Cycliques
WE	: Electrode de Travail

Introduction générale

Face aux doubles contraintes économiques et environnementales liées à la croissance des demandes en énergie, à l'épuisement des ressources de carburants fossiles et aux changements climatiques, il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergies durables ayant moins d'impact sur l'environnement. Les piles à combustible peuvent constituer une alternative attractive comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur en parallèle aux énergies renouvelables qui suscitent de nombreuses études de recherche et développement.

Notre travail de thèse s'inscrit dans la thématique des énergies nouvelles en développant le cœur des piles à combustible, constitué de l'électrolyte à conduction protonique et des électrodes. Le coût de cœur des piles représente une grande part du cout final de ces dernières. Or la diminution des coûts de fabrication des piles est une condition majeure de leur développement industriel. Cela nécessite d'une part, le développement d'une membrane électrolytique compétitive face aux membranes commerciales onéreuses, puis d'autre part, le développement et l'optimisation des matériaux utilisés dans les couches actives des électrodes où ont lieu les réactions électrochimiques.

Ces réactions nécessitent l'utilisation d'un catalyseur, souvent du platine qui est un métal noble coûteux et sensible aux polluants présents dans les carburants. Le platine ne peut être utilisé en grandes quantités sans pénaliser le développement industriel de la pile. Il est donc nécessaire de trouver un catalyseur aussi performant pour le remplacer partiellement ou totalement.

L'objectif principal de notre travail porte sur l'élaboration et le développement des électrodes modifiées et l'optimisation des matériaux utilisés dans les couches actives des électrodes.

Les électrodes modifiées font l'objet de nombreuses recherches durant les dernières décennies, en ce qui concerne l'amélioration de l'activité intrinsèque des catalyseurs, la dispersion de ces catalyseurs dans la couche active, ou encore l'amélioration des caractéristiques des matériaux d'électrodes en leur conférant des propriétés spécifiques (amélioration des interactions catalyseurs/support et support/polymère électrolytique, variation des propriétés hydrophobe/hydrophile, augmentation de la conductivité ionique, etc.). L'actualité de ces études peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné

ces dernières années, ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. La préoccupation commune et relativement nouvelle, pour la plupart des travaux qu'ils proviennent des groupes industriels ou des équipes universitaires, est la prise en compte des problèmes écologiques et environnementaux.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de précédentes études réalisées au sein de l'Equipe de Recherche (Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (EMMI)), et le laboratoire de Génie industriel. Il s'agit donc de l'élaboration des électrodes à plaque ou à pâte de carbone modifiées par le phosphate naturel ou l'argile dopé par différentes métaux catalyseurs. L'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la concentration des combustibles ont été évalués principalement par les méthodes voltamétriques et par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS). La structure et la morphologie des couches ont été examinées par Microscopie Electroniques à Balayage (MEB) ou à transmission (MET) et Microscopie à force atomique (AFM) et par microscope optique en réflexion .

De très nombreuses recherches sont actuellement menées pour développer des anodes pour pile à combustible possédant simultanément de grandes activités catalytiques, une bonne conductivité électrique, une meilleure stabilité et une grande surface spécifique. C'est dans cette démarche que s'inscrit notre étude, qui a pour objectif global d'élargir les connaissances du comportement des électrodes pour pile à combustible vis-à-vis du carburant utilisé et le développement des électrodes modifiées à faible coût avec une grande stabilité.

Le présent manuscrit sera organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente d'une part, une étude bibliographique détaillée, sur le comportement et les caractéristiques des matériaux d'électrodes industrielles et aux différentes modes de modifications des électrodes à substrats solides, d'autre part, sur l'histoire des piles à combustibles et leur principe de fonctionnement.

Dans le second chapitre sont décrit les méthodes électrochimiques et les techniques expérimentales utilisées, la caractérisation de nos électrodes et l'étude électrochimique

Le troisième chapitre décrit d'une part le protocole de la préparation des électrodes modifiées : plaques de l'acier 316L modifiées par phosphate naturel et par l'argile et plaques de l'acier316L modifiées par le phosphate naturel et par l'argile dopés par le zinc et par le cuivre

puis par le nickel et d'autre part, l'évaluation de leurs activités catalytiques dans différents milieux acides.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation des anodes :

- Acier316L/NP, Acier316L/NP/zinc, Acier316L/NP/Cuivre et Acier316L/NP/Nickel.
- Acier316L/Argile et Acier316L/Argile/zinc, Acier316L/Argile/Cuivre, et Acier 316L/Argile/Nickel.

Par les méthodes électrochimiques afin de tester leurs activités catalytiques à l'oxydation du méthanol ainsi que leurs comportements en milieu acide à différentes concentrations.

Chapitre I :Revue bibliographiques

I. Généralités sur les matériaux d'électrodes

I.1. Sélection des matériaux d'électrodes

En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (courant d'échange, surtension d'électrode, courbe intensité- potentiel) [1]. Une approche empirique est indispensable. En effet il est toujours hasardeux de prédire le succès d'un matériau d'électrode et en particulier sa durée de vie sans avoir étudié son comportement dans des conditions réelles de fonctionnement. Les principaux matériaux utilisés dans l'élaboration d'électrodes industrielles sont présentés dans le tableau 1

Tableau 1. Les principaux matériaux utilisés dans l'élaboration d'électrodes industrielles

<i>Famille</i>	<i>Matériaux</i>	<i>Avantages</i>	<i>Principaux Inconvénients</i>
- Métaux précieux	- Métaux nobles : Au, Ag. - Platinoïdes : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.	- Inertie chimique exceptionnelle. - Excellents catalyseurs. - Ductiles et facile à mettre en forme.	- Coût élevés - Masse volumique élevée (10 à 22 kg/dm ³)
- Métaux réfractaire	- Groupe IVB : Ti, Zr, Hf. - Groupe VB : Nb, Ta. - Groupe VIB : Mo, W.	- Bonne résistance à la corrosion voire excellente pour Ta. - Métaux valves. - Métaux réfractaires. - Rigidité mécanique.	- Coût élevés (0.6 à 8.2 kF/kg). - Fragilisation par l'hydrogène (sauf Zr) en cathode. - Masse volumique élevée pour Hf, Ta, W (12 à 19 kg/dm ³).
- Métaux	- Pb et alliages (e.g. Chemical ideal Pb95-Ag5)	- Economique - Pb excellente résistance anodique dans les sulfates, chromate, phosphate et carbonates. - Hg cathode liquide.	- toxicité des traces dans les effluents (e.g. Pb, Cd, Hg, Ag), - surtension de dégagement de H ₂ élevée sur Sn, Pb, Zn, Cd, Hg. - faible conductivité électrique.
- Métaux usuels	- Fer et ferrosilicium, (e.g. Duriron®, Durichlor®) - Aciers, - Nickel, cobalt et alliages.	- Ni, Co excellente résistance à la corrosion anodique en milieu basique. - Ni, Co haute activité catalytique. - économique, - faible masse volumique.	- résistance à la corrosion faible pour Fe, - fragilité pour le ferrosilicium.
- Matériaux carbonés conducteurs	- Graphite, - Carbone pyrolytique	- Ni, Co haute activité catalytique. - économique, - faible masse volumique.	- consommation de l'anode, - porosité (0.1 à 20 %), impuretés, - fragilité mécanique
- Oxydes semi-conducteurs	- structure type Rutile [AO ₂] (e.g. PbO ₂ , SnO ₂ , RuO ₂ , IrO ₂)	- inertie chimique excellente, - haute activité catalytique, - bonne conductivité électrique, - préparation facile par calcination ou électrolyse.	- coût élevé pour RuO ₂ , et IrO ₂ .
-	- structure Perovskite [A ₁ B ₁ B ₂ IO ₃] (e.g. SrFeO ₃)	- bon catalyseur pour le dégagement de O ₂ , surface spécifique élevée.	- fragile, - mauvais conducteurs électriques, - synthèse difficile.
-	- structure Ilménite [A ₁ B ₁ B ₂ IO ₃] (e.g. FeTiO ₃)	- inertie chimique.	- fragilité mécanique, - préparation laborieuse, - mauvaise conductivité électrique.
-	- structure Spinelle [A ₁ B ₁ B ₂ IO ₄] (e.g. Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , NiCo ₂ O ₄)	- bonne résistance à la corrosion anodique.	- fragilité mécanique, nécessité d'être fixé sur un support, - mauvaise conductivité électrique.
-	- Structure Pyrochlore [A ₁ B ₂ B ₁ IV ₂ O ₆] (e.g. Bi ₂ Ru ₂ O ₇ , Pb ₂ RuO ₇ -y, Pb ₂ IrO ₇ -y) - structure Delafossite [A ₁ B ₁ B ₂ IO ₂] (e.g. PtCoO ₂ , PdCoO ₂ , PdRhO ₂ , PdCrO ₂)	- bons conducteurs électroniques en couches minces, - anodes pour O ₂ dans NaOH _s .	- mauvaise conductivité électrique, - synthèse difficile.

Il existe néanmoins certains critères scientifiques et technologiques qui peuvent aider dans le choix d'un matériau d'électrode de longévité importante :

- a. Une densité de courant d'échange très élevée et un coefficient de transfert de la réaction électrochimique considérée voisin de l'unité ;
- b. Une bonne conductivité thermique du matériau ;
- c. Une bonne résistance à la corrosion ;
- d. Propriétés mécaniques compatibles avec les applications industrielles ;

I.2. Les cathodes

La cathode est l'électrode où a lieu la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène. La cathode est généralement décrite comme étant l'élément présentant la résistance de polarisation la plus importante causée par une activité électrochimique limitée pour la réduction de l'oxygène. Les matériaux utilisés doivent être poreux afin de permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au cœur de la réaction. En plus de la porosité, les matériaux de cathode doivent satisfaire à d'autres caractéristiques :

- Une bonne stabilité chimique dans l'environnement oxydant,
- Une bonne conductivité électrochimique comprise entre 10-100 S.cm⁻¹,
- Une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres éléments de la pile [2],

D'une manière générale, le choix du matériau de la cathode est relativement facile. En revanche, la sélection du matériau constitutif de l'anode représente un sérieux obstacle au développement de procédés électrochimiques. En effet, l'anode est soumise à des conditions de fonctionnement très sévères provenant du potentiel anodique élevé et de l'agressivité chimique du milieu.

I.3. Histoire des matériaux d'anodes industrielles.

Depuis le début des travaux sur l'électrolyse qui remonte à Sir M. Faraday [3], l'étude et la recherche de nouveaux matériaux d'anode n'ont pas cessé de se développer souvent sous l'impulsion des besoins industriels. Très tôt, les électrochimistes ont remarqué que les matériaux rigides, bons conducteurs électroniques et susceptibles de résister sous polarisation anodique simultanément à l'oxydation et à la corrosion dans des milieux agressifs sont rares et onéreux. Les premières anodes employées dans les procédés d'électrolyse furent élaborées à partir des métaux nobles (Au, Ag.... etc.), de platinoïdes (Ru, Rh, Os, Ir, Pt....) ou de leur

alliages (Pt90-Ir10, Pt90-Rh10) d'une part [4] et à partir de plomb ou de graphite d'autre part. La place particulière occupée par les métaux précieux provient essentiellement de leur inertie chimique et électrochimique exceptionnelle [5], ainsi que leurs propriétés électrochimiques intrinsèques [6]. En raison du coût très élevé de ces matériaux il y eut une tentative pour développer des anodes modifiées en métal ordinaire recouvert de platine ou de rhodium. Ces électrodes composites furent décrites pour la première fois dans trois brevets américains datant de 1913 déposés par Stevens [7]. Dans les revendications, le platine ou le rhodium étaient déposés sur du tungstène ou du tantale, par électrolyse à potentiel contrôlé, à partir d'une solution de chlorure de métal précieux dissous dans l'acide ortho phosphorique. A l'époque ces résultats n'ont pas retenu l'attention en raison de l'impossibilité de se procurer commercialement les supports de métaux réfractaires nécessaires à leur élaboration. En dehors de l'intérêt que représente la diminution du coût très élevé des électrodes. Un des objectifs essentiels des électrochimistes est le contrôle de la réactivité de l'interface électrode-solution. L'application d'un potentiel permet de faire varier le niveau énergétique de l'interface mais généralement sans contrôle de sélectivité. De façon à imposer et à contrôler les propriétés de l'interface, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [8-11]. Depuis l'électro-polymérisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [12], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électro-chromisme, anti-corrosion [13], batterie et accumulateur de faible poids, et également électro-catalyse [14,15]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électro-analytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux inorganiques tels que les zéolithes, apatites, les silices, et d'autres solides apparentés.

Les principaux objectifs de ces recherches sont, d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des réactions de transfert de matière dans l'environnement et, d'autre part, de proposer de nouveaux moyens d'investigation, de contrôle, de mesure, et de remédiation des milieux liquides et des interfaces solide/solution faisant intervenir des solutés toxiques (notamment des espèces métalliques). L'accroissement des connaissances dans ce domaine nécessite des efforts de recherche privilégiant à la fois le développement de nouvelles méthodologies permettant l'analyse de ces phénomènes dans des conditions *in situ*, la mise au point de capteurs permettant l'étude de la spéciation et l'analyse de traces, ainsi que l'émergence de nouveaux procédés de dépollution à la surface d'un électro-catalyseur. Le contrôle des

propriétés physico-chimiques de l'interface électrode-électrolyte vise essentiellement à élargir le champ d'application des électrodes à l'étude de molécules peu ou non réactives (électrocatalyse), afin d'améliorer, voire de contrôler la réactivité, d'accroître la sensibilité des mesures et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par la modification de la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système modifié. Le terme général d'électrode chimiquement modifiée [16] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, complexant, adsorbant,...) a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [17] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées chimiquement ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif [18,19]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de film de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle [20,21].

Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimale de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser des analyses. Un autre avantage est la sélectivité des électrodes chimiquement modifiées. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus ces électrodes permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de pré-concentration. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est pré-concentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de pré-concentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Elle présente l'avantage d'être réalisée en circuit ouvert.

Il faut toutefois noter que pendant l'analyse voltamétrique l'espèce cible peut ne pas être redissoute dans la solution d'analyse et l'électrode modifiée doit alors être régénérée chimiquement afin d'être de nouveau utilisable ; de cette façon, elle permet de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

Dans ce contexte, les électrodes chimiquement modifiées sont, d'une part une piste prometteuse pour l'électro-oxydation des combustibles à savoir le méthanol et l'éthanol, et d'autre part une voie prometteuse pour l'analyse de traces des polluants par différentes méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à impulsion différentielle, voltamétrie à onde carré, chrono-ampérométrie, chrono-potentiométrie, etc....

Il existe deux procédures importantes de modification des électrodes que nous allons décrire brièvement ainsi.

II. Modification de la surface des électrodes solides

Cette procédure a été adoptée par plusieurs auteurs pour la catalyse de l'oxydation des alcools (éthanol et méthanol) pour piles à combustible et aussi pour la détection des micropolluants organiques et inorganiques.

II.1.Modification covalente

Elle implique des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. On peut citer le travail de J. Schreurs et *al.* [22] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt (Co^{2+}) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

II.2.Modification par adsorption

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [23-27]. Les métaux tels que le platine, l'or, l'argent et l'acier sont depuis longtemps utilisés en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption à la surface des solides peut se mettre en évidence de façon la plus directe en enfermant dans une enceinte une certaine quantité d'adsorbat mise en présence d'un solide. L'expérience montre que dans, certains cas, la concentration du substrat diminue, ce que l'on ne peut expliquer que par une fixation des molécules du substrat à la surface du solide en excluant leur dissolution dans la masse du solide qui est exceptionnelle. Le même phénomène d'adsorption peut aussi s'observer lorsqu'on met au contact d'un solide un gaz dont on suit la variation de la pression.

On a progressivement été amené à distinguer deux grands types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou encore la physisorption et chimisorption respectivement. Les différences entre elles sont celles qui existent entre transformations physiques et transformations chimiques, c'est-à-dire entre celles qui supposent la mise en jeu d'interactions moléculaires du types Van Der Waals, donc peu énergétiques, et celles qui supposent la mise en jeu de liaisons beaucoup plus solides et plus spécifiques dites liaisons chimiques.

L'adsorption repose sur un échange électronique entre la surface et les espèces de la solution, elle dépend donc des caractéristiques des deux éléments et notamment de leurs états énergétiques respectifs. D'un point de vue électrochimique, nous devons considérer que le processus à l'électrode englobe les molécules, atomes, ions et radicaux intermédiaires de réaction, qui sont susceptibles de s'adsorber. Cette hétérogénéité se traduit par l'existence d'une double couche dont les caractéristiques sont modifiées lors de l'adsorption qui sera alors physique ou chimique.

a. Adsorption physique

Aucune liaison chimique n'est formée entre le substrat et l'électrolyte, leurs nuages électroniques demeurent séparés mais ils subissent une déformation. La forme la plus simple de l'adsorption physique est électrostatique : liaison d'ion avec une charge de surface. Les molécules neutres peuvent aussi être sujettes à une adsorption physique par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals. Ainsi, les charges électriques libres et les dipôles induits ou permanents participent à la mise en place de la physisorption : ceci implique que le champ électrique de la couche d'adsorption et donc le potentiel de l'électrode l'influence directement.

b. Adsorption Chimique

Elle est engendrée par des forces beaucoup plus intenses que celles rencontrées dans la physisorption. Il y'a formation d'une liaison de coordination entre un atome polaire de la molécule et un atome du métal.

L'adsorption d'une molécule ne met pas en jeu des énergies suffisantes pour la dissocier, elle se situe alors à environ 6-8 Å de la surface. L'adsorption chimique est cinétiquement plus lente que l'adsorption physique.

II.3. Modification par film polymérique ou modification multicouches

Une première étude décrivant la préparation électrochimique d'un film conducteur de polypyrrole a été publiée en 1968 [28]. En 1979, Diaz et ses collaborateurs [12] décrivent une électropolymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile. Puis, d'autres polymères ont pu être obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [29], polycarbazole [30], polyfluorènes [31]. Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable a été décrites par Meyer et ses collaborateurs [32].

Différents complexes de fer, de ruthénium et d'osmium ont été électropolymérisés à la surface d'une électrode de platine et de carbone vitreux. D'autres électropolymérisations ont été publiées concernant des complexes à ligands polypyridines [33-35] et porphyrines [36,37].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et *al.* [38]. Elle apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation des espèces cibles par complexations. En effet, elle permet d'immobiliser une grande quantité de ligands à la surface d'électrode, donc d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée. Wallace et *al.* [39] ont étudié en 1986 une électrode modifiée par un polypyrrole fonctionnalisé par le dithiocarbamate pour la détection de cuivre.

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électro-chimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites redox ou chélateurs [40,41].

Un des axes majeurs des méthodes électrochimiques est le développement des électrodes modifiées dans des études antérieures d'électrodéposition des métaux nobles (Ag, Au, Pt, Pd...) [42-44]. Il a été trouvé que le métal noble déposé offre une grande activité catalytique pour plusieurs réactions de réduction et d'oxydation.

L'état très dispersé du métal noble sur la surface de substrat et la surface de substrat étaient prouvés pour être plus actifs que les électrodes du métal. Viltscinka et *al.* Ont été les premiers à modifier l'électrode de graphite par un film d'or afin de déterminer le mercure en utilisant la voltamétrie linéaire par redissolution anodique [45]. Le même film a été utilisé pour la

détermination de l'arsenic en modifiant différentes électrodes comme le carbone vitreux et l'électrode de platine [46,47].

Svancara *et al.* ont utilisé l'électrode à pâte de carbone modifiée par un film de mercure pour la détermination de Zn(II) dans l'eau potable en utilisant la voltamétrie pulsionnelle différentielle par redissolution anodique [48]. Un des grands progrès dans l'électrochimie réside dans l'utilisation des électrodes chimiquement modifiées en vue d'éliminer certains polluants organiques et/ou inorganiques. Les méthodes chimiques et photochimiques ont été remplacées par des électrodes modifiées par des oxydes [49-52] ou par des électrodes de diamant dopées au bore [53-56].

En fait, la conversion et/ou l'incinération d'une variété large de composés aromatiques peut avoir lieu à la surface de la matière des électrodes avec une efficacité satisfaisante. Dans le processus de la conversion, les composés aromatiques sont seulement transformés en composés biocompatibles pour permettre leur élimination supplémentaire par les traitements biologiques. Selon la matière de l'électrode, le mécanisme d'oxydation se fait à travers l'introduction préliminaire d'oxygène dans le réseau d'oxyde et qui en résulte un changement d'état d'oxydation du métal. Ce mécanisme a lieu dans le cas par exemple des électrodes à base d'(IrO_2 et RuO_2 , SnO_2 , PbO_2) [49,57-61].

II.4. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [62]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme la paraffine liquide ou la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [63,64]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essai léger.

Plusieurs modes de modification de l'électrode ont été utilisés, pour la détermination d'ions ou de molécules organiques et bio-organiques : introduction dans la pâte d'un adsorbant tel que les polymères [65,66] et la silice [67], dissolution directe de molécules complexantes [68] dans le liant ou fixation de ces molécules sur un solide.

En 1964 Kuwana et *al.* [69,70] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par dissolution de composés organiques électroactifs tels que l'anthraquinone ou les 5-aminobenzophénone dans le liant. Ces auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone contenant un constituant autre que le liant, peut avoir un comportement distinct, lui permettant d'améliorer ses performances. Cette méthode a beaucoup contribué au développement de cette électrode, principalement en électroanalyse [71,72]. En fonction de l'électrolyte support, l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée dans un large domaine de potentiels, -1.4 V/ECS à +1.3 V/ECS et même atteindre un potentiel de +1.7V/ECS selon Lindquist [73].

La réponse de l'électrode dépend de la quantité et la nature de modificateur, de l'électrolyte et éventuellement de temps de pré-concentration et de la concentration de la solution à analyser. La fixation de l'espèce cible en solution à la surface de modificateur introduit dans la pâte atteint l'équilibre au bout d'une durée fixe et implique une saturation de l'électrode. La réponse de l'électrode est invariable après cet équilibre.

Deux types d'électrodes doivent être envisagés selon le liant assurant la cohésion de la pâte est conducteur ou non conducteur.

II.4.1. Electrode à pâte de carbone à liant non conducteur

Les liants utilisés sont généralement les huiles de paraffine ou de silane, le nujol, bromoforme ou le bromonaphtalène. La vitesse de transfert des électrons diminue avec l'addition du liant [74]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 18ml de paraffine pour 5g de carbone ou 2ml de nujol pour 5g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électroactif se trouvant à l'interface pâte de carbone-électrolyte externe participe aux transferts de charges.

Depuis 1975, les électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur modifiées ont trouvé un grand nombre d'applications en électroanalyse des solutions [75]. Yao et *al.* [76] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [66] en dissolvant directement dans le liant, paraffine, un aldéhyde afin de fixer l'espèce électroactive à analyser. Cette modification de l'électrode permet l'amélioration de sa performance par une augmentation de sa sensibilité et de sa sélectivité ou par protection de sa surface de réaction non désirées.

II.4.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur

Dans ces électrodes, le liant conducteur peut être identique à l'électrolyte ou de nature différente. Contrairement aux électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur, celles à liant conducteur fournissent des courbes voltampérométriques présentant uniquement des pics attribuables, soit à des réductions, soit à des oxydations, se produisant à des potentiels bien déterminés et très reproductibles. Il convient de souligner que, quel que soit le mécanisme envisagé, les différents auteurs s'accordent pour reconnaître que la transformation électrochimique des solides incorporés dans ce type d'électrode peut être totale si les quantités de solide ne sont pas trop importantes et si les vitesses de balayage sont suffisamment faibles. Il ne s'agit donc plus de réactions superficielles, se produisant uniquement à l'interface de l'électrolyte à pâte de carbone, comme dans les électrodes à liant non conducteur avec un échange électronique s'opérant au sein de la masse de la pâte de carbone. De ce fait les quantités d'électricité mises en jeu sont beaucoup plus grandes et on observe des quantités de courants d'oxydation ou de réduction plus importantes.

III. Les phosphates naturels (PN)

III.1. Introduction

Le sous-sol marocain recèle une richesse importante en phosphate sédimentaire qui classe le Maroc dans les premiers rangs du marché des phosphates et ses dérivés. Le phosphate naturel désigne le produit issu de l'exploitation et du traitement métallurgique ultérieur des minerais contenant du phosphore. En plus du minéral principal contenant du phosphore, les gisements de PN contiennent également des minéraux accessoires ou des impuretés de gangue.

Les phosphates naturels sédimentaires sont composés principalement d'apatites. Ces apatites montrent une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, elles présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés. Dans les dépôts sédimentaires, les principaux minéraux phosphatés sont des francolites (fluoroapatites microcristallines carbonatées), qui sont en association avec une grande variété de minéraux accessoires et d'impuretés.

Le travail que nous allons présenter rentre dans le cadre de la valorisation du phosphate naturel marocain pour le développement d'une nouvelle utilisation en tant que catalyseur pour les anodes des piles à combustibles. De ce fait le développement de procédés, permettant de

substituer les matériaux utilisés comme catalyseurs (platine) et qui sont très onéreux, est l'une aussi des priorités de la recherche actuelle.

III.2. Utilisation des phosphates naturels.

En raison de leur composition chimique extrêmement variable et complexe, les PN sont des sources d'éléments nutritifs autres que le phosphore. Ils sont habituellement appliqués pour compléter le niveau du statut phosphaté du sol, mais leur dissolution fournit également d'autres éléments nutritifs présents dans le Phosphate naturel. Les PN jouent un rôle important en contribuant à améliorer la fertilité du sol et le contrôle de la dégradation du sol, en particulier, pour éviter la surexploitation des éléments nutritifs (épuisement). Les phosphates naturels sont la source commerciale de phosphore utilisée comme matière pour la fabrication des engrais phosphatés et de certains produits chimiques. Ils sont utilisés dans la catalyse hétérogène, ils sont aussi utilisés dans la protection de l'environnement tel que l'élimination des métaux lourds des eaux polluées etc....

IV. Généralités sur les piles à combustibles.

IV.1. Problématique générale

Après la première révolution industrielle au 19^{ème} siècle associée à l'avènement de la vapeur, après l'invention de l'automobile et de l'avion dans les années 1900, après l'avènement plus récent de l'électronique, tous les experts s'accordent à dire qu'une nouvelle révolution va s'opérer au cours du 21^{ème} siècle dans le domaine de l'énergie, consécutive à l'épuisement progressif des ressources en pétrole. Depuis les trois chocs pétroliers de 1973, 1979 et celui de 2008, les sociétés industrialisées ont pris conscience de la dépendance de leur approvisionnement énergétique vis-à-vis du pétrole, source d'énergie fossile et donc présente en quantité finie sur la planète. Si depuis 10 ans, certains experts annonçaient l'épuisement des réserves dans 30 ans, les données actuelles sont beaucoup plus optimistes. Par exemple dans un rapport de la BP 2010 [77], sur la base des réserves prouvées actuelles et de la consommation mondiale, les experts n'annoncent pas la fin du pétrole avant au moins 40 ans. Ceci étant, d'autres arguments de poids en faveur de cette révolution énergétique sont venus s'ajouter. On retrouve ainsi au centre des préoccupations de l'US Department of Energy et de la commission européenne, la sécurité de l'approvisionnement énergétique. Les économies nationales et internationales sont en effet extrêmement dépendantes de leurs importations d'hydrocarbures en provenance des pays du Moyen-Orient. Un autre argument que commence à prendre en

compte le grand public, c'est la montée actuelle des coûts du brut. Sur un plan plus critique et sensible, un argument écologique commence à être pris plus sérieusement en considération.

En effet, les alertes répétées des climatologues concernant le réchauffement climatique commencent à interpeller les instances gouvernementales et le grand public. Leur constat est simple : les rejets massifs de CO₂, dus aux activités humaines et en particulier à l'utilisation des hydrocarbures, provoquent une augmentation de l'effet de serre dont les conséquences sur la température ne sont plus à démontrer mais sont bien réelles [78], comme en témoigne le graphique couramment utilisé de la figure 1.

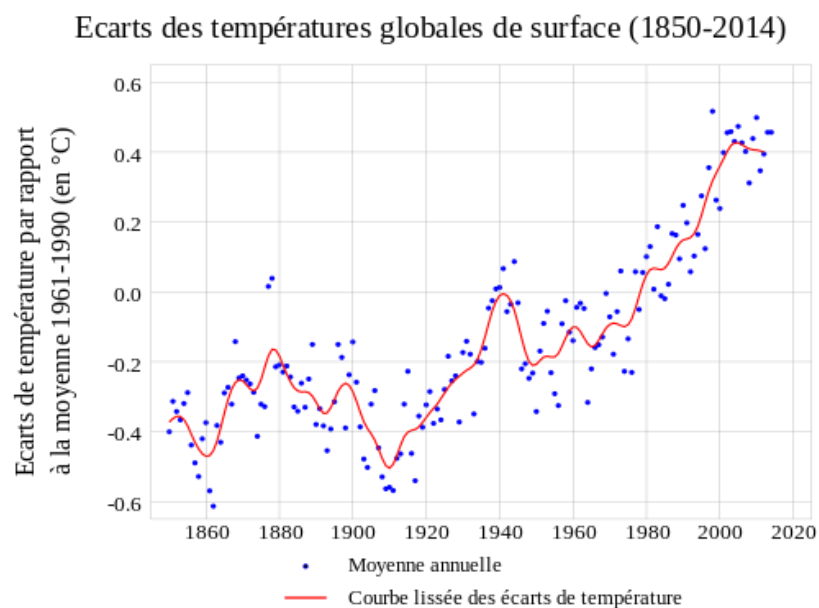


Figure 1. Différence de température globale moyenne de surface par rapport à la moyenne 1961-1990, sur la période 1850-2014 (sur la base des données du Met Office britannique) [78].

Si les accords politiques tels que le protocole de Kyoto signé par 84 pays en 1998, ou encore à cotation sur le marché européen de la tonne de CO₂ depuis le 1^{er} janvier 2005, sont des solutions qui, à court terme, devraient entraîner une réduction des émissions de CO₂ des pays industrialisés [79]. La Conférence de Paris de 2015 sur le climat et la 21^e conférence des parties (d'où le nom COP21), un accord international sur le climat, applicable à tous les pays, est validé par tous les participants, fixant comme objectif une limitation du réchauffement mondial entre 1,5 °C et 2 °C d'ici 2100. Les vraies solutions devront être apportées par la recherche de nouvelles sources d'énergie propres. Depuis quelques années, des sommes colossales sont engagées dans cette voie par les gouvernements et les industriels de l'énergie et de l'automobile.

IV.2. Les alternatives énergétiques au pétrole

Pour faire face, à plus ou moins long terme, à l'épuisement inévitable des réserves de pétrole, la révolution énergétique à venir, devra trouver des alternatives aux deux rôles que détient le pétrole à l'heure actuelle : source d'énergie primaire (au même titre que le charbon, le gaz naturel, les énergies renouvelables et nucléaires) et vecteur énergétique (tableau 2).

Tableau 2. Comparaison des vecteurs d'énergie possibles.

	<i>Biocarburant</i>	<i>Méthanol/ Ethanol</i>	<i>Electricité</i>	<i>Hydrogène</i>	<i>pétrole</i>
Production	Agriculture	H ₂ + CO ₂	Nucléaire ou énergies renouvelables	Electrolyse de l'eau, reformage de gaz naturel ou de charbon	Puits
Avantages	Utilisation identique au pétrole	Stockage et distribution aisée	Distribution aisée	Non polluant, produit chaleur, électricité	Pratique à extraire, stocker et transporter, Importante valeur énergétique
Inconvénients	Production limitée	Densité énergétique faible	Stockage cher et difficile (batteries), production peu flexible	Stockage difficile	Réserves limitées
Usage	Transports	Piles à combustibles	Transport, industrie, usage domestique, ...	Transport, stockage de l'électricité	Transport chauffage, industrie, usage domestique, ...

Si les avis sont en apparences partagés entre les partisans des énergies renouvelables (les écologistes, mais aussi des économistes, tels que W. W. Clark et J. Rifkin [80]) et ceux du nucléaire (France, Japon, USA), quant à la source primaire qui prédominera, un consensus semble s'être formé autour de l'hydrogène comme vecteur énergétique principal du domaine des transports. Au-delà de l'aspect non polluant de L'hydrogène, c'est de toutes les solutions celle qui remet le moins en cause nos modes de consommation et continuerait d'assurer la pérennité des grandes industries de l'automobile et de l'énergie.

Il n'est donc pas surprenant de constater que tous les grands constructeurs automobiles possèdent leur prototype de véhicule à hydrogène, que ce soit à combustion directe ou à pile à combustible (Nissan, Daimler Chrysler, Toyota, Honda, etc.). Des études prévoient, au niveau mondial, deux millions de véhicules à pile à combustible (bus et automobiles individuelles) sur les routes d'ici 2020. D'une manière plus générale, l'enthousiasme pour l'hydrogène est tel que de très nombreuses structures regroupant les acteurs industriels, académiques et gouvernementaux ont vu le jour au niveau national et international [81-83]. On peut par exemple citer L'International Conference on Hydrogen Energy (ICHE), l'association française de L'hydrogène (AFH2), l'European Hydrogen Association (EHA), l'International Association for Hydrogen Energy (IAHE) et l'Association Marocaine Renewable Energy University Network (REUNT).

Cependant, malgré le potentiel de l'hydrogène comme vecteur énergétique du proton, ni la technologie, ni le coût économique ne permettent d'envisager une large diffusion à moyen terme. Ainsi, les industriels appellent aujourd'hui à un retour vers une recherche plus en amont et plus fondamentale sur les trois thématiques de recherche qui concernent : la production d'hydrogène, le stockage de l'hydrogène et les piles à combustible, en particulier les membranes et les assemblages électrodes membranes électrodes.

IV.3. Pile à combustible

La pile à combustible a été découverte, il y a plus de 170 ans par W. R. Grove [84-87]. Mais à part les générateurs inspirés des travaux de Bacon [88] utilisés par les programmes spatiaux américains Gemini (1963) et Apollo (1969), cette technologie est restée oubliée pendant de nombreuses années. Il faudra attendre le début des années 1990 pour que les recherches reprennent.

La pile à combustible permet la fabrication de l'électricité grâce à l'oxydation d'un combustible (Hydrogène, Ethanol, Méthanol), sur une électrode couplée à la réduction sur une deuxième électrode d'un oxydant tel que l'oxygène de l'air.

Dans le cas le plus simple, les piles sont formées de deux électrodes séparées par un électrolyte (isolant électronique) au travers duquel s'effectue le transport ionique (figures 2 et 3) [88]. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments, anode, électrolyte, cathode, reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs formant ainsi un empilement désigné le plus souvent par le terme anglais Stack.

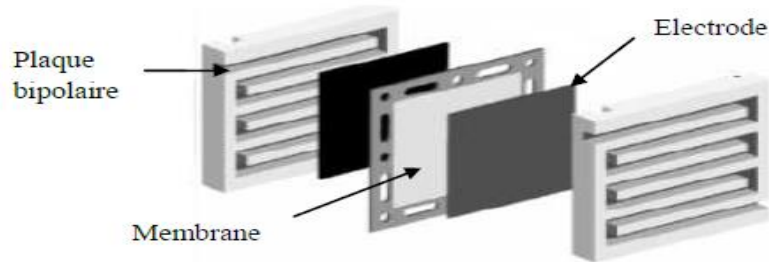


Figure 3. Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC [89].

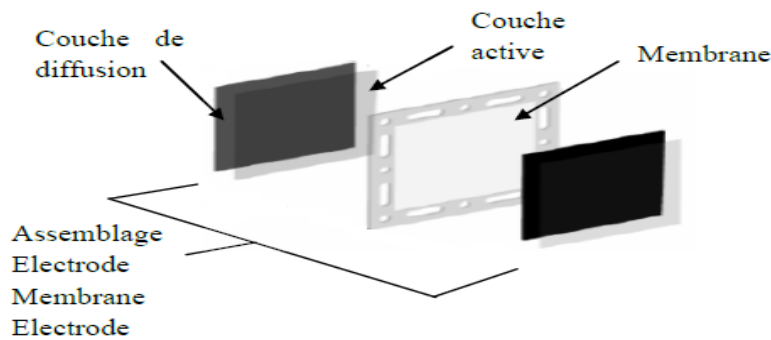


Figure 3. Représentation schématique de l'Assemblage Electrode Membrane Electrode [90].

IV.4. Les composants du cœur de la pile à combustible

IV.4.1. Membrane

La membrane est un élément important du système pile à combustible [91-93]. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre, séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc.

IV.4.2. Electrodes

Les électrodes sont les éléments clés du système pile à combustible, elles sont constituées par un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite par une

pâte contenant du carbone platiné, du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydoréduction, sont constituées de deux couches, la première est une couche de diffusion de gaz et la seconde est une couche active. Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400 μm , dont moins de 50 μm représentent la couche active.

La couche de diffusion est composée généralement de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active. Cette alimentation doit être la plus homogène possible sur toute la surface de l'électrode et doit atteindre la plus grande partie du catalyseur, afin d'éviter le phénomène du point chaud dû au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Son second rôle, qui est d'une importance vitale pour la pile, est de garantir une évacuation de l'eau produite par les réactions. Une mauvaise élimination de celle-ci contrarie l'accès du gaz à la couche active et interrompt la réaction (noyage de la cathode), ce qui explique l'utilisation du PTFE dans sa composition. La couche de diffusion constitue aussi le lien électrique entre la couche active et la plaque bipolaire. Elle doit donc être bonne conductrice d'électrons. Ses composants doivent avoir une bonne inertie chimique dans le milieu acide et corrosif de la pile. C'est pourquoi le carbone est généralement employé comme composant principal dans cette couche [94].

La couche active est le siège de la réaction électrochimique. Elle doit donc assurer la présence du gaz réactif, des protons ainsi que des électrons : zone de triple contact (gaz / électrolyte / électrode), primordial pour le bon fonctionnement de la pile (figure 4). Elle est constituée de carbone platiné mélangé avec un électrolyte polymère conducteur protonique et un polymère hydrophobe tel que le PTFE. L'électrolyte assure le transfert des ions et des gaz réactifs. Le carbone garantit la conduction électronique. Sa porosité permet la présence du polymère hydrophobe et l'alimentation en gaz réactif et le dégagement des gaz inactifs.

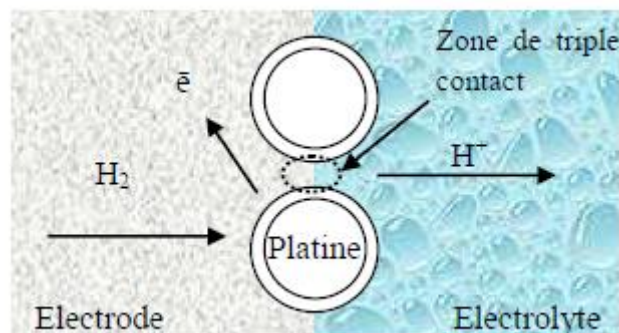


Figure 4. Représentation schématique de la zone de triple contact [95].

IV.4.3. Plaque bipolaire

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle intervient dans leur tenue mécanique et assure la liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe. Elle joue ainsi le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés. Une face sert de distributeur d'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible. Les plaques bipolaires accolées aux électrodes, elles permettent la diffusion des gaz [96] vers les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite [97].

Le nombre de canaux, leurs dimensions (largeur, profondeur, longueur) et celles des voiles intermédiaires interviennent fortement dans les propriétés de circulation des gaz. Ils déterminent le régime hydraulique diphasique dans la cellule, la résistance au transfert d'électrons vers la couche de diffusion et les surfaces de la couche active travaillant réellement (Figure 5).

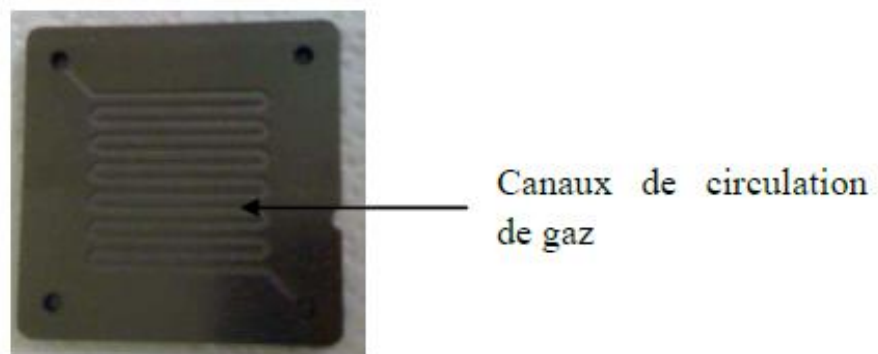


Figure 5. Photo d'une plaque bipolaire

IV.5. Différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles (Tableau 3) qui se différencient généralement par la nature de leur électrolyte [98-100]. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC/ DEFC (Direct Méthanol/ Éthanol Fuel Cell) qui est en fait une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), mais utilisant comme carburant du méthanol/ Ethanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles est leur température de fonctionnement. On distingue en effet les piles basses températures PEMFC, DMFC/ DEFC, AFC (alcaline Fuel Cell), FAFC (Formic Acid Fuel Cell), DBFC (Direct Borohydrure Fuel Cell) et PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) et les piles hautes températures SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) qui fonctionnent entre 600 et 1000 °C [101-104].

Tableau 3. Différents types de piles à combustible [102].

Type de pile	Nom	Ion mis en oeuvre	Température de fonctionnement	Gaz/liquide à l'anode	Oxygène à la cathode	Domaine d'application	Niveau de développement
AFC	Pile à combustible alcaline	OH ⁻	65-90 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Portable, transport	Utilisé
DBFC	Pile à combustible à hydrure de bore direct	OH ⁻	20 à 80 °C	NaBH ₄ en solution	Dioxygène	Développement	Portable
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	H ⁺	60-100 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Automobile, portable, cogénération, maritime	Prototype et commercial
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct	H ⁺	90-120 °C	Méthanol	Dioxygène	Portable, transport stationnaire	Commercial
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique	H ⁺	200 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Cogénération, transport stationnaire	Développement
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus	CO ₃ ²⁻	650 °C	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	Dioxygène	Cogénération, production centralisée d'électricité, maritime	Commercial
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide	O ²⁻	800-1050 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Stationnaire	Prototype
FAFC	Pile à combustible à acide formique	H ⁺	90-120 °C	Acide formique (acide méthanoïque)	Dioxygène	Développement	Portable

On distingue deux catégories de piles : les piles à hautes températures, fonctionnant à des températures supérieures à 600 °C et celles qui fonctionnent à des températures inférieures à 200 °C. Les piles fonctionnant à haute température et moyenne température (600 - 1000 °C) comme les SOFC et les MCFC présentent plusieurs avantages : elles suppriment l'utilisation

de catalyseurs à base de métaux précieux et très onéreux. Les températures de fonctionnement élevées offrent la possibilité d'utiliser la chaleur produite sous forme de vapeur pour le chauffage urbain, les procédés industriels ou cogénération, c'est-à-dire l'utilisation d'une turbine à vapeur pour produire de l'électricité. Un inconvénient des piles à hautes températures réside dans un temps de démarrage long : la montée en température est assurée par des sources auxiliaires jusqu'à atteindre la température de fonctionnement. Ceci complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs. En plus, les composants de la pile doivent résister à ces températures très élevées, et au milieu corrosif de la pile en fonctionnement. Les matériaux adaptés à ces conditions sont coûteux.

Les piles fonctionnant à basse température, 60 et 200 °C, permettent un démarrage rapide, une grande souplesse de fonctionnement et une bonne gestion thermique. Les faibles températures permettent également un choix plus large des matériaux. La température de fonctionnement étant faible, la présence de catalyseurs est indispensable pour que la vitesse de la réaction soit acceptable. Ces catalyseurs sont à base de métaux précieux (argent, platine, palladium) et induisent un coût élevé. Ils sont en outre très sensibles à la présence de poisons comme l'oxyde de carbone présent en faible quantité dans le combustible, qui bloquent l'activité du catalyseur. Ceci implique une purification poussée du combustible et du comburant pour éliminer le CO. De nombreux acteurs de la filière comme la société canadienne Ballard s'accordent à dire que les PEMFC sont prévues à un développement dans les années à venir. En effet, c'est la PEMFC qui est pressentie par les grands constructeurs automobiles pour remplacer le moteur thermique des véhicules de transport. D'une part, elle bénéficie de tous les avantages d'une pile fonctionnant à l'hydrogène : l'eau constitue le seul et unique rejet, élimination de quasiment toutes les nuisances sonores, rendement énergétique très élevé et recharge très rapide des réservoirs.

IV.5.1.Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) a été utilisée pour la première fois par les missions spatiales de la NASA dans les années 60. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 80, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes telles que le Nafion[®], utilisé en tant qu'électrolyte. La température de fonctionnement de la PEMFC est de 80 °C ou plus. C'est ce type de pile qui fait actuellement l'objet de la majorité des recherches. Comme son nom l'indique, l'électrolyte de cette pile est

un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène [105-107]. Son fonctionnement est résumé sur la figure 6.

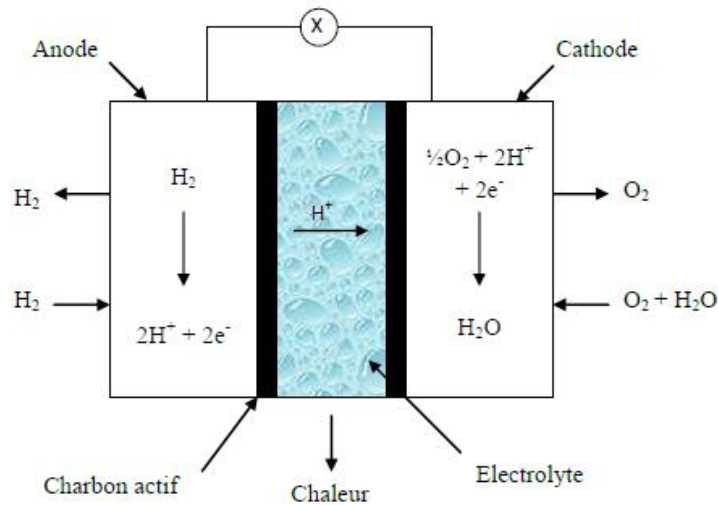


Figure 6. Principe de fonctionnement de la PEMFC [104].

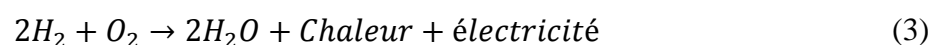
Le cœur de la pile est constitué d'un assemblage d'une membrane conductrice de proton et de deux électrodes volumiques. Deux réactions électrochimiques s'effectuent à la surface des électrodes, plus précisément au niveau du triple contact. L'hydrogène est oxydé de manière catalytique à l'anode pour donner des protons ainsi que des électrons, selon la demi-réaction électrochimique suivante [108] :



Ces protons transportés de l'anode à la cathode par le biais de la membrane, et les électrons acheminés par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur vont contribuer à la réduction de l'oxygène pour donner de l'eau, selon la demi-réaction électrochimique suivante :



Finalement, la réaction globale obtenue par combinaison de ces deux demi équations n'est autre que l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Si on ajoute les composantes thermiques et électriques dans ce bilan, elle s'écrit :



La force électromotrice théorique d'une mono cellule utilisant des gaz purs à une pression de 1 atmosphère est de 1,23 V à température ambiante [109].

a. Le fonctionnement théorique de la pile

Les performances d'une pile à combustible sont interprétées à partir de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potential de la pile [110]. Le profil de cette courbe représentée sur la figure 7 est la conséquence d'un ensemble de phénomènes.

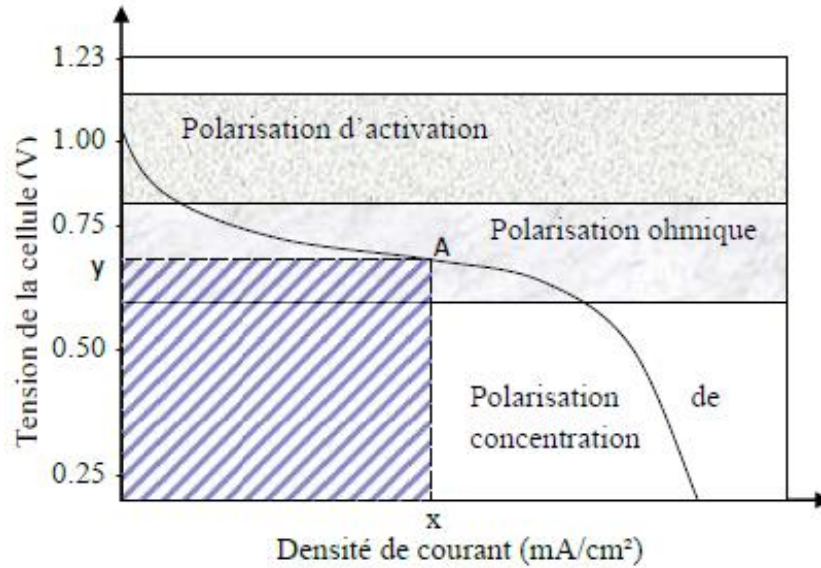
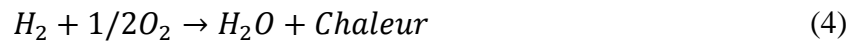


Figure 7. Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC [103].

La réaction globale d'une PEMFC est :



Le potentiel théorique ($E_{\text{théo}}$) dans une pile à combustible obéit à la loi de Nernst. Il est égal à 1,23 V dans le cas où la pression des gaz est unitaire :

$$E_{\text{theo}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}) \quad (5)$$

$$\text{Avec } E^0 = 1,23 \text{ V} \quad (6)$$

Or le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel à l'équilibre idéal, à cause des pertes appelées « polarisation ou surtension ». Donc la pile à combustible produit un potentiel réel (E) inférieur au potentiel théorique, de telle sorte que :

$$E = E_{\text{theo}} + \text{perte} \quad (7)$$

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des pertes de potentiel dues aux phénomènes de polarisation ou surtension qui sont de trois types : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration.

b. Polarisation d'activation

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se produire, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. La polarisation d'activation correspond aux pertes liées à l'activation catalytique. Elle est fonction de la nature et de la surface du catalyseur. Les surtensions d'activation (η_{act}) sont décrites par l'équation générale suivante, dans laquelle α est le coefficient de transfert électronique, i est le courant traversant la pile et i_0 est le courant d'échange.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (8)$$

c. Polarisation ohmique

Les polarisations ohmiques ou chutes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et dans le circuit électrique, c'est-à-dire les résistances ioniques et électroniques (membrane, interface électrode membrane, membrane, etc.). Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte. Une membrane possédant une très bonne conductivité permet de limiter ces pertes. L'électrolyte obéit à la loi d'Ohm, on peut exprimer les chutes ohmiques par l'équation (9), tel que R est la résistance totale de la pile et i est le courant traversant la pile.

$$\eta_{ohm} = Ri \quad (9)$$

d. Polarisation de concentration

Lorsqu'il y a perte de potentiel due à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors une formation de gradient de concentrations. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration (η_{conc}) parmi lesquels la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la diffusion des réactifs du site de la réaction vers l'électrolyte, à des densités de courants élevées, l'approvisionnement des sites catalytiques

en réactifs n'étant plus suffisant et la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure des polarisations de concentration. On peut retarder l'apparition de cette zone par l'amélioration des couches de diffusion, l'augmentation du débit des gaz, etc. Les surtensions de concentration sont exprimées par la relation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (10)$$

Où, i_L est le courant limite de diffusion et i est le courant qui traverse la pile.

La densité de puissance d'un point A (x, y) de la courbe de polarisation (voir Figure 7) est l'aire du rectangle hachuré.

IV.6. Domaines d'applications des piles à combustible

Plus d'un siècle et demi après leur invention, les piles à combustible semblent enfin sur le point de déboucher commercialement grâce aux progrès considérables réalisés dans le domaine des matériaux (membranes, électrodes, AEME, etc.), et grâce aux effets conjugués de la régulation de la pollution et de la décentralisation des réseaux électriques. Du fait de la grande flexibilité dans la géométrie et le volume des piles à combustible à membrane échangeuse de protons « PEMFC » les applications sont nombreuses [111]. En effet, on peut couvrir une très large gamme de puissance. La PAC offre des perspectives d'utilisations larges au niveau des marchés suivants : stationnaire, portable et transport.

IV.6.1. Les applications transports

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible depuis le début des années 90. Parmi les différentes piles étudiées, à l'heure actuelle, celle à membrane polymère protonique PEMFC est sans doute la mieux adaptée aux applications automobiles et la plus prometteuse grâce à sa faible température de fonctionnement, sa simplicité de fabrication, sa meilleure réactivité, son bon rendement aux puissances inférieures à la puissance maximale [112, 113]. Mais les conditions pour un succès sont sévères. L'intégration d'une pile à combustible ne doit pas induire un surcoût par rapport aux automobiles conventionnelles. La fiabilité devra être la même que le moteur thermique si on ne veut pas risquer un rejet de commercialisation.

La pile à combustible allie les avantages d'une grande propreté, d'un rendement élevé et d'un fonctionnement presque silencieux. Cependant, compte tenu de la contrainte du coût dans ce secteur et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteurs thermiques), mature et performante, il faut distinguer deux sous familles assez différentes dans leurs cahiers de charges, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelques 3000 heures de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige 100 fois plus d'heures de fonctionnement.

Actuellement, cette technologie est bien maîtrisée. De nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993. Malgré l'existence de plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou dans un hydrure métallique), le combustible qui sera très probablement utilisé dans une première phase est un combustible hydrogéné (méthanol, Ethanol, hydrocarbure) alimentant un reformeur embarqué, et ce pour des raisons de sécurité, de réglementation et de logistique de distribution. Au cours de la période 2009-2015, les constructeurs prévoient de vendre à prix bas pour ouvrir le marché et emmagasiner de l'expérience, comme l'a annoncé le directeur de la recherche de Daimler, « le prix d'un tel véhicule sera aux environs de celui d'un diesel hybride ». La commercialisation du bus Mercedes-Benz Citaro par le constructeur Mercedes-Benz propulsée à l'hydrogène est prévue en 2015 [114, 115].

Mais jusqu'à maintenant, c'est Honda qui a pu mettre en évidence l'utilisation à grande échelle de ce type de véhicule avec sa très innovante Berline FCX Clarity, qui n'émet pas de CO₂ en roulant grâce à la pile à combustible (élue voiture verte de l'année 2009 au niveau mondial). Dans les deux ans à venir, Honda compte vendre environ 200 unités de ce modèle, au Japon et aux Etats-Unis [116].

La technologie des PEMFC appliquée pour le transport ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2020. A l'horizon de 2035 ce sera le marché mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10 % du marché global.

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir 1993. L'allemand Daimler Chrysler a présenté en 1997 un prototype de bus 'Nebus' de Mercedes-Benz. Fin 2003, il a lancé la livraison de 30 pré séries Citaro dans 10 villes Européennes. En Juillet 2008, Beijing a lancé

pour les jeux Olympiques trois autobus à pile à combustible et qui vont rester fonctionnels le long d'une ligne fixe comme démonstration publique des véhicules à énergie verte [117-120].

A côté de ces applications routières, certains constructeurs (les français RVI et Iris-busen particulier) pensent à un tramway propre, utilisant une pile à combustible.

Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile MCFC, au niveau du MW ou plus pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète, en particulier pour les applications militaires.

IV.6.2. Les applications stationnaires

Le marché mondial potentiel des piles à combustible, pour la seule application stationnaire est estimé à 45 milliards d'euros à l'horizon de 2030. Quant au coût visé, il se situe autour de 1000 Euroe/kW pour le système complet y compris l'installation. Au niveau actuel du développement de cette technologie, divers constructeurs essentiellement américains sont déjà engagés sur ce marché. La pile à combustible commence à intéresser de nombreux industriels de ce secteur, en particulier en France, Japon, Etats-Unis, etc. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (200 kW à quelques MW) et la production domestique ou individuelle (2 à 7 kW).

Plusieurs projets de démonstration existent déjà dans ce domaine. La plus grande centrale électrique de démonstration au niveau mondial a été construite par l'université de Technologie de Chine méridionale qui fonctionne sur le principe des piles à combustible type PEMFC. Au sein de la centrale, le gaz naturel est transformé d'abord en hydrogène, ensuite l'hydrogène entre dans les groupes générateurs des piles à combustible afin de produire le courant électrique et l'eau chaude. Cette centrale de démonstration fonctionne en continu. Le rendement énergétique atteint 90 %.

Fuel Cell Energy DFC[®] 3000 est parmi les grandes centrales des piles à combustible (MCFC), capable de fournir l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement énergétique de 47 %. Le système est particulièrement adapté pour des applications dans les Hôpitaux, les Universités, Usines de traitement des eaux usées (Figure 8).

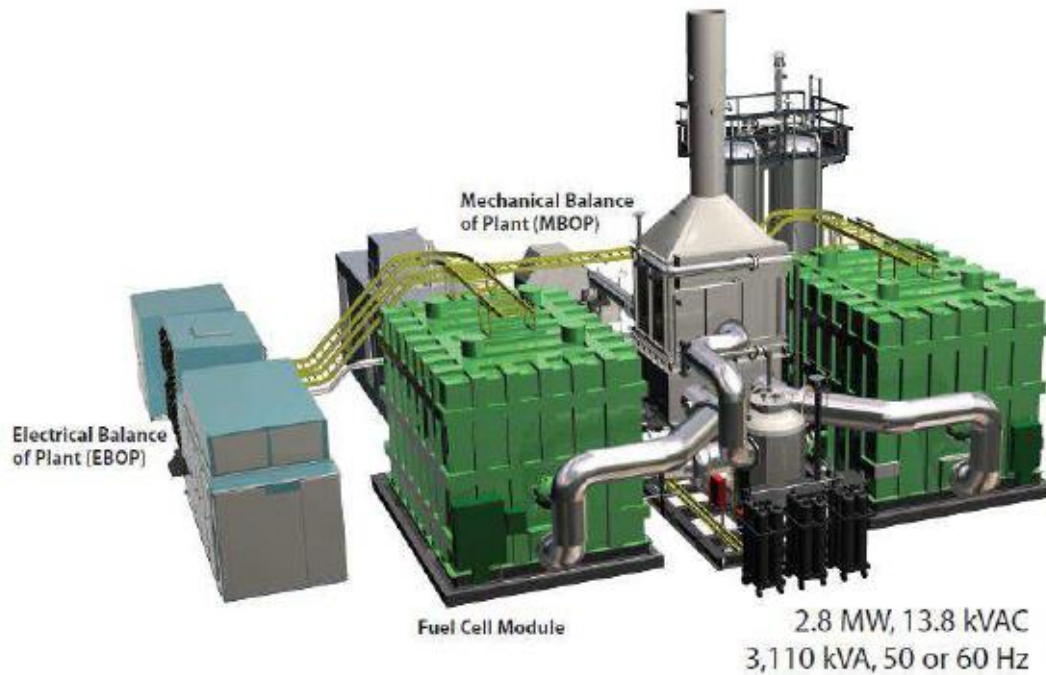


Figure 8. .Photo de la Direct Fuel Cell DFC ® 3000

Le projet HYPER (Installation Permitting Guidance for Hydrogen and Fuel Cells Stationary Applications), en 2008, a été financé par la CE (European Commission) et 15 partenaires de la communauté Européenne ainsi que la Russie et les Etats-Unis [121]. Ce projet a comme objectif de générer de nouvelles connaissances dans le domaine de la sécurité de l'hydrogène, et l'application des PEMFC dans le stationnaire.

Dans le domaine domestique ou individuel (habitat), plusieurs projets sont en cours de réalisation. Une dizaine de prototypes sont en situation de tests, afin de passer à la commercialisation. La société américaine Plug Power LLC lance un générateur de 7 kW (HomeGen 700). Ces appareils basés sur la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fournissent de l'électricité et de la chaleur à 60 °C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarboné (généralement du gaz naturel) en hydrogène [122].

IV.6.3. Les applications portables

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui nécessite une puissance de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable (en moyenne 10 W). En effet, ces domaines connaissent une forte croissance. Ce marché bien plus hétérogène est celui des applications portables ou de niche. Comme dans les applications spatiales ; ce n'est pas le coût qui est déterminant ici, mais la commodité d'usage [123, 124].

Panasonic vient de présenter deux modèles de DMFC, pour remplacer la batterie d'un portable par un réservoir de méthanol en plastique comme on remplacerait la cartouche d'un stylo à plume. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol (l'utilisateur rechargera son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes). Chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'un accumulateur actuel pour le même encombrement. Cette technologie pourrait se généraliser dans les années à venir. Motorola étudie avec un laboratoire américain une pile à combustible pour téléphone portable alimenté pour une semaine par une cartouche de méthanol de la taille d'une cartouche d'encre d'un stylo [125].

Les piles à combustible EFOY de Smart Fuel Cell (SFC) ont été développées spécifiquement pour la mise à disposition fiable de courant destiné aux applications mobiles et portables dans la plage de puissance allant jusqu'à 250 W. La gamme s'est établie avec succès dans le monde entier, sur de nombreux marchés des domaines des loisirs, des applications industrielles sophistiquées hors réseau ainsi que des applications de défense, etc. [126]. Les piles à combustible de la série EFOY Pro sont vendues à des utilisateurs pour servir à des applications mobiles et stationnaires hors réseau. Dans ces domaines, elles livrent de l'énergie à 100 % fiable, toujours disponible, pour de nombreuses installations de l'ingénierie de circulation, de la technique de sécurité et de surveillance, pour des capteurs, des systèmes de mesure et radio hors réseau et pour des véhicules électriques [127] (figure 9).



Figure 9. SFC EFOY 2200 Fuel Cell Family et SFC EFOY Pro Series.

Si les piles à combustibles ne sont pas encore compétitives sur le plan économique, elles ont l'avantage sur les autres technologies d'avoir un meilleur rendement énergétique, de causer moins de pollution et de limiter considérablement les nuisances sonores.

Toutefois, les prix baisseront naturellement avec l'augmentation du volume du marché lié au besoin progressif du grand public et l'avenir pourrait s'annoncer florissant avec cette technologie [128].

IV.7. Membrane polymère pour utilisation en pile à combustible.

Les membranes décrites dans la littérature sont à base de polyéthersulfone sulfoné (S-PES) [129-131], polyétheréthercétone sulfoné (S-PEEK) [132, 133], polybenzimidazole sulfoné (S-PBI) [134-136], polyphénylénoxyde sulfoné (S-PPO), polyimide sulfoné (S-PI), etc. [137, 138]. Le S-PES a été largement étudié au cours de la dernière décennie pour des applications en pile à combustible. Plusieurs travaux ont été réalisés au niveau de la sulfonation [139-148] et la fabrication des membranes mixtes [149-153]. Des travaux ont été réalisés au niveau de la réticulation des membranes à base de PES afin de diminuer leurs taux de gonflement et d'assurer leur stabilité dimensionnelle [154-164]. Nous allons tout d'abord décrire les caractéristiques de la membrane Nafion commerciale, qui est jusqu'à maintenant considérée comme une référence dans le domaine des piles à combustibles. Nous nous intéresserons ensuite aux autres membranes qui apparaissent comme de bonnes alternatives au Nafion.

IV.7.1. Le Nafion

Le Nafion[®] commercialisé par DuPontTM est un ionomère perfluorosulfoné (PFSI). C'est un polymère possédant un squelette de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe et des chaînes pendantes constituées de monomères perfluorovinyl éther qui se terminent par un groupement sulfonate (hydrophile). Sa structure chimique est donnée dans la figure 10.

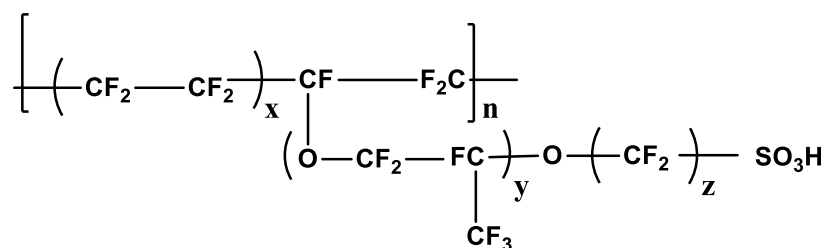


Figure 10. Structure Chimique du Nafion

Les polymères perfluorés présentent des stabilités chimique et thermique remarquables. Le Nafion[®], développé par DuPontTM, en est un exemple. Le Nafion[®] était destiné à faire des membranes persélectives pour des applications en électrolyse chlore soude. Son utilisation

comme membrane pour pile à combustible a très rapidement été adoptée, à tel point qu'à ce jour quasiment tous les prototypes de PEMFC fonctionnent avec des membranes Nafion®.

Plusieurs membranes présentant la même chimie que le Nafion® ont été développées. La membrane XUS 13204.10 développée par Dow Chemical diffère par une masse molaire plus faible et une distance entre groupements ioniques plus petite [165, 166]. Grâce à ces caractéristiques, cette membrane possède une conductivité ionique et une capacité de rétention d'eau légèrement supérieure à celle du Nafion®. La membrane Aciplex® [167-169] a été développée par Asahi Kasei et Flemion® [170] par Asahi Glass au Japon. Ces deux membranes ont été à l'origine utilisées dans le procédé chlore-soude [171-174]. Elles ont été adaptées à l'application en pile à combustible. Leurs caractéristiques diffèrent de celles du Nafion® par les valeurs de x , y et z (Figure 11). Ces variations de composition vont sensiblement modifier les propriétés mécaniques de la membrane. Cependant le prix reste comparable à celui de Nafion®. Ballard Advanced Material Corporation a développé une membrane à partir de monomères fluorés [175, 176]. Cette membrane est appelée BAM3G et fait partie de la seconde catégorie de membranes précédemment citées (Tableau 4).

Tableau 4. Caractéristiques des membranes commerciales pour PEMFC [176].

<i>Nom commercial</i>	<i>Fabricant</i>	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>CEI (méq/g)</i>	<i>Épaisseur (µm)</i>
<i>Nafion</i>	DuPont	6-10	1	2	1	50 à 250
<i>Flemion</i>	Asahi Glass	3-10	0,1	1-5	1	50 à 120
<i>Aciplex S</i>	Asahi Chemicals	1,5-14	0,3	2-5	1	25 à 100
<i>Dow</i>	Dow Chemical	3-10	0	2	1,25	125
<i>Hyflon Ion</i>	Solvay	-	-	-	1.11	-

On trouve aussi dans la littérature, les membranes ionomères perfluorées développées par Solvay Solexis Aquivion™ et 3M [177-181]. La présence de courtes chaînes dans ces types de membranes permet d'améliorer les propriétés mécaniques (la température de transition vitreuse (Tg), la résistance à la traction et le degré de cristallinité) et d'augmenter la conductivité protonique. Ces membranes peuvent être utilisées pour les applications en PEMFC, électrodialyse, etc. On peut utiliser deux grandeurs pour quantifier la concentration en

groupement ionique dans le polymère : la masse équivalente, c'est-à-dire la masse de polymère qui contient une mole de groupement ionique et la capacité d'échange ionique (CEI) qui correspond à la quantité de groupements ioniques contenue dans un gramme de polymère. Les propriétés de conduction ionique et de gonflement dans l'eau de ces membranes dépendent en grande partie de ce paramètre. A CEI trop faible, le transport protonique de la membrane est insuffisant, et à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses propriétés mécaniques.

Les membranes Nafion[®] sont désignées par un numéro permettant d'indiquer les caractéristiques techniques par exemple : Nafion[®] 112, Nafion[®] 117. Les deux premiers chiffres indiquent le poids équivalent de la membrane (ou EW pour Equivalent Weight). Cette grandeur est définie comme le poids de membrane contenant une mole de groupements échangeurs d'ions, elle correspond donc à l'inverse de la capacité d'échange d'ionique (CEI) du produit membranaire. Dans le cas des membranes Nafion[®] 112 ou 117, le poids équivalent vaut 1,1 g/mol. Le dernier chiffre (2 ou 7) indique l'épaisseur de la membrane en millipouces (soit 50 et 180 μm respectivement pour 2 et 7 millipouces). La masse molaire du Nafion[®] est fonction des valeurs de x, y et z a été estimée entre 105 et 106 g/mol.

Le Nafion[®] possède donc une structure chimique complexe, constituée d'un squelette hydrophobe et de groupements ioniques hydrophiles. Cette structure chimique va donner lieu à une séparation de phases entre des domaines hydrophobes et hydrophiles du polymère. De nombreuses études ont été menées pour tenter d'explicitier l'organisation qui en résulte.

Dans un premier temps, cette séparation de phase a été étudiée par Eisenberg [182, 183] sur des ionomères à l'état sec. Selon ses observations expérimentales et ses modèles théoriques, il postule que deux types d'agrégations d'ions peuvent être observés suivant la densité des charges ioniques : à faible teneur ionique, les paires d'ions (poly ions et contre ions) non dissociées se rassemblent pour former des multiplets de 6 à 8 paires d'ions. Ces multiplets ont un diamètre moyen de l'ordre de 6 Å et sont dispersés dans la matrice polymère sans engendrer de séparation de phase. Et à teneur ionique plus élevée, les multiplets se rassemblent pour former des agrégats plus gros appelés clusters, d'un diamètre de quelques 20 Å [176]. Du fait de la présence de ces groupes ioniques, ces ionomères ont la capacité d'absorber l'eau. Les molécules d'eau pénètrent dans la structure pour solvater les sites ioniques de la chaîne polymère et dissocier les paires d'ions. Ceci entraîne une répulsion des charges fixées sur la chaîne, qui peut même induire un changement de la morphologie du matériau. On peut ainsi

obtenir deux domaines interpénétrés : l'hydrophile conducteur protonique et l'hydrophobe, composé essentiellement des chaînes macromoléculaires, qui assure la tenue mécanique des chaînes macromoléculaires.

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure hydratée du Nafion. Le premier d'entre eux a été développé par Hus et Gierke [184] qui est classiquement retenu. Ce modèle propose une organisation du système en un réseau de clusters interconnectés par des nano canaux (Figure 12). Le matériau est divisé en une région contenant le squelette fluoré hydrophobe de la chaîne. Une deuxième région est constituée des clusters ioniques où la majorité des sites échangeurs d'ions est confinée. Des nano canaux permettent une interconnexion de ces clusters et définissent les propriétés de transport de la membrane. L'interconnexion de ces domaines se fait lorsque la taille des clusters ioniques gonflés par l'eau atteint environ 40 \AA . Cette deuxième étape coïncide également avec une diminution du nombre de clusters. La membrane est alors décrite comme un réseau connecté d'agrégats polymériques allongés baignant dans une matrice aqueuse. La description faite pour les faibles taux d'hydratation ($< 30 \%$) a été remaniée [185-187].

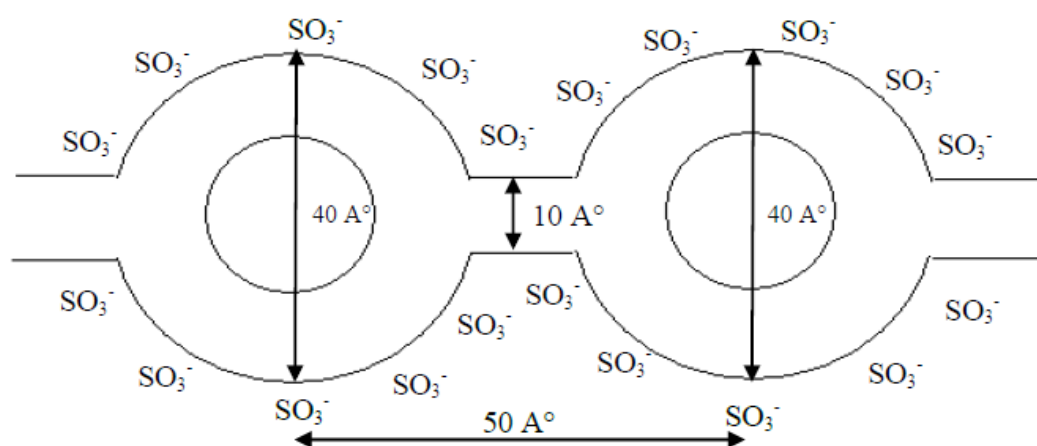


Figure 11. Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de clusters

La présence d'agrégats ioniques a pu être mise en évidence par des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles [110]. Elle a ensuite été confirmée par diverses techniques telles que les analyses mécaniques, la microscopie électronique, la RMN ainsi que des études de phénomènes de transport. Cependant la forme de ces agrégats ioniques et leur arrangement au sein de la membrane ont fait l'objet de controverses et différents modèles ont été proposés.

L'objectif commun à tous ces modèles réside dans la prédiction des propriétés exceptionnelles de sélectivité ionique et de transport ionique du Nafion®.

Bien que très cité dans la littérature, ce modèle se révèle être très incomplet. Des études récentes de Gebel et Diat [189, 190], basées sur le caractère anisotrope du Nafion®, ont montré que la structure devait plus probablement ressembler à des agrégats fibrillaires arrangés parallèlement entre eux (Figure 13). A faible taux de gonflement, ces fibrilles sont partiellement ou totalement collées, et elles se dissocient à plus forte hydratation en gardant leur ordre d'orientation [191, 192]. Des mesures de diffraction des rayons X et de neutrons aux petits angles ont permis de suivre l'évolution de la morphologie de la membrane. Cette étude permet de prendre en compte l'état d'hydratation de la membrane qui s'avère être un paramètre important pour les propriétés de transport.

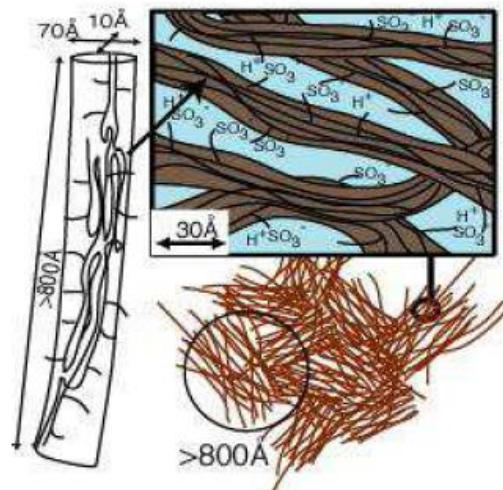


Figure 12. Image de la structure de Nafion® selon le modèle de Gebel

D'un point de vue morphologique, les études présentées ici montrent bien que la compréhension de la structure du Nafion® est encore en cours d'évolution. Cependant, ces études sont importantes dans le cadre du développement de nouvelles membranes car elles posent les bases de la compréhension des relations structure propriétés, en particulier la conductivité ionique. Cette dernière propriété est en partie attribuée à la forte acidité du groupement sulfonate (due à la présence du groupement latéral perfluoroéther fortement électroattracteur), à la présence des chaînes pendantes relativement flexibles et à la structure du matériau [193]. La membrane Nafion® est utilisée dans plusieurs applications : procédé chlorosoude, pile à combustible, électrodialyse, etc. D'autres membranes perfluorées ont été

développées. Il y a quelques années, le service de documentation de Dupont recensait déjà plus de 33000 publications sur le Nafion®. Comme tous ces polymères sont produits industriellement, il n'est pas surprenant de ne pas trouver dans la littérature des publications évoquant la modification chimique de ces polymères en vue d'améliorer leurs performances. En revanche, on retrouve des travaux traitant du renforcement mécanique du Nafion® pour préparer des membranes plus fines et donc avec des conductances meilleures [194], ou encore de l'incorporation de charges inorganiques à la phase polymère [195, 196].

Malgré ces propriétés remarquables, les membranes perfluorés présentent d'indéniables inconvénients qui contribuent à freiner le développement de la Pile à combustible : le coût très élevé, le recyclage très difficile des polymères fluorés, les mauvaises performances aux températures supérieures à 100 °C et à faible humidité relative, qui sont des conditions souhaitées par les constructeurs automobiles, etc. Pour toutes ces raisons, des efforts de recherche très importants sont menés depuis une dizaine d'années pour trouver des membranes alternatives au Nafion®.

IV.7.2. Membranes aromatiques sulfonées

Pour l'application en pile à combustible, une grande variété de membranes a été développée. Les chercheurs ont diversifié leurs efforts pour créer de nouveaux types de membranes en faisant varier la chimie des polymères mis en jeu, les méthodes de mise en forme ou de fonctionnalisation de ces polymères. De plus, de nouvelles stratégies sont explorées : la membrane peut être constituée de copolymères, d'un mélange de polymères ou encore de matériaux hybrides. Ainsi, la diversité des systèmes testés pour l'utilisation en pile à combustible est très grande. Ces systèmes très divers peuvent cependant être classés en grandes familles de membranes dont nous donnons ici celles qui sont plus souvent rencontrées dans la littérature. Il s'agit de familles de polymères aromatiques ou hétérocycliques thermostables, que les chercheurs ont fonctionnalisés pour leur ajouter des propriétés de conduction protonique. Dans la grande majorité des cas, cette conductivité est obtenue en introduisant des fonctions acides sulfoniques $-SO_3H$ dans la structure du polymère, soit par polymérisation de monomères contenant cette fonction dans sa structure, soit par sulfonation. La réaction de sulfonation met en œuvre directement un polymère contenant une chaîne favorable à une réaction de type électrophile. Cette réaction de modification de la chaîne macromoléculaire permet l'obtention rapide d'un polymère sulfoné. Il existe plusieurs façons de procéder :

Le polymère est dissous dans l'acide sulfurique concentré ou fumant. Selon le type de polymère, la concentration d'acide, la température et le temps de la réaction, on peut atteindre différents taux de sulfonation. Cette réaction de substitution électrophile aromatique est extrêmement dépendante de la nature du substituant du cycle benzénique. Un des inconvénients de cette méthode est le fait d'utiliser le solvant lui-même comme agent de sulfonation, ce qui entraîne une sulfonation hétérogène pour les polymères partiellement solubles [197, 198].

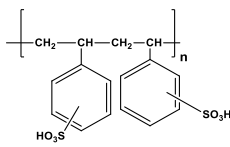
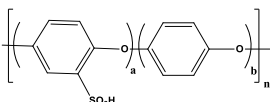
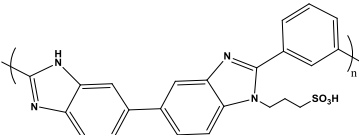
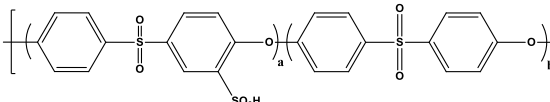
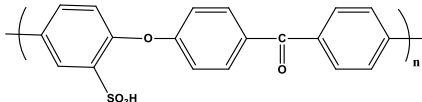
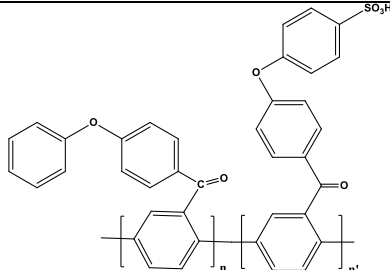
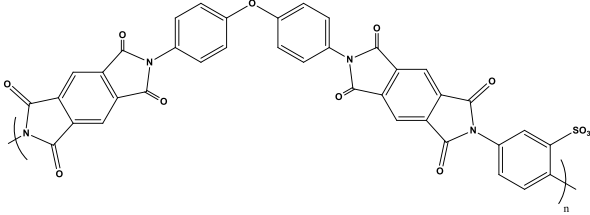
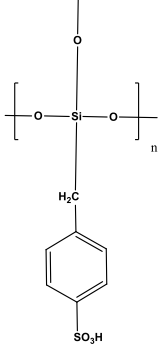
Le polymère est tout d'abord dissout dans un solvant inerte généralement chloré, puis mis en présence d'un agent de sulfonation puissant tel que l'acide chlorosulfonique [138, 141, 142] ou le trioxyde de soufre (SO_3) [199]. Avec cette méthode, on peut atteindre des taux de sulfonation élevés, mais parfois aussi provoquer des coupures de chaîne. Avec des agents plus doux tels que l'acide triméthylsilylchlorosulfonique [200], la sulfonation s'opère dans des conditions plus douces mais elle nécessite d'avoir des noyaux aromatiques activés.

Le polymère est dissous dans un solvant, un proton aromatique est arraché par une base forte de type butyle lithium pour conduire à un organolithien, très réactif vis-à-vis du chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2) [201]. Cette voie permet l'introduction de la fonction $-\text{SO}_3\text{H}$ sur un carbone aromatique qui ne peut pas être modifié selon les autres méthodes.

Les membranes aromatiques sont largement étudiées dans la littérature. Dans cette catégorie, plusieurs squelettes de polymères ont été utilisés (Tableau 5) [202-206]. Les polybenzimidazoles sulfonés (S-PBI), les polyéthersulfones sulfonés (S-PES), les polyétheréthercétones sulfonés (S-PEEK) [207, 208], les polyphénylénoxydes sulfonés (SPPO) et les polyimides sulfonés (S-PI) sont fonctionnalisés (sulfonés) pour l'utilisation en pile à combustible. Pour ces systèmes, les auteurs font varier la composition des polymères ainsi que leur taux de sulfonation [209-212]. Les membranes peuvent être réticulées [154-156] afin de limiter leur gonflement en eau et d'assurer leur stabilité dimensionnelle. Les groupements ioniques peuvent également être localisés au bout de chaînes alkyles afin de faciliter une nano organisation des phases hydrophiles dans la matrice, pour assurer de la même façon un gonflement limité [213, 214].

Ces polymères semblent être des alternatives aux monomères perfluorés tels que le Nafion[®]. Ceci est dû principalement à leur coût de fabrication réduit et à leur bonne stabilité chimique à haute température. Cependant leurs propriétés de conduction ionique et la fragilité mécanique restent globalement moins bonnes que celles des polymères perfluorosulfonés.

Tableau 5. Différents polymères acides proposés dans la littérature [215-217]

 <p>Polystyrène sulfoné (S-PS)</p>	 <p>Polyphénylénoxyde sulfoné (S-PPO)</p>
 <p>Polybenzimidazole sulfoné (S-PBI)</p>	 <p>Polyéthersulfone sulfoné (S-PES)</p>
 <p>Polyétheréthercétone sulfoné (S-PEEK)</p>	 <p>Poly(p-phénoxybenzoyl-1,4-phénylène) sulfoné (S-PPBP)</p>
 <p>Polyimide sulfoné (S-PI)</p>	 <p>Silicate sulfoné (S-Si)</p>

On trouve aussi dans la littérature, la synthèse des membranes conductrices protoniques synthétisées par polymérisation de monomères sulfonés. Il s'agit de réaliser directement la

synthèse du polymère conducteur ionique à partir de monomères porteurs de la fonction sulfonée. Bien qu'elle puisse s'avérer, dans certains cas, fastidieuse ou délicate à conduire par le fait qu'il faille synthétiser les monomères sulfonés et que ceux-ci peuvent être plus difficiles à polymériser, cette méthode possède des avantages indéniables par rapport à la post sulfonation décrite dans le paragraphe précédent. Le contrôle du taux de sulfonation est plus facile puisque directement dépendant des proportions de monomère sulfoné choisis pour la polymérisation. La position des fonctions sulfoniques sur la chaîne est clairement identifiée, et ce dès la préparation des monomères sulfonés. Cette réaction de polymérisation ou polymérisation réticulation permet de contrôler la répartition des zones ioniques dans le polymère en autorisant par exemple une alternance de segments ioniques de longueur connue et de segments hydrophobes. Une fois la polymérisation et la réticulation réalisées, le polymère ne subit aucun post traitement qui pourrait occasionner des ruptures de chaîne.

Cette méthodologie permet l'élaboration d'une grande variété de structures de polymères. On peut ainsi obtenir un meilleur ajustement des propriétés de membranes [218- 222]. Cette méthode est principalement des travaux de Genies et al. [223] sur les polyimides naphtaléniques sulfonés [224-266] préparés à partir d'une diamine sulfonée commerciale et aux travaux de Qiao et al. [227-230] sur les poly (acrylamido-2-méthyl-1- propanesulfonique) acide [231]. Les performances prometteuses de ces membranes (performances en pile proches du Nafion, conductivité jusqu'à 0,2 S/cm) ont conduit d'autres équipes de recherche à s'intéresser à la préparation de nouvelles diamines sulfonées, des mono acrylates et di acrylates. Les performances obtenues avec ces membranes sont intéressantes, mais ces membranes restent toutefois assez fragiles mécaniquement.

Les polybenzimidazoles (PBI) décrits précédemment sont également utilisés dans des composites. Les membranes sont alors imprégnées d'un acide inorganique qui va permettre d'assurer la conductivité ionique [232, 2333]. Ces membranes ont des propriétés de conduction indépendantes du taux d'hydratation, ce qui est un avantage considérable. Elles sont donc testées comme matériau potentiel pour des applications en pile à combustible.

Finalement de nombreuses études mettant en jeu des copolymères à blocs ou des mélanges de polymères sont décrites dans la littérature. Les copolymères à blocs ont l'avantage de pouvoir s'organiser selon leur affinité [234]. Si la morphologie du copolymère est adaptée, on peut alors espérer par exemple pouvoir combiner les propriétés de résistance mécanique d'un matériau avec celles de conductivité ionique d'un autre polymère. Ainsi, des exemples de

copolymère tri blocs ont été développés. Citons le cas du polymère à partir du styrène / éthylène butadiène / styrène sulfoné. Sa structure a été étudiée en fonction du taux de sulfonation [235, 236] et la conductivité ionique [237]. Les propriétés de conduction ionique du copolymère sont comparables à celle du Nafion[®]. Dans la même optique d'autres copolymères sont développés [238, 239]. Plusieurs membranes ont été réalisées à base de mélanges de polymères aromatiques sulfonés [148-153].

Références

- [1] A.M. Couper, Pletcher, D., and Walsh, F. C., Electrode materials for electrosynthesis, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 837—865.
- [2] N. Preux, à la recherche de nouveaux matériaux de l'électrolyte et de cathode pour SOFC. Thèse Lille 1, 2010
- [3] Sir M. Faraday, *Chemical Manipulations*, London, 1827 (Traduction française de M. Maiseau, M. Bussy, Paris, 1927).
- [4] Howe (ed.), *Bibliography of the Platinum Metals*, Baker and Co., Newark, 1949.
- [5] E. W. Dreyman, Precious metal anodes: states of the art, *Mater. Prot. Perform.*, 11 (1972) 17—20.
- [6] L. Cailleret, and Collardeau, E., Recherches sur la condensation des gaz de l'électrolyse par les corps poreux et en particulier les métaux de la famille du platine, *C.R. Acad. Sc.*, 1894, pp. 830.
- [7] F. Foerster, and Piguet, A., Zur Kenntnis des anodischen Sauerstoffentwicklung, *Z. Elektrochem*, 14 (1908) 107.
- [8] J. Schreurs, E. Barendrecht, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 103 (1984) 205.
- [9] L.R. Faulkner, *Chem. Engen. News*, 29 (1984).
- [10] R.J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 76.
- [11] H.D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 135.
- [12] A.F. Diaz, K.K. Knazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1975).
- [13] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, *Bull. Electrochem.*, 20 (12) (2004) 533-537.
- [14] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 10 (2007) 1-12
- [15] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007) 1—7.
- [16] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 519-89.
- [17] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77(1973) 1401-10.
- [18] H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.*, 19(1996) 109-335.
- [19] A.J. Downard, *Electroanalysis*, 12(2000) 1085-96.
- [20] R.W. Murray, *Electroanal. Chem.*, 13 (1984) 191-386.
- [21] M. Kaneko, D. Woehrlé, *Adv. Polym. Sci.*, 84 (1998) 141-228.
- [22] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology, 1983.
- [23] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.
- [24] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal Chim. Acta*, 319 (1996) 25.
- [25] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, *Z.H. Anal. Khim.*, 53 (1998) 401.

- [26] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 387 (1999) 85.
- [27] M. Kopanica, L. Novotny, *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 211.
- [28] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 433.
- [29] G. Touillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [30] a- A.Desbene-Monvernay, P.C.Lacaze, J.E.Dubois, *J. electroanal. Chem.*,129 (1981) 229.
b- A. Desbene-Monvernay, J.E Dubois, P.C Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 189 (1985) 51.
- [31] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *N. J. de chimie*, 10 (1986)169.
- [32] H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1.
- [33] J.M. Galvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 22(1983) 2151.
- [34] G.E. Jeffrey, H.S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [35] S. Cosnier, A. Deronzier, J.C. Moutet, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2390.
- [36] K.A. Macor, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983) 5601.
- [37] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1009.
- [38] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [39] D.M.T. O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 131.
- [40] M.A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem*, 75 (2003) 1129.
- [41] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, Y.-B. Shim, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1370.
- [42] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis and D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 9 (1984) 19
- [43] A. D. Jannakoudakis, E. Thcodoridou, D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 10 (1985) 131.
- [44] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard and R. F. Sauter, *Synth. Met.*, 14 (1986) 125.
- [45] E.A. Vitchiniskaia, L.L. Zeigman, S.G. Morton, *Electroanalysis*, 7 (1995) 264.
- [46] A.M. Vasil'ev, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, *Zh Anal. Khim*, 54 (1999) 728.
- [47] H. Huang, P.K Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 380 (1999) 27.
- [48] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalova, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6 (1994) 663.
- [49] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
- [50] R. Kotz, S. Stucki, B.J. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 14-99.
- [51] N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere*, 35 (1997) 2719.
- [52] Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Res*, 37 (2003) 2399.

- [53] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, J. Electroanal. Chem., 507 (2001) 206.
- [54] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Electrochem. Commun., 3 (2001) 336.
- [55] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 917.
- [56] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 951.
- [57] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 108.
- [58] S. Stucki, R. Kotz, B.J. Carcer, W. Suter, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 99.
- [59] A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini, Curr. Top. Electrochem., 4 (1997) 137.
- [60] J. Iniesta, J. González-García, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, Water Res, 35 (2001) 3291.
- [61] B. Idbelkas, D. Takky, Ann. Chim. Sci. Mater., 26 (2001) 33.
- [62] R.N. Adams, Anal. Chem., 0 (1958) 1576.
- [63] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, Anal. Chem., 55 (1983) 1586-91.
- [64] T. Kuwana, W.G. French, Anal. Chem., 36 (1964) 241-2.
- [65] R.C. Bower, R.W. Murray, Anal. Chem., 38 (1966) 461.
- [66] G.L. Lundquist, G. Washinger, J.A. Cox, Anal. Chem., 47(1975) 319.
- [67] M.A. Ruizbarrio, J.M. Pingarron Carrazon, J. Anal. Chem., 344 (1992) 34.
- [68] A.R. Paniagva, M.D. Vazquez, M.L. Tascon, P.S. Batanero, Electroanalysis, 5 (1993) 155.
- [70] T. Kuwana, W.G. French, Anal. Chem., 36 (1964) 241.
- [71] F.A. Schult, T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., 10 (1995) 95.
- [72] R.P. Baldwin, L. Kryger, Anal. Chem., 58 (1986) 1790.
- [73] J. Wang, T. Martinez, Electroanalysis, 2 (1990) 419.
- [74] J. Linquist, Anal. Chem., 45 (1973) 1006.
- [75] K. Kalcher, Electroanalysis, 2 (1990) 419.
- [76] B.F. Walknis, J.R. Sehling, E. Kariv, L.L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3549.
- [77] T. Yao, S. Musha, Anal. Chim. Acta, 110 (1979) 203.
- [78] Theon. 4 mars 2015 (sur la base des données du *MetOffice* britannique).
- [79] R. K. Pachauri and A. Reisinger, Bilan 2007 des changements climatiques, Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat GIEC (2007).
- [80] Emission reduction from Kyoto Protocol, unfccc. Int. Kyoto protocol items 830.
- [81] W. W. Clark, J. Rifkin, Energy Policy, 34 (2006) 2630-2639.

- [82] G. F. Naterer, S. Suppiah, L. Stolberg, M. Lewis, M. Ferrandon, Z. Wang, I. Dincer, K. Gabriel, M. A. Rosen, E. Secnik, E. B. Easton, L. Trevani, I. Pioro, P. Tremaine, S. Lvov, J. Jiang, G. Rizvi, B. M. Ikeda, L. Lu, M. Kaye, W. R. Smith, J. Mostaghimi, P. Spekkens, M. Fowler, J. Avsec, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15472-15485.
- [83] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15502-15508.
- [84] M. Ilie, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15509-15518.
- [85] W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 14 (1839) 127-130.
- [86] W. R. Grove, *Phil. Mag.* 16 (1842) 417-420.
- [87] W. R. Grove, *Journal of the Franklin Institute*, 4 (1843) 277-280.
- [88] F. T. Bacon, High pressure Hydrogen-Oxygen cell. *Beama Journal*, 6 (1954) 61-67.
- [89] J. Veermana, M. Saakesa, S. J. Metz, G. J. Harmsenb, J. Veermana, M. Saakesa, S. J. Metz, G. J. Harmsenb, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 136-144.
- [90] A. G. Hombrados, L. Gonzalez, M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, J. R. Jurado, *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 25-31.
- [91] D. Yang, B. Li, H. Zhang, J. Zheng, R. Lin, J. Ma, *Journal of Power Sources* 199 (2012) 68-74.
- [92] M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2743-2755.
- [93] A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, *Journal of Power Sources*, 148 (2005) 9-17.
- [94] C. G. Vayenas, M. N. Tsampas, A. Katsaounis, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2244-2256.
- [95] A. M. Zainoodin, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4606-4621.
- [96] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second edition, British Library Cataloguing in Publication Data, 2 (2003) 1-433.
- [97] C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 129-152.
- [98] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 40-51.
- [99] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sciences*, 149 (2005) 66-71.
- [100] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 267-274.
- [102] S. M. Haile, *Acta materials*, 51 (2003) 5981-6000.
- [103] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 128-141.

- [104] Fuel Cell Handbook (seventh edition), Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004) 26507-0880.
- [105] V. A. Danilov, M. O. Tade, Chemical Engineering Journal, 156 (2010), 496-499.
- [106] S. Litster, G. McLean, Journal of Power Sources, 130 (2004) 61-76.
- [107] V. S. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, S. P. Nunes, Journal of Membrane Science, 276 (2006) 126-134.
- [108] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 9349-9384.
- [109] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani-Sadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, Renewable Energy, 35 (2010) 226-231.
- [110] W. R. Baumgartner, P. Parz, S. D. Fraser, E. Wallnofer, V. Hacker, Journal of Power Sources, 182 (2008) 413-421.
- [111] G.F. Naterer et al. / International Journal of Heat and Mass Transfer 49 (2006) 2673–2683
- [112] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, Energy Conversion and Management, 48 (2007) 40-51.
- [113] J. H. Wee, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 1720-1738.
- [114] S. Ch. Kim, M. S. Kim, I. Ch. Hwang, T. W. Lim, International Journal of refrigeration, 30 (2007) 1215-1226.
- [115] S. Ch. Kim, J. Ph. Won, Y. S. Park, T. W. Lim, M. S. Kim, International Journal of refrigeration, 32 (2009) 70-77.
- [116] E. Martin, S. A. Shaheen, T. E. Lipman, J. R. Lidicker, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8670-8680.
- [117] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Ch. Cho, X. C. Adroher, Applied Energy 88 (2011) 981-1007.
- [118] FuelcellsBulletin, 1 (2008) 1464-2859
- [119] H. Jianfeng, L. Xinfan, X. Liangfei, L. Jianqiu, O. Minggao, J. of Power Sources, 186 (2009) 487-484.
- [120] L. Xiangjun, X. Liangfei, H. Jianfeng, L. Xinfan, L. Jianqiu, O. Minggao, Journal of Power Sources, 191 (2009) 542-549.
- [121] H. Jianfeng, X. Liangfei, L. Xinfan, L. Languang, O. Minggao, Tsinghua Science and Technology, 14 (2009) 639-645.
- [122] X. Li, J. Li, L. Xu, F. Yang, J. Hua, M. Ouyang, International Journal of Hydrogen

Energy, 1 (2010) 3841-3847.

- [123] S. Brennan, A. Bengaouer, M. Carcassi, G. Cerchiara, G. Evans, A. Friedrich, O. Gentilhomme, W. Houf, A. Kotchourko, N. Kotchourko, S. Kudriakov, D. Makarov, V. Molkov, E. Papanikolaou, C. Pitre, M. Royle, R. Schefer, G. Stern, A. G. Venetsanos, A. Vesper, D. Willoughby, J. Yanez, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2010) 2711-2720.
- [124] A. S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, Ch. Smith, J. F. Elter, Journal of Power Sources 147 (2005) 203-207.
- [125] H. P. Chang, Ch. L. Chou, Ch. S. Chen, T. I. Hou, B. J. Weng, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 316-322.
- [126] N. S. Sisworahardjo, T. Yalcinoz, M. Y. El-Sharkh, M. S. Alam, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 9104-9109.
- [127] SFC energy AG, Brunnthl-Nord, Germany, Fuel cell Bulletin, 1 (2001) 4-5.
- [128] SFC Smart Fuel cell AG, Fuel cells bulletin, 1 (2007) 7-8.
- [129] S. S. Penner (UCSD), A. J. Appleby (Texas A&M), B. S. Baker (ERC), J. L. Bates (PNL), L. B. Buss (AllidSignal) W. J. Dollard (Westinghouse), P. J. Fan (IFC), E. A. Gunsher (Dow), A. Khandkar (Ceramatec), M. Krumpelt (ANL), J. B. O'Sullivan (EPRI), G. Runte (GPU), R. F. Savinell (CWR), J. R. Slman (IIT), D. A. Shores (UM) and P. Tamlan, Power Energy, 20 (1995) 331-470.
- [130] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani-Sadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, Renewable Energy, 35 (2010) 226-231.
- [131] Woei-Jye Lau, A. F. Ismail, Desalination, 249 (2009) 996-1005.
- [132] Y. Li, T. S. Chung, Journal of Membrane Sciences, 309 (2008) 45-55.
- [133] A. F. Ismail, N. H. Othman, A. Mustafa, Journal of Membrane Science, 329 (2009) 18-29.
- [134] K. N. T. Do, D. Kim, Journal of Power Sources, 185 (2008) 63-69.
- [135] N. N. Krishnan, H. J. Lee, H. J. Kim, J. Y. Kim, I. Hwang, J. H. Jang, E. A. Cho, S. K. Kim, D. Henkensmeier, S. A. Hong, T. H. Lim, European Polymer Journal, 46 (2010) 1633-1641.
- [136] H. Bai, W. S. W. Ho, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40 (2009) 260-267.
- [137] H. Xu, K. Chen, X. Guo, J. Fang, J. Yin, Polymer, 48 (2007) 5556-5564.
- [138] K. A. Sung, K. Y. Cho, W. K. Kim, J. K. Park, Electrochimica Acta, 55 (2010) 995-1000.

- [139] B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 255 (2005) 141-148.
- [140] W. J. Lau, A. F. Ismail, *Desalination*, 249 (2009) 996-1005.
- [141] Y. Li, T. S. Chung, *Journal of Membrane Sciences*, 309 (2008) 45-55.
- [142] Yi Li, T. S. Chung, *Journal of Membrane Sciences*, 308 (2008) 128-135.
- [143] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Marechal, N. El. Kissi, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 198-209.
- [144] J. Y. Sanchez, F. Chabert, C. Iojoiu, J. Salomon, N. El Kissi, Y. Piffard, M. Marechal, H. galiano, R. Mercier, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1584-1595.
- [145] C. Iojoiu, P. Gnova-Dimitrova, M. Marechal, J. Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4789-4801.
- [146] R. Guan, H. Zou, D. Lu, Ch. Gong, Y. Liu, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 1554-1560.
- [147] A. Roy, M. A. Hickner, O. Lane, J. E. McGrath, *Journal of Power Sources*, 191 (2009) 550-554.
- [148] R.Guan,H. Dai,C.Li, Ji. Liu, J.Xu, *Journal of Membrane Science*, 277(2006)148-156.
- [149] B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Focallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, *Journal of Power Sources*, 74 (1998) 8-16.
- [150] H. L. Wu, Ch. Ch. M. Ma, F. Y. Liu, Ch. Y. Chen, Sh. J. Lee, Ch. L. Chiang, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1688-1695.
- [151] C. Manea, M. Mulder, *Journal of membrane Science*, 206 (2002) 443-453.
- [152] W. J. Lau, A. F. Ismail, *Journal of Membrane Science*, 334 (2009) 30-42.
- [153] H. Wang, L. Yang, X. Zhao, T. Yu, Q. Du, *Chinse Journal of Chemical Engineering*, 172 (2009) 324-329.
- [154] A. Rahimpour, S. Siavash Madaeni, S. Ghorbani, A. Shockravi, Y. Mansourpanah, *Appleid Surface Science*, 256 (2009) 1825-1831.
- [155] M. N. A. Mohd Norddin, A. F. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, A. Mustafa, A. Tabe-Mohammadi, *Journal of Membrane Science*, 323 (2008) 404-413.
- [156] R. Guo, X. Fang, H. Wu, Z. Jiang, *Journal of Membrane Science*, 322 (2008) 32-38.
- [157] Q. Shi, Y. Sua, Sh. Zhu, Ch. Li, Y. Zhoa, Z. Jiang, *Journal of Membrane Science*, 30 (2007) 204-212.
- [158] H. B. Park, Ch. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, H. J. Kim, *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 432-443.
- [159] K. B. Heo, H. J. Lee, H. J. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, E. Cho, I. H. Oh, S. A. Hong, T. H. Lim, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 215-219.

- [160] M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen, A. Gopalan, *Polymer*, 43 (2002) 1615-1622.
- [161] Ch. Olyslaegers, K. Defoort, J. P. Simon, L. Vandenberghe, *Journal of Arthroplasty*, 23 (2008) 489-494.
- [162] S. Zhou, J. Kim, D. Kim, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 319-325.
- [163] Y. Wang, S. Hirakawa, H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, K. I. Okamoto, *Journal of Membrane Science*, 199 (2002) 13-27.
- [164] L. Zhang, P. Yu, Y. Luo, *Journal of Membrane Science*, 306 (2007) 93-102.
- [165] A. Blencowe, J. F. Tan, T. K. Goh, G. G. Qiao, *Polymer*, 50 (2009) 5-32.
- [166] Z. Li, F. Dong, L. Xu, S. Wang, X. Yu, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 50-57.
- [167] C. Zahreddine, Y. S. Pak, G. Xu, *Solid State Ionics*, 58 (1992) 185-187.
- [168] G. Xu, Y. S. Pak, *Solid State Ionics*, 50 (1992) 339-343.
- [169] B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata, T. Shikama, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 585-588.
- [170] A. Collier, H. Wang, X. Z. Yuan, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1838-1854.
- [171] M. Wakizoe, O. A. Velevt, S. Rinivasan, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 335-344.
- [172] N. S. Kaveh, S. N. Ashrafizadeh, F. Mohammadi, *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (2008) 461-472.
- [173] A. A. Jalali, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, *Desalination*, 237 (2009) 126-139.
- [174] N. S. Kaveh, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, *Chemical Engineering Journal*, 147 (2009) 161-172.
- [175] S. S. Madaeni, V. Kazemi, *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 68-74.
- [176] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, *Handbook of fuel cells, Technology and Applications*, 3 (2003) 566-575.
- [177] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1002-1011.
- [178] R. Sousy, B. Ameduri, *Program Polymer Sciences*, 30 (2005) 644-687
- [179] J. Person, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *Journal of membrane Science*, 356 (2010) 44-51.
- [180] J. M. Larson, S. J. Hamrock, G. M. Haugen, P. Pham, W. M. Lamanna, A. Butenhoff Moss, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 108-114.
- [181] M. A. Hickner, *Materials*, 13 (2010) 34-41.
- [182] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2490-2497.
- [183] C. H. Wirguin, *Journal of membrane Science*, 120 (1996) 1-33.
- [184] A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3 (1970) 147-154.

- [185] A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3 (1969) 147-150.
- [186] W. Y. Hus, T. D. Gierke, *Journal of Membrane Sciences*, 13 (1983) 307-326.
- [190] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, 35 (2002) 4050-4055.
- [191] J. Y. Li, S. N. Nasser, *Mechanics of Materials*, 32 (2000) 303-314.
- [192] Y. Termonia, *Polymer*, 48 (2007) 1435-1440.
- [193] H. G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1559-1563.
- [194] G. Gebel, *Polymer*, 41 (2000) 5829-5838.
- [195] G. Gebel, O. Diat, *Fuel Cells*, 5 (2005) 261-276.
- [196] D. Wu, S. J. Paddison, J. A. Elliott, *Energy and Environmental Science*, 1 (2008) 197-312.
- [197] V. D. Noto, N. Boaretto, E. Negro, G. Pace, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7734-7742.
- [198] L. E. Karlsson, P. Jannasch, *Journal of Membrane Science*, 230 (2004) 61-70.
- [199] R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, G. L. Nelson, *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2000) 335-344.
- [200] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, *Journal of Membrane Science*, 212 (2003) 213-223.
- [201] R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, *Polymer*, 39 (1997) 1309-1315.
- [202] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 287-299.
- [203] Z. S. Qureshi, K. M. Deshmukh, S. R. Jagtap, N. S. Nandurkar, B. M. Bhanage, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 308-311.
- [204] A. R. Hajipour, B. B. F. Mirjalili, A. Zarei, L. Khazdooz, A. E. Ruoho, *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 6607-6609.
- [205] A. R. Katritzky, M. S. Kim, D. Fedoseyenko, K. Widyan, M. Siskin, M. Francisco, *Tetrahedron*, 65 (2009) 1111-1114.
- [206] P. G. Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 59-71.
- [207] A. J. Vanzyl, J. A. Kerres, W. Cui, M. Junginger, *Journal of Membrane Science*, 137 (1997) 173-185.
- [208] Z. H. Lin, Ch. J. Guan, X. L. Feng, Ch. X. Zhao, *Journal of Membrane Catalysis A: Chemical*, 247 (2006) 19-26.
- [209] T. N. Shah, J. C. Goodwin, S. M. C. Ritchie, *Journal of Membrane Science*, 251 (2005) 81-89.
- [210] J. F. Klebe, *United States Patent*, 130 (1971) 20-23.

- [211] H. Ghassemi, G. Ndip, J. E. McGrath, *Polymer*, 45 (2004) 5855-5862.
- [212] M. Maréchal, R. Wessel, J. P. Diard, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7953-7963.
- [213] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 95-106.
- [214] B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Fuel Cell Membranes*, 49 (2010) 317-320.
- [215] J. Benavente, J. M. Garcia, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, *Journal of membrane Science*, 175 (2000) 43-52.
- [216] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 179 (2002) 231-242.
- [217] J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 189-194.
- [218] J. A. Asensio, S. Borros, P. G. Romero, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 967-972.
- [219] R. Souzy, B. Ameduri, *Programme Polymer Science*, 30 (2005) 644-687.
- [220] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *Journal of Membrane Science*, 259 (2005) 10-26.
- [221] R. F. Al-Ghamdi, M. M. Fahmi, N. A. Mohamed, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1530-1544.
- [222] T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, M. Hagiwara, *Polymer*, 26 (1985) 1039-1045.
- [223] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119 (2006) 97-130.
- [224] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gravach, R. Mercier, M. Pineri, *Journal of Membrane Science*, 160 (1999) 127-137.
- [225] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, G. Gebel, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002) 241-253.
- [226] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, *Journal of Membrane Science*, 223 (2003) 127-139.
- [227] B. Somboonsub, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D. A. Scola, G. A. Sotzing, *Polymer*, 51 (2010) 1231-1236.
- [228] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, *Polymer*, 42 (2001) 359-373.
- [229] Y. Shang, X. Xie, H. Jin, J. Guo, Y. Wang, S. Feng, S. Wang, J. Xu, *European Polymer*, 42 (2006) 2987-2993.
- [230] J. A. Blazquez, J. J. Iruin, S. Eceolaza, C. Marestin, R. Mercier, D. Mercerreyes, O. Miguel, A. Vela, R. Marcilla, *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 63-68.

- [231] B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 255 (2005) 141-148.
- [232] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Journal of Material Chemistry*, 15 (2005) 4414-4415.
- [233] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809-10816.
- [234] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chemically Modified*, 17 (2005) 2413-2421.
- [235] J. Qiao, T. Okada, *Electrochemical and Solid State*, 9 (2006) A379-A381.
- [236] K. Y. Cho, H. Y. Jung, S. S. Shin, N. S. Choi, S. J. Sung, J. K. Park, J. H. Choi, K. W. Park, Y. E. Sung, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 589-593.
- [237] J.A.Asensio, S. Borros, P.G.Romero, *Electrochemistry Communications*, 5(2003) 967-972.
- [238] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 287-299.
- [239] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1395-1398.
- [240] L. Leibler, *Macromolecules*, 13 (1980) 1602-1617.
- [241] N. P. Balsara, *Solid State & materials Science*, 3 (1998) 589-595.
- [242] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 32 (1991) 1867-1874.
- [243] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 32 (1991) 27856-2792.
- [244] C. A. Edmondson, J. J. Fontanella, S. H. Chung, S. G. Greenbaun, G. E. Wnek, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1623-1628.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre sera consacré à la description des fondements théoriques, pratiques et méthodes électrochimiques sur lesquels s'appuient les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation, la compréhension et l'interprétation des résultats obtenus dans ce travail.

I. Electrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte (1).



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst [1], (2) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(M_{a^{n+}}) \quad (2)$$

E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday (96500 C·mol⁻¹)

T : la température absolue (K)

Et R : la constante des gaz parfaits (8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_i différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (1) se déplace dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. On définit ainsi une

surtension d'électrode η :

$$\eta = E_1 - E_{eq} \quad (3)$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR selon l'équation (4) :

$$\eta_{mesurée} = \eta - I \cdot R_s \quad (4)$$

Avec :

R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

Notons que ce terme ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

I.1. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (figure 2) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

- *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...)

- *Le transfert de charge*

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [2]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface

de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'atome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [3, 4]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'anion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'anion devant celle de l'atome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente. Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

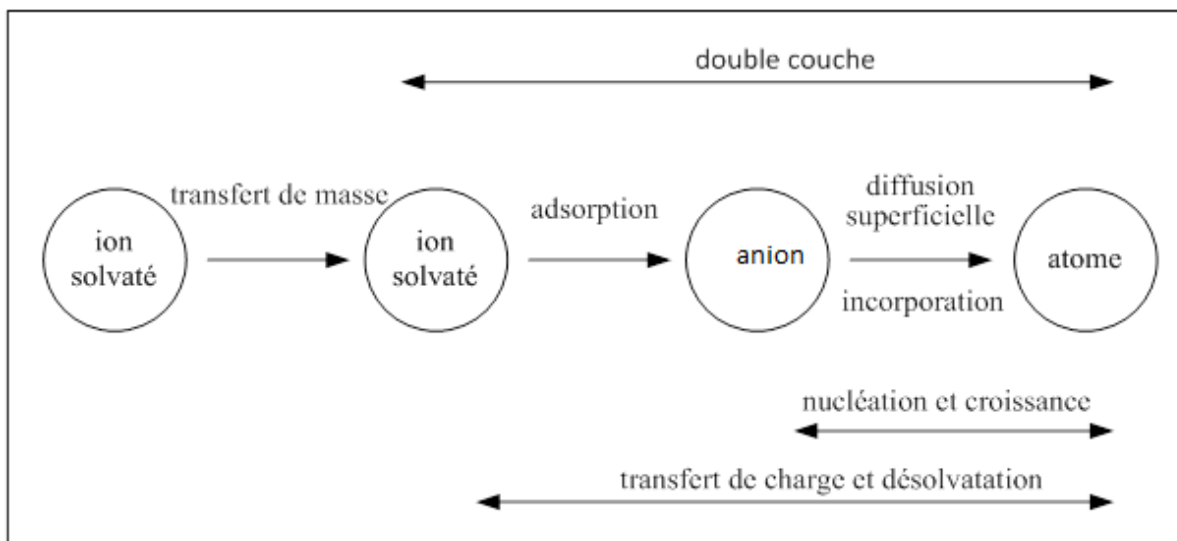


Figure 13. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [5].

- *La cristallisation*

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'anion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité

et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées. L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [6].

II. La voltamétrie

La voltamétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés (soit s'ils dépendent d'une quelconque réaction chimique).

Pour la majorité des expériences, les espèces électro actives se trouvent sous la forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

II.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont illustrées par la figure 14. Elles sont composées par :

- Une cellule électrochimique de mesure comportant trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :
 - une électrode de travail (parfois appelée électrode indicatrice), constituée par l'électrode modifiée utilisée ;
 - une électrode de référence (calomel saturée) reliée à un capillaire de Luggin ;

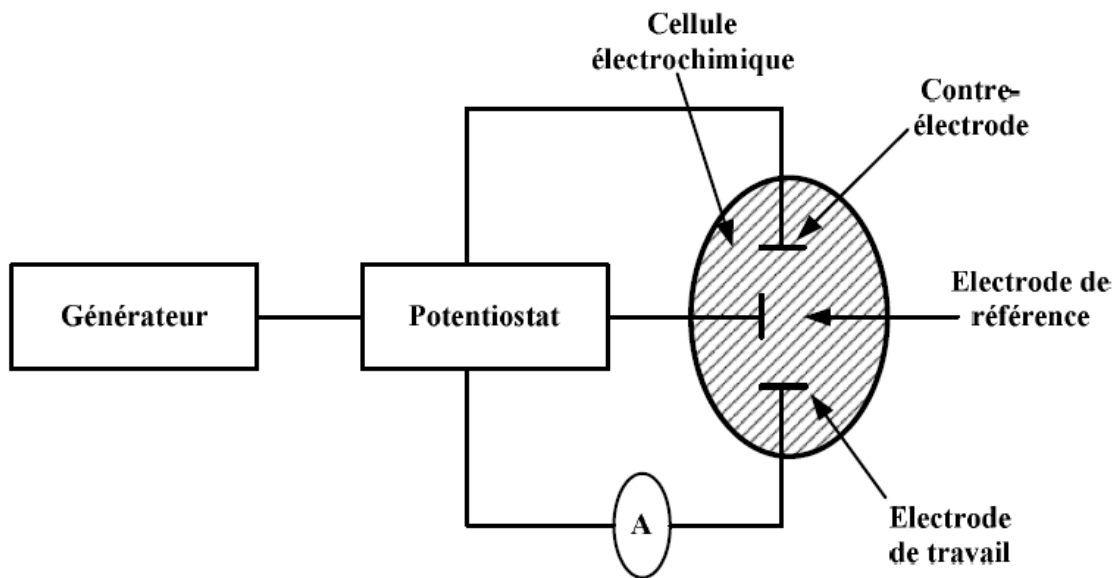


Figure 14. Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé

- une contre électrode ou électrode auxiliaire constituée par une plaque de platine.
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

II.2. Analyses voltamétriques [7]

Les techniques voltamétriques sont basées sur l'enregistrement du courant i , qui passe entre une électrode de travail (WE) et une électrode auxiliaire (AE), dû à la réduction ou à l'oxydation de l'élément à analyser. Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $i=f(E)$ mesuré, qui ont été développées dans le but d'obtenir un rapport $i(\text{Faradique})/i(\text{capacitif})$ maximal afin d'augmenter la sensibilité.

En voltamétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i \pm v_t \quad (5)$$

Où v est la vitesse de variation de potentiel, $v = dE/dt$, t est le temps et E_i le potentiel de départ. Le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $i=f(E)$ obtenues sont appelées des voltamogrammes.

La variation du potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant i dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, i_f , et le courant capacitif, i_c . Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

- La voltamétrie cyclique,
- La voltamétrie à onde carrée.

II.2.1. La voltamétrie cyclique

En voltamétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-dessous (figure 15).

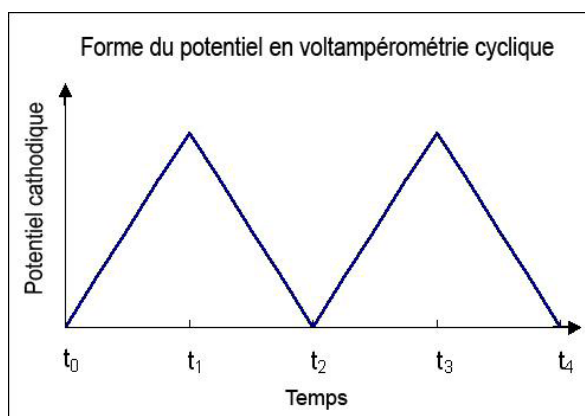


Figure 16. Fonction imposée

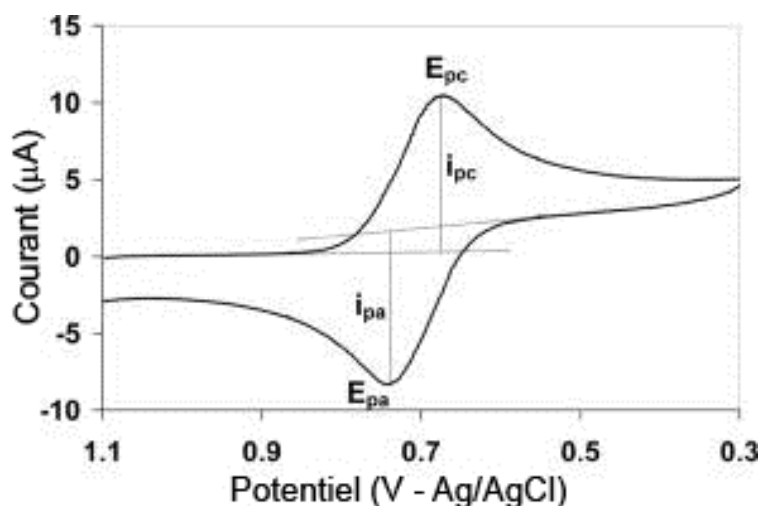


Figure 15. Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel, qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique.

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le signal électrique est fourni par un générateur qui délivre une tension en « dents de scie », les balayages anodiques et cathodiques sont alors réalisés à la même vitesse. Mais il est également possible d'effectuer un balayage aller lent et revenir rapidement (ou l'inverse). La voltamétrie est largement utilisée sur le plan fondamental par des chimistes inorganiciens, des physico-chimistes et des biochimistes qui étudient le mécanisme et la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, et celui du processus d'adsorption et de transfert électronique sur des surfaces chimiquement modifiées.

Au milieu des années 1960, divers développements nouveaux ont amélioré significativement la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques, c'est à cette époque que sont apparus les amplificateurs opérationnels, dispositifs peu coûteux, qui ont permis l'essor commercial d'une nouvelle génération d'appareils très performants qui ont attiré l'attention [8-12]. La voltamétrie cyclique, s'est surtout développée en tant que moyen d'étude des mécanismes des réactions d'oxydo-réduction. Ses applications en analyse quantitative étant limitées.

La principale fonction d'un potentiostat est de contrôler le potentiel et de mesurer le courant.

Le potentiostat à trois électrodes est relié aux électrodes de travail, de référence, et contre électrode, ces électrodes sont immergées dans la solution à étudier.

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltamogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

En électrochimie, on utilise souvent l'équation de Nernst (6) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right) \quad (6)$$

Avec E^0 : le potentiel standard du couple Ox/Red,

R : la constante des gaz parfaits,

T : la température en Kelvin

n : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday.

Cette loi relie le potentiel E de l'électrode à la concentration des espèces qui participent à la réaction électrochimique :



Si le potentiel de l'électrode peut être calculé à l'aide de la relation de Nernst ou d'une équation qui en dérive, la réaction d'électrode est appelée réversible. On dit aussi que l'électrode a un comportement Nernstien.

Les deux caractéristiques d'un voltamogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p). Le courant de pic est donné par l'équation de Sevcik-Randles [13] :

$$I_p = KAn^{3.2}D^{1/2}\nu^{1/2}C \quad (8)$$

Avec K : coefficient numérique,

A : surface de l'électrode (cm^2),

D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

v : vitesse de balayage ($v.s^{-1}$),

C : concentration de l'espèce étudiée ($mol.cm^{-3}$).

Le courant i_p étant proportionnel à la concentration de C de l'espèce analysée, remarquons que la grandeur $i_p/Cv^{1/2}$ est constante. Ce critère est souvent utilisé (à C variable) pour vérifier qu'il n'y a pas de réaction chimique couplée à la réaction électrochimique. Pour ce système, l'écart entre les potentiels de pics d'oxydation et de réduction est indépendant de la vitesse de balayage :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.06/n \quad (9)$$

Avec n nombres d'électron mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

$$E^0 = (E_{pa} - E_{pc})/2 \quad (10)$$

Dans le cas d'un système irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode et ΔE_p est plus grand et varie avec la vitesse de balayage.

II.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz) avec une rampe en escalier (figure 17). Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés, à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée, (figure 18). Le pas de potentiel

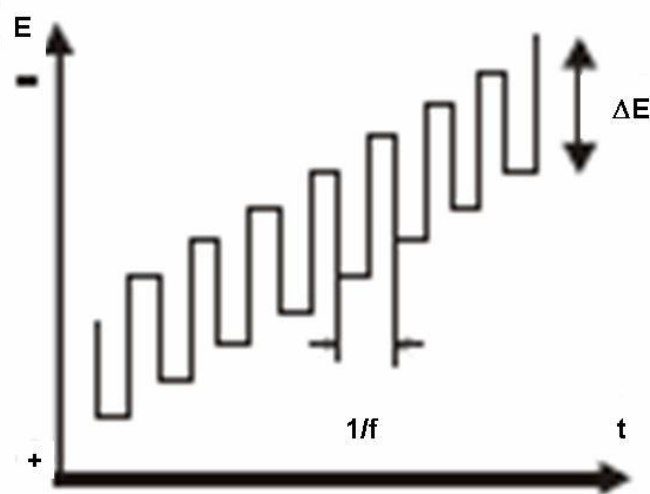


Figure 17. Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.

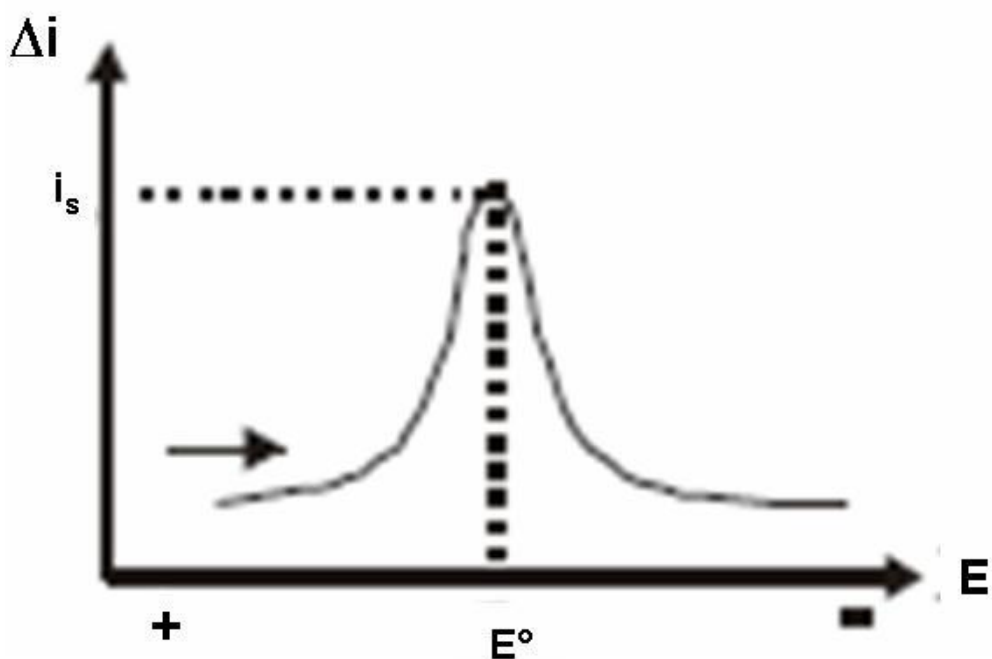


Figure 18. Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

ΔE_p , la durée et l'amplitude sont des paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est-à-dire, le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV s^{-1} , et ainsi permettent d'augmenter le rapport i_f/i_c et par la sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du i_f et i_c . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. En voltamétrie à onde carrée, deux courants sont mesurés : celui mesuré à la fin de pulse haut et celui mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est sous forme de pics et la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V s^{-1} .

III. Spectroscopie d'impédance

De tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie que nous avons utilisée comme référence dans notre travail, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Trémillon, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli [14, 22, 23].

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension...

Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [24]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne.

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j_f) = Re(Z) + j Im(Z) \quad (11)$$

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Nous avons vu précédemment que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges inter-faciales. En conséquence, le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles, sont respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface est donné par la figure 19 où R_e est la résistance série de l'électrolyte, C_d et Z_F sont respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface.

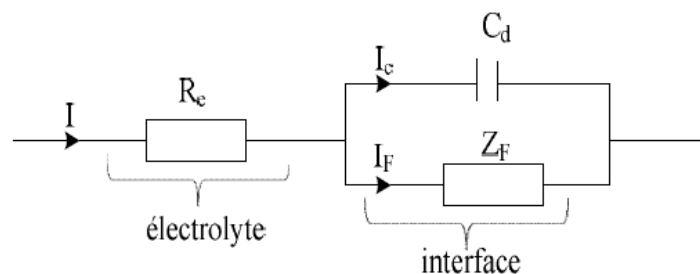


Figure 19. Circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de Randles).

- **Calcul de l'impédance faradique**

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré.

Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

→ **Cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [14, 23] :**

Le courant faradique I_F s'exprime comme nous l'avons montré précédemment, sous la forme :

$$I_F = I[E, C_i^*(t)] \quad (12)$$

On peut supposer que $C_i^*(t)$ est de la même forme que $E(t)$ et $I(t)$. Nous pouvons donc l'exprimer ainsi :

$$C_i^*(t) = C_{i0}^*(t) + \Delta C_i^*(t) \quad (13)$$

Où le terme d'indice 0 correspond à l'état stationnaire

Dans ces conditions, les variations du courant en fonction des variations de tension et de concentration sont données par la relation :

$$j\omega \Delta C_i(x) = D_i \frac{\delta \Delta C_i(X)}{\delta X} \quad (14)$$

Où x est l'axe perpendiculaire au plan de l'électrode, et ω la pulsation du signal.

L'intégration de cette équation et la prise en considération des conditions aux limites pour la diffusion naturelle semi-infinie permettent d'obtenir la variation du courant en fonction de la variation de la tension et permettent de tirer l'expression de l'impédance faradique.

$$\frac{1}{Rtc} \Delta E = \Delta I_F \left(1 + \left(\frac{KC}{\sqrt{DOX}} + \frac{Ka}{\sqrt{DRed}} \right) \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \right) \quad (15)$$

Soit pour l'impédance :

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F} Rtc \left(1 + \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \right) \quad (16)$$

Où :

$$\lambda = \frac{KC}{\sqrt{DOX}} + \frac{Ka}{\sqrt{DRed}} \quad (17)$$

On en déduit que l'impédance faradique peut être décomposée en une résistance de transfert R_{tc} et une impédance issue du processus diffusionnel, appelée « impédance de Warburg (Z_w) ».

$$Z_w = R_{tc} \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \quad (18)$$

En conséquence, le schéma de Randles devient comme représenté sur la figure 20 où l'impédance faradique a été remplacée par la résistance R_{tc} et l'impédance de Warburg Z_w .

Le diagramme de Nyquist (figure 10) permet de calculer la résistance de l'électrolyte R_e pour les hautes fréquences, l'impédance de Warburg pour les basses fréquences à partir de l'asymptote à 45° et le demi-cercle aux moyennes fréquences permet d'accéder à la constante de temps $R_{tc} \cdot C_d$.

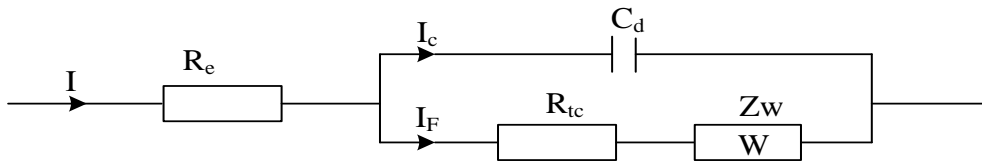


Figure 20. circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de Randles).

L'impédance électrochimique autorise souvent l'accès aux mécanismes mis en jeu. En effet, par un balayage en fréquences du signal sinusoïdal perturbateur, les mécanismes sont découplés et apparaissent séparément en fonction de leur constante de temps. Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes. Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (figure 21)

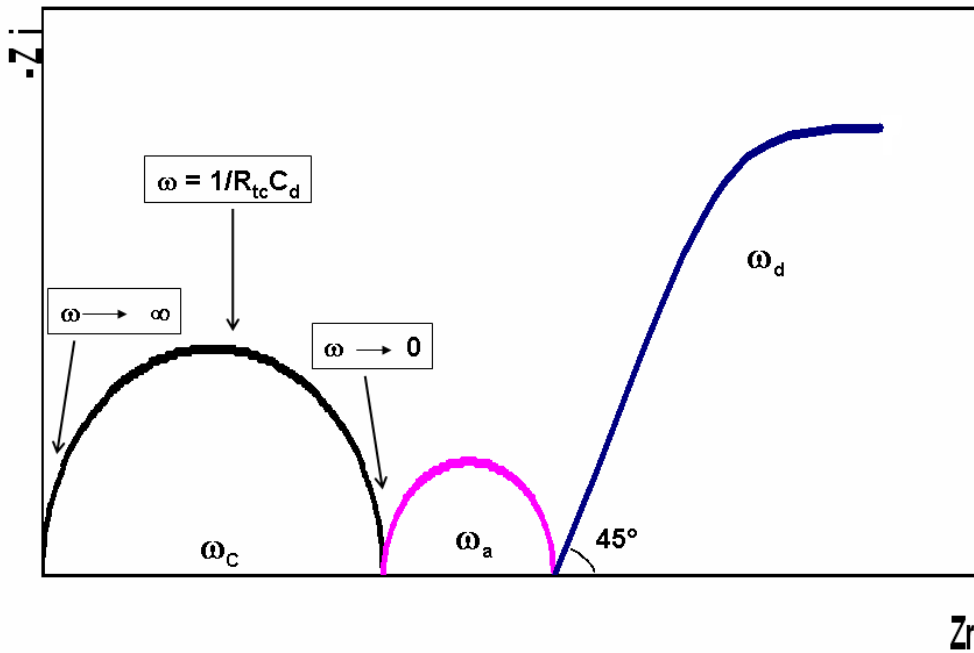


Figure 21. Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont suffisamment différentes les unes des autres.

Une boucle (circulaire) à haute fréquence, correspondant au couplage capacité interfacielle-résistance de transfert de charge (au potentiel E° imposé), caractérisée par la fréquence f_c (fréquence du sommet de la boucle) : cette boucle est désignée par le terme de « boucle capacitive » ; elle permet (en principe) d'atteindre les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (détermination du rayon de l'arc de cercle), de la capacité de la double couche

(C_d) (à partir des valeurs de f_c et de R_{tc}) et de la résistance de cellule R_c (par extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels, à fréquence infinie). Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à l'interface d'électrode et processus diffusionnel), le passage de courant alternatif par le processus capacitif interfacial se trouvant alors bloqué. Cette boucle que l'on désigne par le terme de « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence de diffusion (f_d). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de R_{tc} et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion.

→ Cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [14,15] :

Dans ces conditions, l'hypothèse de Nernst est utilisée. Les différents auteurs [14, 23] supposent que la concentration d'espèce diffusante varie linéairement sur toute la largeur de la couche de diffusion. De ce fait, nous avons les conditions aux limites en $x = 0$ (près de l'électrode) et en $x = d$ (largeur de la couche de diffusion) qui permettent de calculer l'expression du courant et donc de l'impédance de Warburg. Cette expression est donnée par l'équation (19).

$$Z_{F(\omega)} = Rtc \left(1 + \frac{Kc \cdot \text{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{Dox}} \right)}{\sqrt{j\omega D ox}} + \frac{Ka \cdot \text{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{DRed}} \right)}{\sqrt{j\omega D Red}} \right) \quad (19)$$

IV. Chronopotentiométrie

Les techniques électroanalytiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance électrochimique) qui sont le courant i , le potentiel E et le temps t . Etymologiquement, la chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . En pratique, on impose à l'aide d'un ampérostat (générateur à courant contrôlé) l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et on mesure la différence de potentiel existant entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence. L'électrochimie à courant imposé peut revêtir diverses formes selon le signal d'excitation imposé i , constant ou variable avec le temps.

Généralement on se limite au signal non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique réversible).

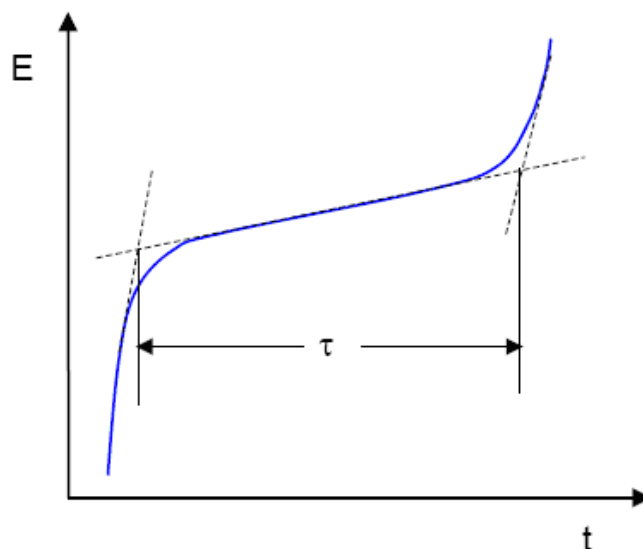


Figure 22. Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résultent entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. Le potentiel de l'électrode change alors rapidement de telle sorte que la réaction électrochimique d'une seconde espèce électroactive puisse produire. Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant i et celui où le potentiel varie brusquement est noté t , on l'appelle temps de transition. Le temps t est relié à la concentration et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée par l'équation de Sand [28] :

$$i\tau^{1/2} = 85500 n D^{1/2} A C \quad (20)$$

Avec A : surface de l'électrode (cm^2),

D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$),

C : concentration de l'espèce étudiée ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$).

La forme de la courbe $E=f(t)$ dépend de la réversibilité de la réaction électrochimique.

V. Techniques de caractérisation morphologique

L'étude des propriétés morphologiques et structurales des surfaces et des relations existantes entre cette structure et les propriétés physiques des dépôts appliqués a été faite principalement par observations microscopiques,

V.1. Microscopie optique

L'observation par le microscope optique des dépôts élaborés permet de révéler l'aspect et la morphologie des surfaces examinées ; comme elle donne également la possibilité d'estimer l'épaisseur des différentes couches formées. Nous constatons que l'argile et le phosphate naturel, déposées par voie électrochimique à la surface de l'acier, forment un film continu et présentent des porosités et des connections très importantes, les catalyseurs déposés par la suite prend le même relief que l'argile et phosphate naturel.

V.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La recherche dans le domaine des matériaux repose sur plusieurs techniques de caractérisation morphologiques et topographique, parmi ces techniques la microscopie à champs proche l'AFM.

L'AFM possède la capacité de visualiser la topographie de la surface avec une résolution qui atteint facilement l'échelle du nanomètre (nm). En plus de la topographie, l'AFM est capable de visualiser et même de suivre l'évolution de certains processus chimiques en temps réel. C'est un outil très puissant dans l'investigation des surfaces ainsi que dans la caractérisation des interactions à l'échelle nanoscopique. Elle permet aussi la mesure de la rugosité linéaire et surfacique même à l'échelle moléculaire. Notre laboratoire dispose d'un Scanning Probe Microscope (SPM) (les microscopes qui utilisent les forces électrostatiques et magnétiques sont l'EFM (Electrostatic Force Microscope) et MFM (Magnetic Force Microscope)) très récent parce qu'il est complémentaire à nos techniques existantes de caractérisation comme l'angle de contact.

L'AFM appartient à une catégorie de microscopes qui fonctionnent suivant le principe de sonde. L'AFM détermine la topographie de la surface par la mesure du champ de forces présent entre la sonde (une pointe fine) et la surface de l'échantillon. L'utilisation de la force, pour observer la surface, est un concept général qui peut être appliqué aux forces électrostatiques [25], magnétiques, ainsi qu'aux forces d'interaction de type van der Waals [26]. L'AFM est microscope permettant d'utiliser les forces de van der Waals ou les forces répulsives.

Le principe de la microscopie à champs proche repose sur le fait que dans l'AFM, la pointe est attachée à un levier de longueur (L) et de raideur (k). Le levier est placé de sorte que son axe principal de symétrie soit parallèle au plan de la surface. Cet assemblage, de pointe du levier de telle sorte que son axe principal de symétrie soit parallèle au plan de la surface de l'échantillon. De l'autre côté, la pointe est fixée à l'extrémité libre du levier de telle sorte que son axe de symétrie est perpendiculaire à la surface. Cet assemblage, de pointe et de levier est fixé à un support de la tête du microscope par l'intermédiaire de la deuxième extrémité du levier.

La figure 23 montre un schéma de la pointe et du levier ainsi que leur positionnement par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque cet assemblage est amené à proximité de la surface de l'échantillon (distance de séparation de quelques dizaines de nm), l'intensité des forces

d'interaction, entre la pointe et la surface de l'échantillon, Commence à devenir importante. L'effet de ces forces cause des mouvements de la pointe suivant le plan vertical. Ceci se traduit par des déplacements du levier suivant le même plan. Un contrôleur et une chaîne d'acquisition permet de retracer ces changements de topographie et par la suite la reconstitution d'une image 2D de notre surface.

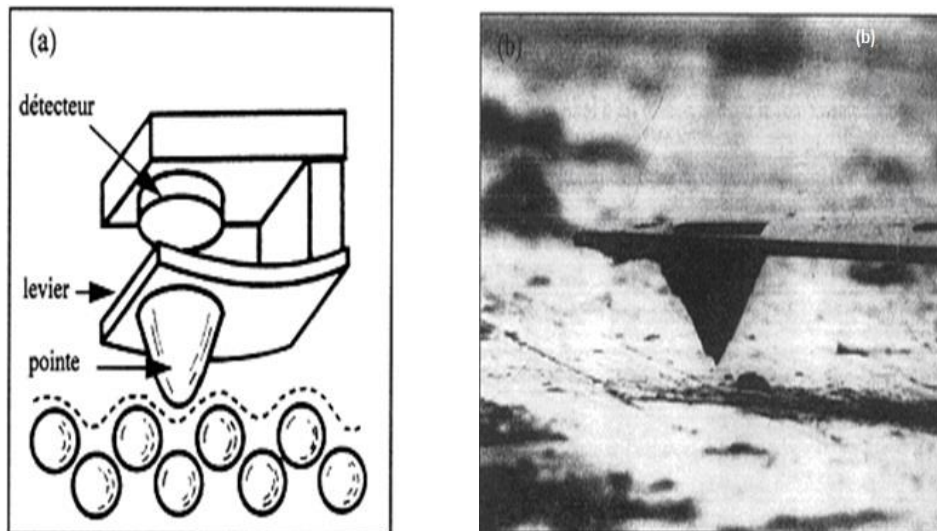


Figure 23. (a) schéma de la pointe et du levier ainsi que leur positionnement par rapport à la surface de l'échantillon, (b) image de la pointe et du levier de forme triangulaire au-dessus de la surface de l'échantillon

V.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Photo diode « quatre quadrants »

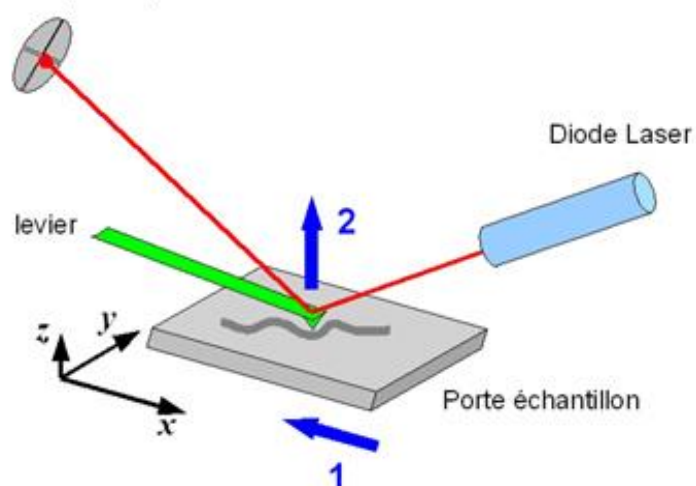


Figure 24. Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM),

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films électro-déposés sur les différents substrats. Le principe de cette technique est de balayer la surface des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui engendre l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et vont permettre de reconstruire une image agrandie de la surface de l'échantillon. La résolution peut atteindre les 0,1 μ m. L'échantillon d'acier conducteur est fixé par du scotch conducteur permettant d'évacuer les électrons qui bombardent la surface afin d'éviter que les électrons ne soient réfléchis et ne perturbent la qualité de l'image. Les poudres ont été examinées par microscopie électronique à balayage. Les poudres dispersées et collées sur le porte échantillon sont métallisées sous vide afin de les rendre conductrices. L'examen des micrographies renseigne sur la forme des cristallites, la distribution des formes et des tailles, l'état d'agglomération, et sur la porosité.

Références

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983).
- [2] W. Lorenz, *Z. Naturforsch*, 9a (1954) p716.
- [3] J. Bockris, G.A. Razumney, "*Fundamental aspects of electrocrystallization*", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [4] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) p340.
- [5] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "*Métaux, Corrosion, Industrie*", 557/558 (1972).
- [6] J.W. Dini, "*Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat*", Noyes Publications (1992) p195.
- [7] H.H. Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes, (2001).
- [8] W. Kemula, Z. Kublik, *Nature*, 182 (1958) 793.
- [9] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 667.
- [10] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, methods et applications*, Masson, Paris, (1983).
- [11] R.N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, New York, (1969).
- [12] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [13] P. Skladal, *Electroanalysis*, 9 (1997) 745.
- [14] B. Trémillons "Electrochimie analytique et reactions en solution", *Masson, Tome 2*, (1993).
- [15] F. Bedioui "Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale", *technique de l'ingénieur, réf : P2126*.
- [16] F. Bedioui "Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique", *technique de l'ingénieur, réf : P2127*.
- [17] A. Sevcik "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", *Coll. Czech. Chem. Com.* 13, (1948), Pages 349.
- [18] R.S. Nicholson, I. Shain "Theory of stationary electrode polarography", *Anal. Chem.* 36, (1964), Pages 706.
- [19] W.H. Reinmuth "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography", *J. Am. Chem. Soc.* 79, (1957), Pages 6358.
- [20] H. Matsuda, Y. Ayabe "Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie", *Zeit. Elektrochem.* 59, (1955), Pages 494.

- [21] R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager“Comprehensive treatise of electrochemistry”, *Plenum Press, Volume 8, (1984)*.
- [22] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella“Cinétique électrochimique”, *Hermann, (1996)*.
- [23] C. Gabrielli“Méthode électrochimique, Mesure d’impédance”, *Technique de l’ingénieur, réf : P2210*.
- [24] J.H. Sluyters“On the Impedance of Galvanic Cells”, *Rec. Trav. Chim. 79, (1960), 1092–1100*.
- [25] Y. Martin *J. appl. lett*, 1987 50 1455-1457.
- [26] J.E Stern *Red.sci. instrun* 1988,59,2337-2308.

Chapitre III : Elaboration et caractérisations des électrodes.

I. Introduction

Nous avons préparé différentes électrodes conçus pour jouer le rôle d'anode pour pile à combustible. Les matériaux ont été choisis pour des fins économiques, catalytiques et environnementaux. Ces électrodes sont constituées d'un support métallique, qu'est une plaque d'acier inoxydable 316L de dimension 100x10x1mm³ à la surface de laquelle nous déposons, par voie électrochimique, des substrats : le phosphate naturel et l'argile.

Le phosphate naturel et l'argile ont été choisis pour leur structure morphologique en feuillet, qui donne un aspect poreux rugueux. La dernière étape de la préparation des électrodes consiste à améliorer l'activité catalytique du NP et l'argile. Les catalyseurs choisis sont en général, le cuivre, le zinc et nickel.

I. Partie expérimentale

I.1. Préparation des électrodes

Afin d'adapter au mieux les plaques d'électrodes d'acier inoxydable choisie comme support aux différentes étapes de la préparation des anodes, le protocole suivant a été adopté :

1. Découpe de plaques de forme rectangulaire aux dimensions suivantes 100x10x1 mm. La découpe est effectuée à la scie diamantée avec une tolérance de ± 0.1 mm, elle est suivie d'un ébavurage,
2. Les plaques découpées sont traités physiquement par polissage sur papier abrasif SiC P600, afin de favoriser l'adhésion et électrodéposition des couches catalytiques en faisant augmenter la surface et la rugosité du substrat et en éliminant la contamination à la surface par des pellicules minérales.
3. Nettoyer les plaques d'acier inoxydable par l'acétone pure et de l'eau bi-distillée, pour éliminer les molécules organiques adsorbées à la surface et ensuite immergées dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur la surface,
4. Perçage de trous de diamètre $\varnothing=3,5$ mm dans la partie supérieure. Ces orifices sont indispensables pour la fixation des collecteurs de courant, sous forme des tiges en cuivre sont fixées sur la partie supérieure des anodes et pour permettre la manipulation et la fixation des plaques lors des étapes ultérieures,
5. Protection de la vis de fixation de la tige collectrice du courant et isolation d'une surface par un morceau de gaine.

L'ensemble des étapes de préparation de l'électrode sont schématisées sur la figure 25.

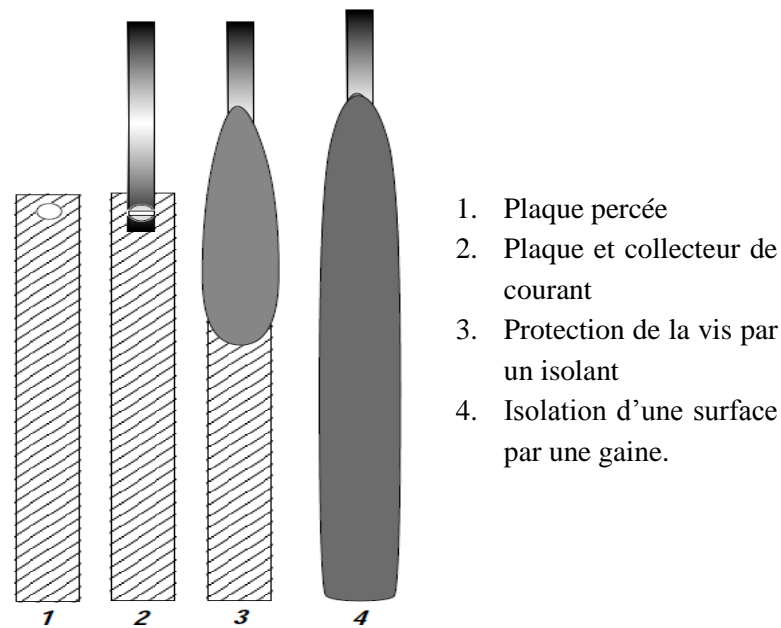


Figure 25. L'ensemble des étapes de la préparation de l'électrode

I.2. Electrodéposition

L'électrode préparée et l'anode de platine ont été immergées dans une cellule contenant du phosphate naturel (NP) ou de l'argile dissout dans l'eau ajustée à pH ~ 8 . A pH acide ou neutre le dépôt formé n'est pas satisfaisant et soumis à une oxydation anodique. Le courant continu (DC) appliqué par un galvanostat est maintenu constant au cours de la manipulation (figure 26). Le dépôt du NP ou de l'argile sur la surface l'acier inoxydable a été procédé respectivement, sous 12 V pendant 12 heures.

Le phosphate naturel (NP) utilisé dans ce travail provient de la région de Khouribga (Maroc) [1]. Avant usage, ce matériau a été traité, calciné à 900°C , lavé et re-calciné. Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans différents milieux électrolytiques, notamment ; l'acide chlorhydrique (HCl 0,1M) et l'acide perchlorique (HClO_4 0.1M) à température ambiante.

La couche du NP formée a été caractérisée par microscope à force atomique, microscope optique en réflexion et par microscope à balayage électronique. Les électrodes ainsi préparées ont été caractérisées aussi par les méthodes électrochimiques, telles que, la voltammétrie cyclique, la voltamétrie à ondes carrées (SWV), les courbes de polarisations et les mesures d'impédance.

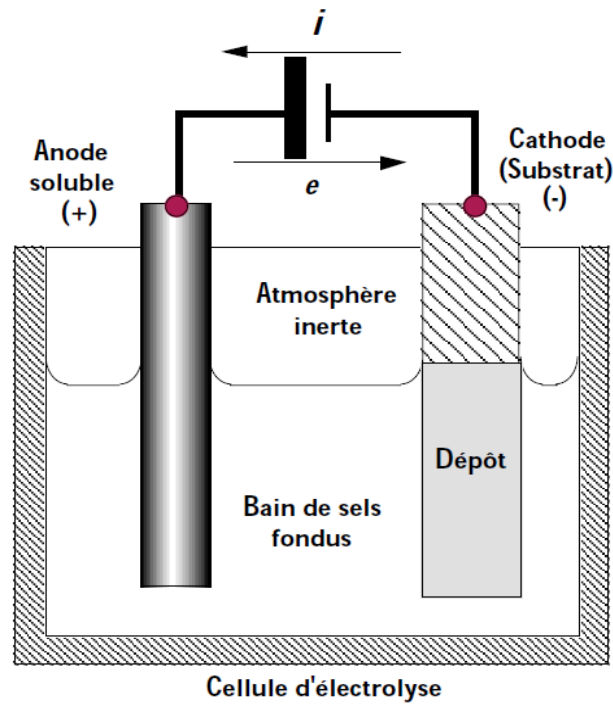


Figure 26. Schéma de principe de dépôt par électrolyse

II. Composition et caractérisation du Phosphate Naturel et d'argile

II.1. Composition Minéralogique du Phosphate Naturel

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est le fluoroapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal P63/m.

Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue. Le tableau 6 ci-dessous donne la composition minéralogique du phosphate naturel de la région de Khouribga utilisé dans cette étude.

Tableau 6. La Composition Minéralogique des phosphates de la Région de Khouribga [2]

Elément	CaO	P ₂ O ₅	F	CO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
%(masse)	52.70	33.60	4.30	4	0.66	0.28	0.05	0.45	0.20	1.20

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (éxogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influencent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée. Les constituants de la gangue les plus répandus sont :

- Les carbonates sous deux formes principales : la calcite CaCO_3 et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

- Les minéraux siliceux sous différentes formes : quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium.

- Les sulfates représentés par le gypse $\text{CaSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 .

- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde.

- La matière organique, généralement en faible abondance 0.1 % à 0.6 %, résulte de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers, enfouis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminés...

II.2.Morphologie de la surface

La morphologie de la surface de phosphate naturel a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 27). Le traitement décrit auparavant donne des particules compactes de fractions comprises entre 100 et 400 μm riches en phosphate. La structure cristallographique de la matière est semblable à celle de la fluoroapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$).

II.3.Composition chimique de l'argile camerounaise

L'argile utilisée dans cette étude comporte une variabilité texturale et structurale liées à son origine. Sa composition chimique est la suivante :

O (22%), Mg (5.4%), Al (22.4%), K (2.7%), Ca (1%), Ti (1.8%), Fe (17.1%), Si (27.8%) et plusieurs métaux d'ordre de ppm.

II.4.Morphologie de l'argile camerounaise

La morphologie de la surface de l'argile Camerounaise a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 28). Nous constatons que la matrice est formée par des particules compactes de fractions comprises entre 1 et 15 μm .

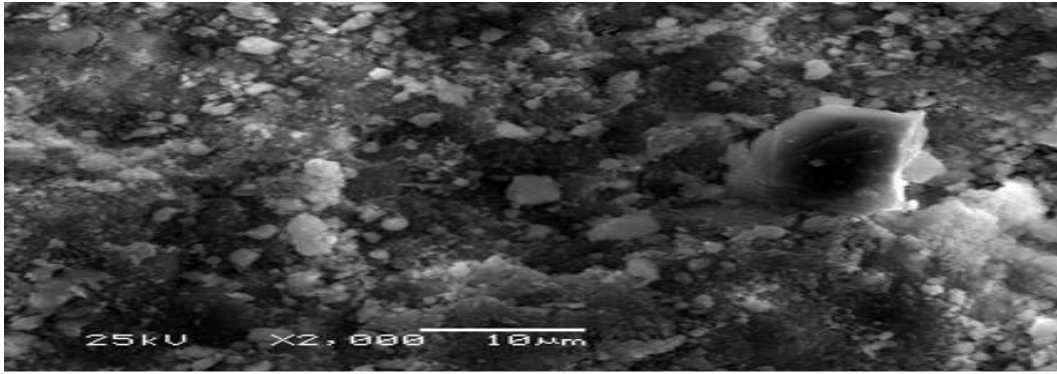


Figure 27. Micrographie électronique de phosphate naturel.

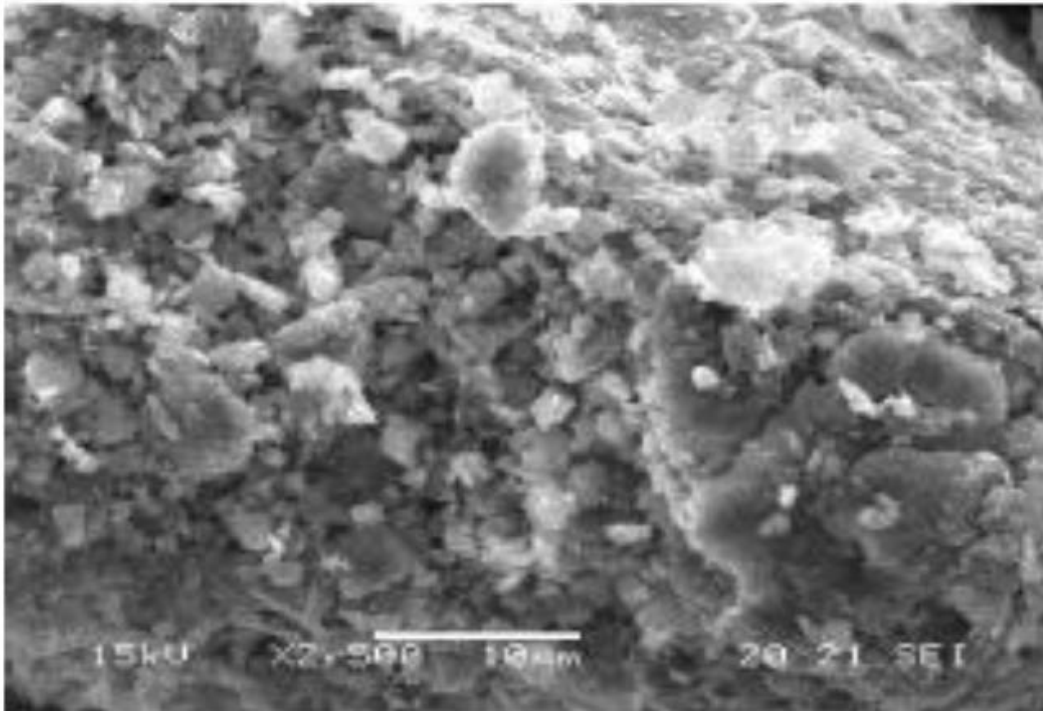


Figure 28. Topographie électronique de l'argile Camerounaise

III. Caractérisation électrochimique des électrodes préparées

III.1. Introduction

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques qui se produisent au sein de la pile, elles ont donc une importance cruciale pour son bon fonctionnement. Ces réactions impliquent différentes espèces (des ions, des molécules et des électrons) qui doivent disposer d'une mobilité suffisante dans les matériaux qui constituent l'électrode. Les électrodes sont constituées de deux couches : une couche active et une couche de diffusion. La couche de diffusion assure la distribution des réactifs vers la couche active et l'évacuation des produits de réaction. Elle doit aussi permettre la conduction des électrons qui interviennent lors du processus. La couche active est le siège des réactions électrochimiques, cette zone est donc soumise à des conditions de fonctionnement extrêmes (environnements oxydant ou réducteur, forte acidité locale, apparition de points chauds liée à l'activité électrocatalytique, cycles d'assèchement et de noyage). Elle est composée d'une poudre de catalyseurs supportés sur du l'acier inoxydable, dont la cohésion est assurée par un électrolyte phosphate ou argile.

Ce dernier assure dans le même temps une continuité en termes de conductivité ionique au sein de la couche active. La couche active fait l'objet de nombreuses recherches, en ce qui concerne l'amélioration de l'activité intrinsèque des catalyseurs (notamment afin de limiter la surtension cathodique), la dispersion de ces catalyseurs dans la couche active (en limitant au maximum l'épaisseur de cette couche), ou encore l'amélioration des caractéristiques des matériaux d'électrodes en leur conférant des propriétés spécifiques (amélioration des interactions catalyseur/support et variation des propriétés hydrophobe/hydrophile, augmentation de la conductivité électronique ionique, etc).

III.2. les électrodes d'acier modifiées par le phosphate naturel, l'argile, le zinc et le cuivre.

L'étude et la recherche de nouveaux matériaux métalliques à bas prix, mais haute activité catalytique et sélectivité et aussi une grande stabilité dans le milieu électrolytique [3,5] pour la réalisation des électrodes moins coûteuses n'ont pas cessé de se développer.

Dans le contexte d'élaboration des électrodes et dans le but de réduire leur coût, s'inscrit l'intérêt de ce travail. L'idée projetée était d'utiliser un matériau ordinaire acier inoxydable, comme substrat d'électrodes modifiées à la surface du quelles électro déposées un matériau

noble. Ces électrodes composites furent décrites la première fois dans trois brevets américains datant de 1913 déposés par Stevens [6].

Ces dernières années, les électrodes modifiées par les films inorganiques ont attiré une attention accrue en raison de leurs diverses applications. Divers matériaux inorganiques telles que l'argile [7], zéolites [8], les oxydes métalliques[9], l'apatite [10], les phosphate naturels marocains [11], Kaolin [12], les métaloporphyrines[13], les métaux de transition [14], polyoxométallates[15], ont été utilisés pour élaborer des électrodes modifiées.

Dans notre travail, nous avons choisi l'acier inoxydable comme substrat qui a l'avantage d'accepter la modification de sa surface et ne se corrode pas facilement surtout en milieu acide. Les modificateurs choisis dans notre étude sont le phosphate naturel Marocain et l'argile du Cameroun qui présentent plusieurs avantages, tel que, leurs capacités élevées de dispersion du catalyseur, leurs pouvoirs adsorbants et leurs capacités de se déposer facilement sur les surfaces métalliques. La surface des électrodes modifiées par le phosphate naturel Marocain ou l'argile du Cameroun sera recouverte d'une couche catalytique à base de métaux : Zinc, le Cuivre ou Nickel.

IV. Caractérisation électrochimique et la morphologie des électrodes élaborées.

IV.1. Caractérisation en milieu acide 0.1M HCl

La figure 29 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes d'acier inoxydable 316L (courbe a), d'acier 316L modifiée par Le phosphate naturel(NP) (courbe b) en milieu HCl 0.1 à la vitesse de balayage $V_B=50$ mv/s, montre deux comportements différents. En absence de NP, l'électrode de travail d'acier inoxydable316L présente un pic anodique à des potentiels positifs (courbe (a)), ce qui correspond probablement à l'oxydation de la surface de l'acier inoxydable 316L. En présence de de la couche NP la crête se décale vers des potentiels positifs.

La figure 30 illustre les voltammogrammes cycliques de l'électrode d'acier inoxydable 316 L et d'acier inoxydable 316 L modifiée par l'argile dans un électrolyte solution HCl (0,1 M). En absence de la couche d'argile, électrode de travail exhibe un pic anodique à des potentiels positifs (courbe a) ce qui correspond à l'oxydation de la surface de l'acier inoxydable. En présence d'une couche d'argile (courbe b), la crête anodique disparaît.

Les variations des allures des voltammogrammes cycliques (figure 29 et 30) avant et après modification, est un signe important qui témoigne que l'électrode d'acier inoxydable 316L a bien subi des modifications par électrodéposition du phosphate naturel et d'argile.

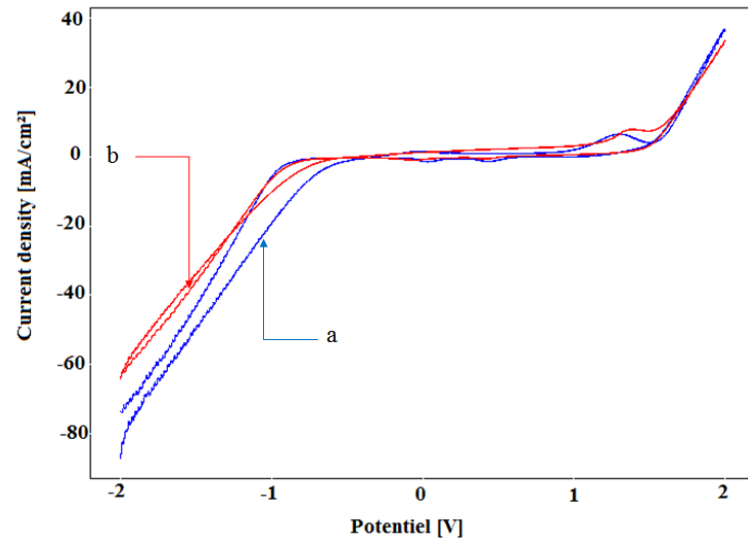


Figure 30. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes d'acier inoxydable 316L (a), d'acier

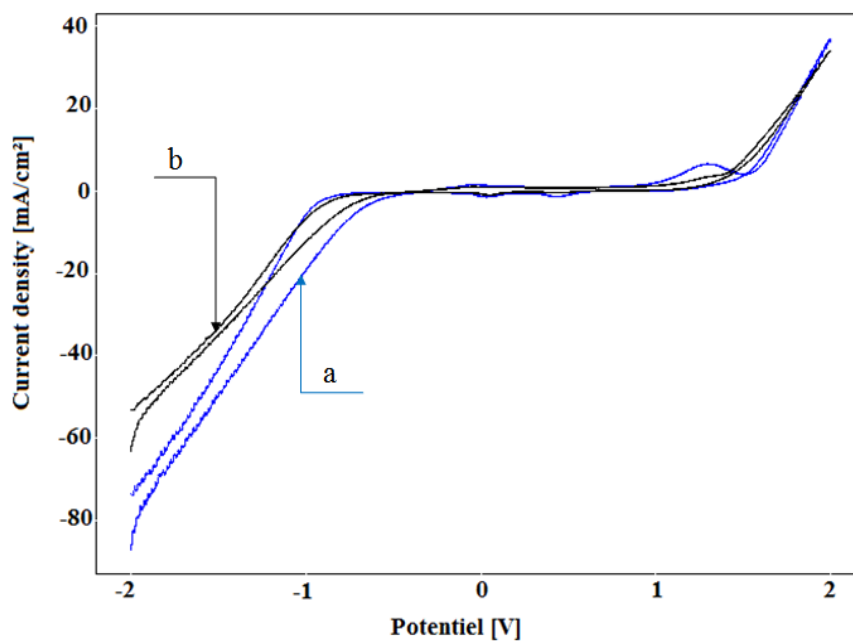


Figure 29. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes d'acier inoxydable 316L (a), d'acier inoxydable 316L-Argile (b) en milieu HCl (0.1M).

La figure 31 montre les courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes préparées dans la solution HCl (0.1M). Les paramètres électrochimiques de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les constantes de Tafel (β_a et β_c) déduit des droites de Tafel sont consignés dans le tableau 7.

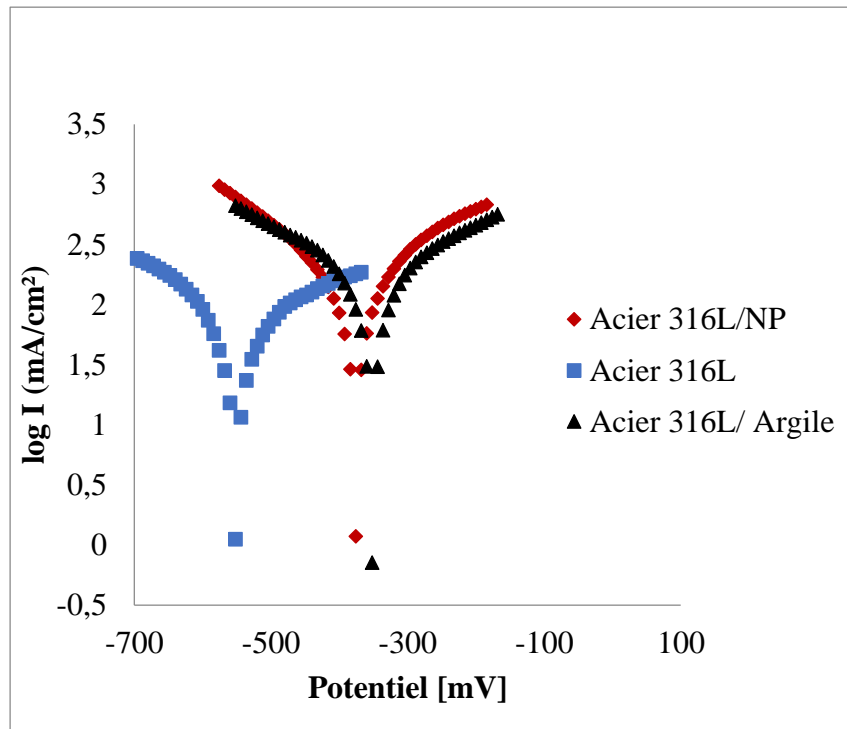


Figure 31. . Courbe de polarisation enregistrée pour les électrodes d'acier inoxydable 316 L : (a), acier inoxydable316L-NP (b) et acier inoxydable316L-AG en milieu HCl (0.1M)

Les paramètres électrochimiques notamment le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les constantes de Tafel (β_a et β_c) déduite des droites de Tafel enregistrées en milieu électrocatalytique 0.1M HCl (Figure 31) sont regroupés dans tableau 7, permettent de faire les conclusions suivantes :

Les valeurs de potentiels de corrosions se sont déplacées vers des valeurs plus importantes lorsque la plaque d'acier est recouverte, respectivement par le NP et l'argile, dans le sens suivant : Acier 316L \geq Acier 316 L/NP \geq Acier 316 L/Argile ;

Une fois le phénomène de corrosion est déclenché ; la nature des modificateurs (NP et argile) génère des vitesses de corrosions très importantes, dans l'ordre suivant :

$$\text{Acier 316L/Argile} \leq \text{Acier 316L /NP} \leq \text{Acier 316L}$$

Tableau 7. Paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel.

Echantillon	E(i=0)	Rp	I Corr	β_a	β_c
	mV	ohm.cm ²	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	mV	mV
Acier316 L	-550,2	697,94	75,6317	469	-297,6
Acier 316L -NP	-376,2	278,64	134,5001	253,7	-228,6
Acier 316L -Ag	-350,9	295,26	163,8989	307,4	-331,4

La figure 32 présente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps. L'étude du suivi de la résistance de polarisation en fonction du temps, est une méthode électrochimique qui permet d'évaluer le phénomène de la corrosion. La résistance électrique de tout conducteur est donnée par la loi d'Ohm : $R = V/I$ ou R est la résistance effective instantanée, V est la tension appliquée, et I est l'intensité du courant instantané entre les deux électrodes.

Ainsi la figure 32 montre que l'électrode acier 316 L/NP est la plus susceptible à la corrosion que l'électrode d'acier argile ou d'acier. La résistance à la corrosion générale en fonction du temps montre différentes zones relatives à la passivation de l'acier inoxydable. Au cours des premières secondes de contact de l'électrode d'acier avec la solution agressive 0.1M de HCl, la résistance a chuté remarquablement à 9Kohm.cm² (zone 1) pour se stabiliser pendant environ une minute (palier 2). L'oxyde issu de la corrosion antérieure (zone 3) forme un film passif à la surface de l'électrode qui retrouve sa résistance initiale. Ce film passif résiste pendant presque une minute (palier 4) et se détériore (zone 5).

La figure 33 fait ressortir la possibilité de développer la corrosion par pique dans la solution étudiée. La probabilité de voir naître ce type de corrosion est plus importante dans le cas de l'électrode modifiée par l'argile, par contre l'électrode modifiée par le NP résiste mieux contre la corrosion par piqûre.

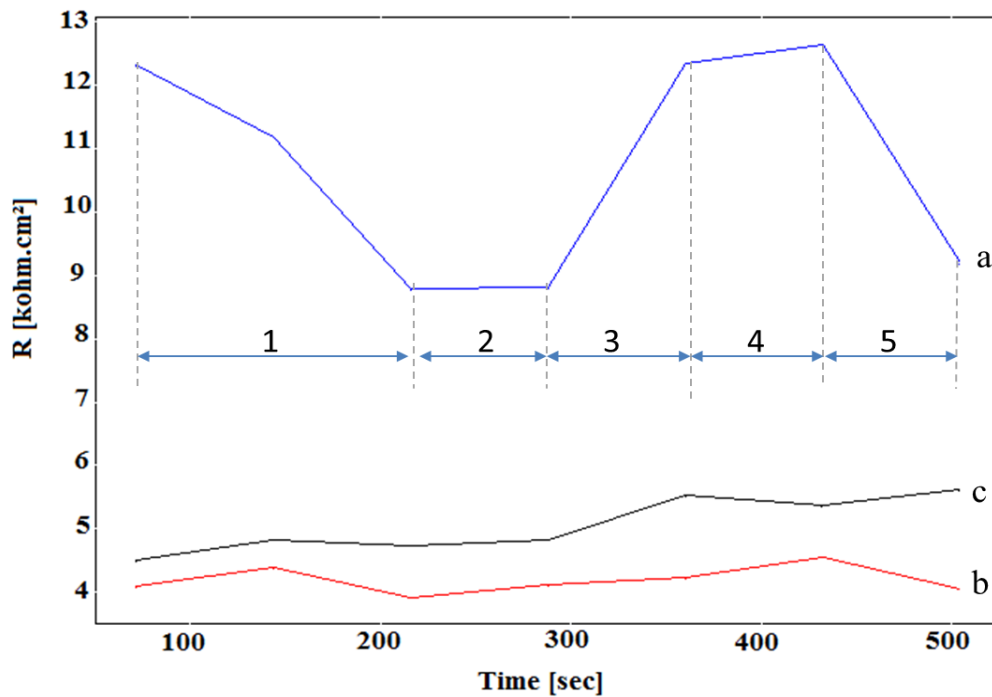


Figure 32. Courbe d'évolution de résistance à la polarisation en fonction du temps (a)-électrode d'acier inoxydable 316L, (b) -électrode d'acier inoxydable316L- NP, (c)-électrode d'acier inoxydable 316L-argile.

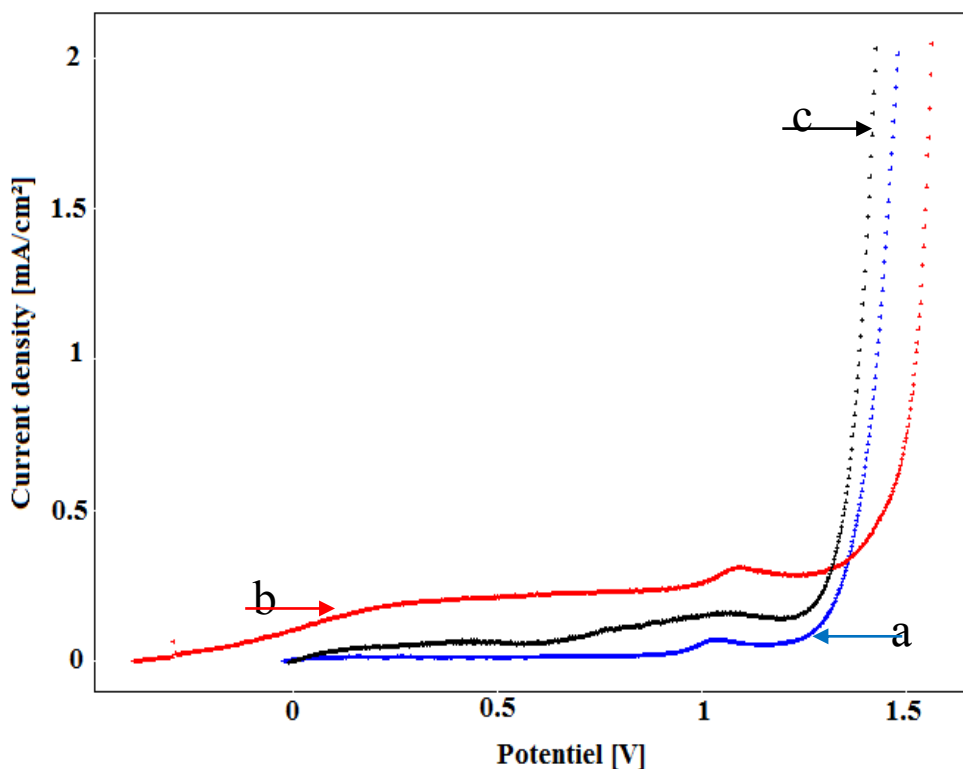
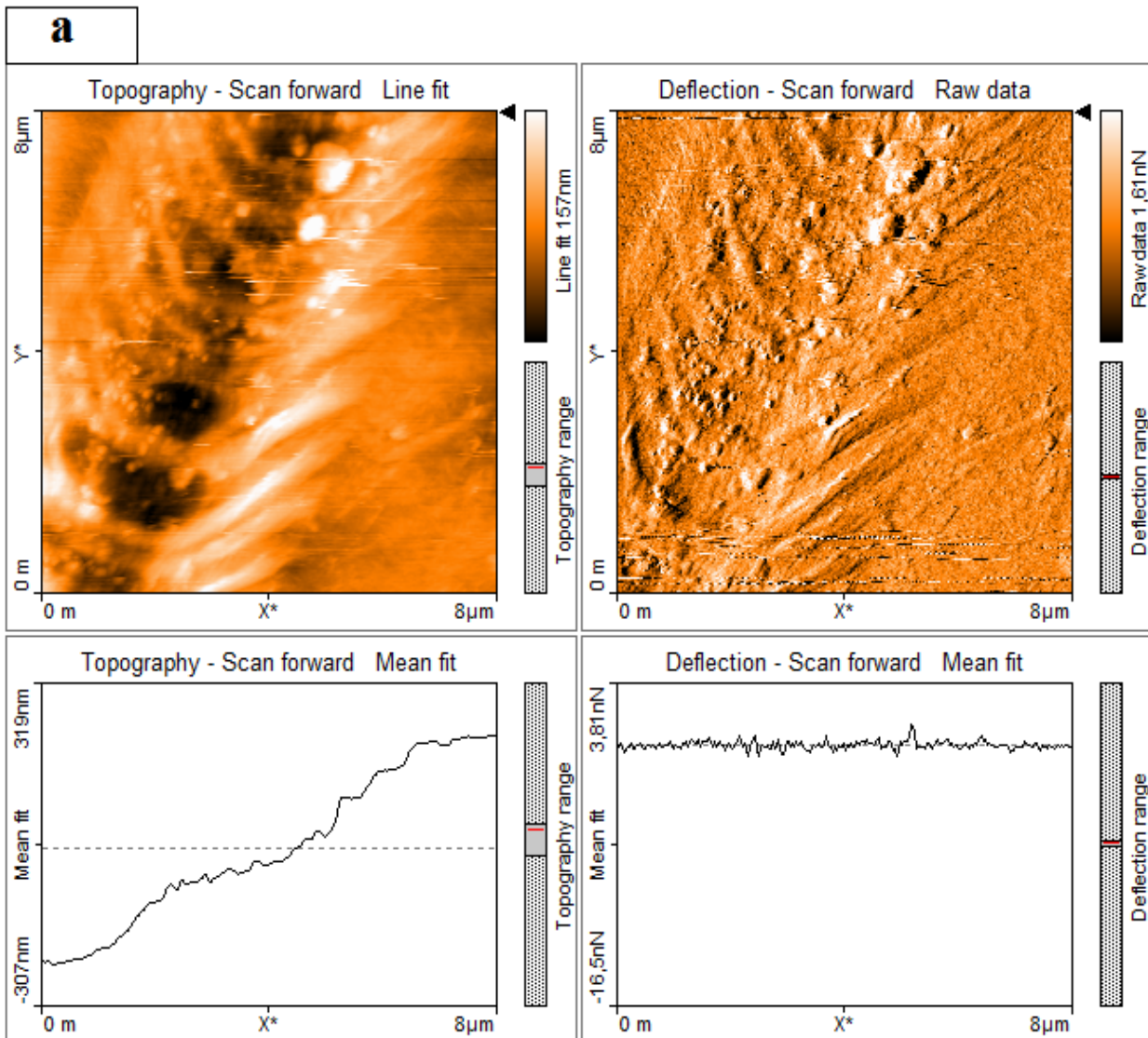


Figure 33. corrosion par piques des électrodes, (a)-électrode d'acier inoxydable 316L, (b) -électrode d'acier inoxydable316L- NP, (c)-électrode d'acier inoxydable 316L-argile.

IV.2. La morphologie des électrodes préparées

La morphologie des électrodes préparées a été étudiée par le microscope à force atomique (AFM), en mode dynamique pour réaliser des images des couches électrodéposées et mesurer la rugosité de la topographie de surface des électrodes.

Les images obtenues des électrodes sont illustrées respectivement par les figures 34 et 35 (a), (b) et (c). Elles correspondent aux électrodes suivantes : acier inoxydable316, acier inoxydable316 modifiée par le phosphate naturel et l'acier inoxydable316 modifiée par l'argile. Les courbes rapportées représentent une analyse de la rugosité des couches minces électrodéposées sur le substrat en acier inoxydable. Il a été observé que, dans les deux cas, acier 316L-NP et acier 316L-argile, les couches déposées sont continues et adhèrent fortement au substrat. La taille apparente des fibres varie de $0.665\mu\text{m}$ pour l'argile à $4\mu\text{m}$ pour le NP.



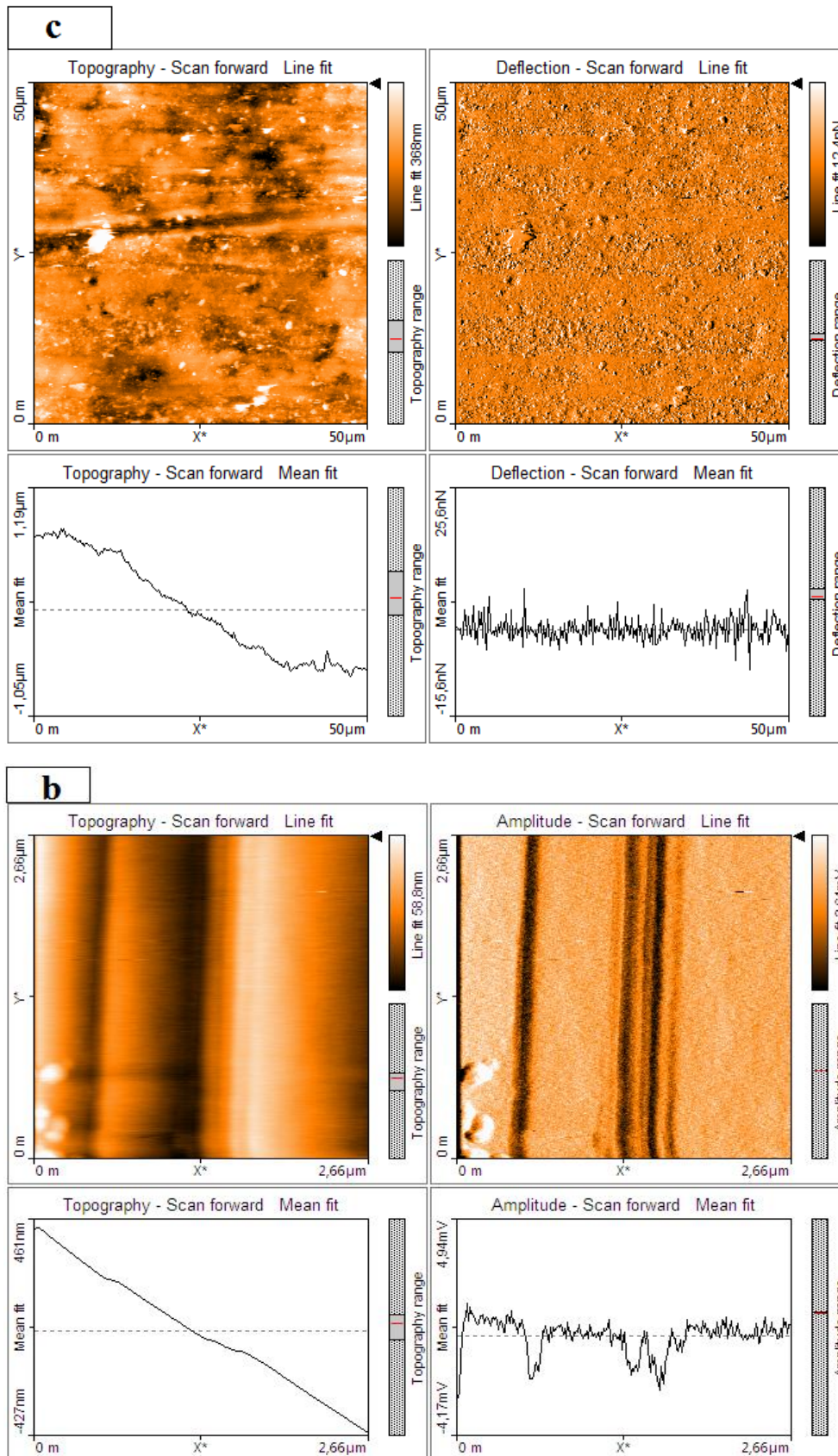


Figure 35. (b) Images AFM de l'électrode acier ionxydable316l –argile, (c) acier ionxydable316l

Ces électrodes fabriquées ont été testées dans la solution électrolytique HCl (0.1 M). La résistance à la corrosion de ces électrodes est acceptable. Elles constituent par conséquent des candidats potentiels pour des piles à combustible à méthanol ou à éthanol. Les couches de NP et argile déposées sur l'acier inoxydable présentent une structure poreuse et rugueuse.

IV.3. Caractérisation des électrodes préparées. en milieu acide HClO₄ (0.1M)

La figure 36 montre les courbes de polarisation enregistrées pour l'électrode d'acier et l'électrode d'acier modifiée par le phosphate naturel et l'électrode d'acier modifiée par l'argile, en milieu électrolytique HClO₄ 0.1 M. Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les constantes de Tafel (β_a et β_c) déduite des droites de Tafel, sont regroupés dans le tableau 8. Nous constatons que la vitesse de corrosion la plus élevée correspond à l'électrode d'acier modifiée par l'argile, Le dépôt du phosphate naturel sur l'acier 316L n'a pas beaucoup d'influence sur la vitesse de corrosion de l'acier. D'après les valeurs des pentes anodique (β_a) et cathodique (β_c), nous constatons que le mécanisme de corrosion des électrodes modifiées en milieu 0.1MHClO₄ a changé par rapport à l'électrode initiale. Le mécanisme de corrosion qui était légèrement cathodique ($\beta_a/ \beta_c \approx 0.7$) est devenu mixte ($\beta_a/ \beta_c \approx 1$) dans le cas des électrodes modifiées, respectivement par le NP et l'argile.

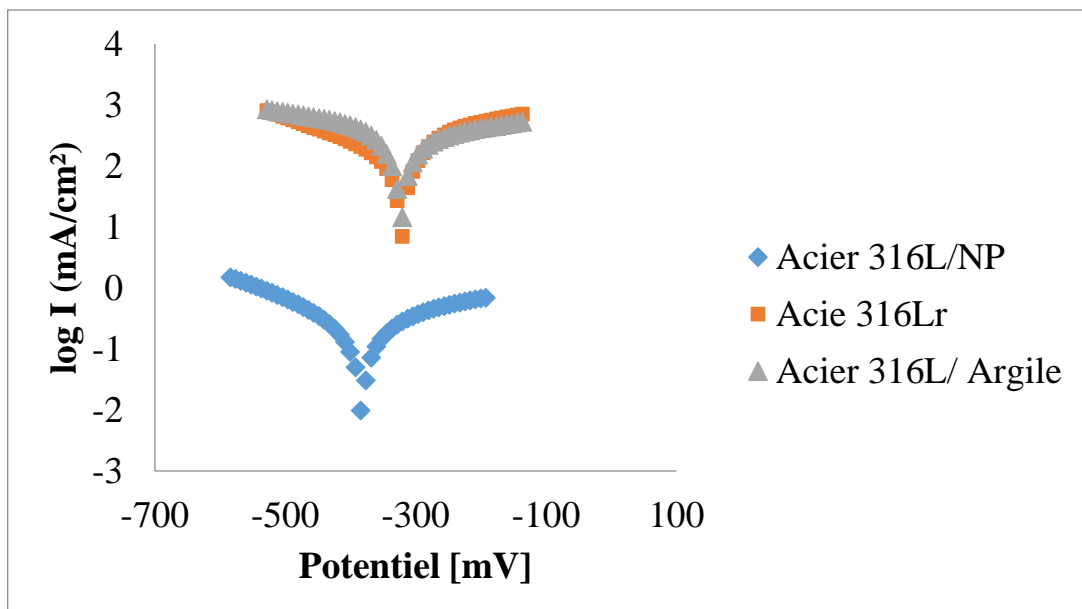


Figure 36. Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes d'acier (a), acier –NP (b) et acier-Argile. En milieu HClO₄ (0.1M)

Tableau 8. Paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel

Echantillon	$E(i=0)$ mV	R_{pohm} .cm ²	I_{Corr} μ A/cm ²	β_a mV	β_c mV
316 L	-329,9	265,86	121,5	161,8725	-234,8
316L NP	-387,6	210,72	157,413	193,4	-185,1
316L Ag	-324,6	230,80	251,1794	280,2	-325

IV.4. électrode d'acier inoxydable 316L/Argile modifiée par le Zinc et le Cuivre.

IV.4.1.électrode d'acier inoxydable 316L/Argile modifiée par le Zinc.

Pour examiner le comportement du zinc déposé sur la surface de l'électrode d'acier 316 L modifiée par l'argile, nous avons enregistré les voltammogrammes cycliques, en milieu électrolytique HClO₄ 0.1M à la vitesse de balayage 100 mV/s pour les trois électrodes de travail, acier 316L, acier 316L/argile et acier 316L/argile Zinc (Figure. 37). Nous constatons que le voltammogramme relative à l'électrode acier 316L-argile modifiée par le zinc présente une

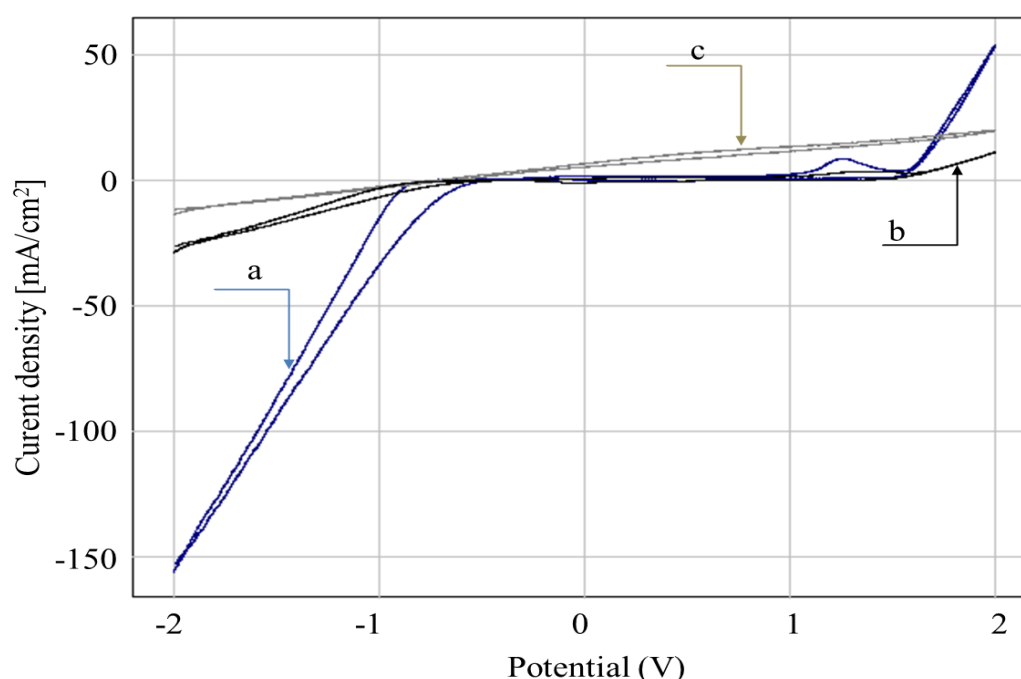


Figure 37. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes : (a) acier 316L, (b) acier 316L/Argile, (c) acier 316L/Argile/Zinc en milieu 0.1M HClO₄.

allure différente de celles des voltammogrammes des électrodes de base (acier inoxydable 316L

et acier inoxydable 316L modifiée par l'argile). Les densités de courant sont devenues très importantes en raison de la nature électrochimique du zinc.

Pour étudier la résistance à la corrosion des électrodes modifiées préparées, nous avons tracé les courbes de polarisation (figure 38), en milieu électrolytique HClO_4 , 0.1M pour les trois électrodes préparées. Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont regroupés dans le tableau 9. L'addition électrochimique de l'argile à la surface de l'acier, provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution de la résistance de polarisation. Une partie importante d'argile, déposée par voie électrochimique à la surface de l'acier, a tendance à se détacher de la surface, il s'agit d'une dissolution anodique. La surface de l'électrode acier/argile s'est améliorée relativement par l'ajout du zinc, la vitesse de courant est passée de 251.17 à 181.83 mA/cm^2 .

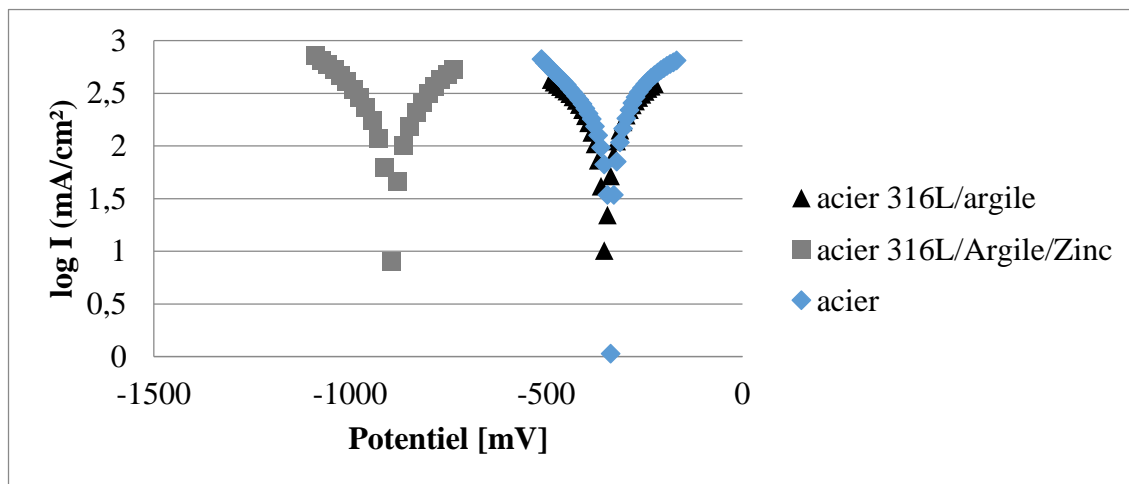


Figure 38. Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes : acier316L, acier 316L/Argile et acier 316L/Argile/Zinc dans un milieu HClO_4 0,1 M

Tableau 9. Paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel

Echantillon	$E(i=0)$ mV	R_p ohm.cm ²	I Corr $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	β_a mV	β_c mV
Acier 316 L	-329,9	265,86	121,5	161,8725	-234,8
Acier 316L Argile	-324.6	230.80	251.1794	280.2	-325
Acier 316L Ag	-893.8	287.09	181.83	324.7	-320.08

L'effet du temps d'immersion des électrodes étudiées dans la solution électrolytique sur la résistance, est illustré par la figure 39. La résistance de la plaque d'acier reste relativement stable durant 500 secondes d'immersion dans la solution, avec une légère amélioration après 400 secondes, qui pourra être attribuée à la passivation de la surface par les oxydes formés suite à la corrosion. Un comportement différent a été observé dans le cas de l'électrode acier/argile, on assiste à une amélioration considérable de la surface en fonction du temps, dans les premières secondes de contact avec la solution, qui correspond à la dissolution des amas superficiels d'argile, en suite la résistance augmente, l'argile forme donc un film protecteur de la surface d'acier. L'addition électrochimique du zinc à la surface de l'électrode acier/argile entraine une chute remarquable de la résistance, Zn est susceptible à la corrosion.

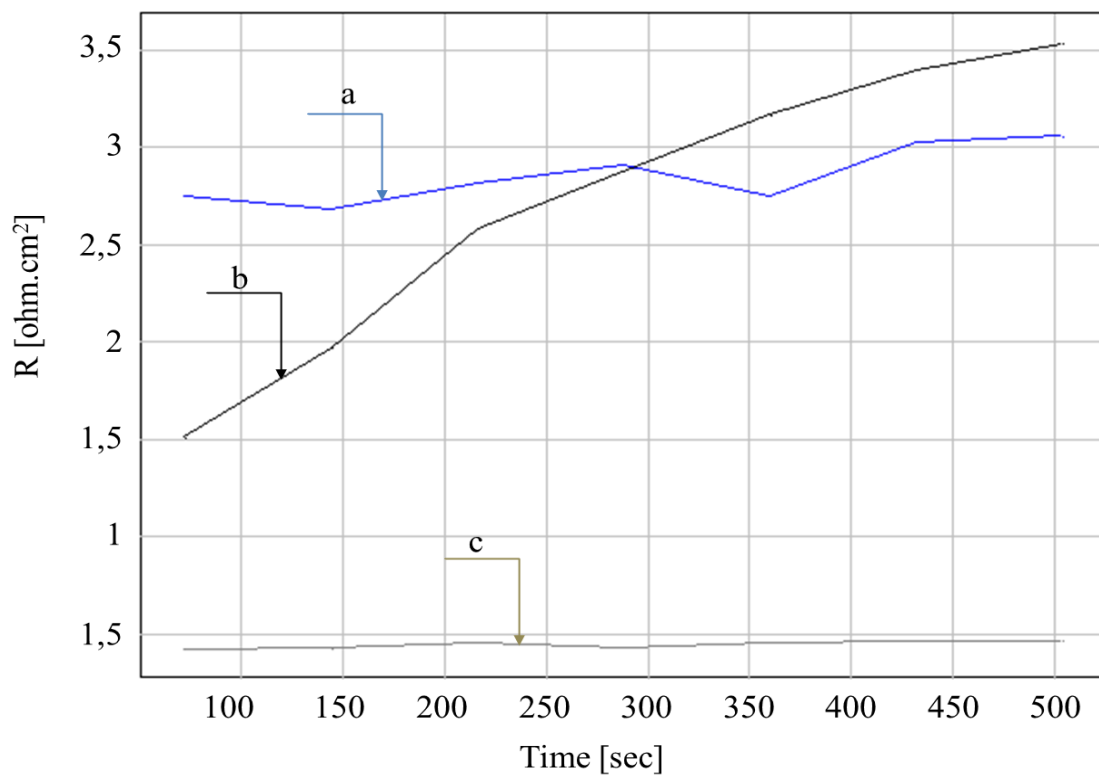


Figure 39. Courbes de résistance corrosion générale enregistré pour les électrodes : (a) d'acier 316L, (b) acier 316L/ Argile, (c) acier 316L/Zinc, en milieu HClO₄ (0,1 M)

L'examen de la possibilité de la corrosion par piqûre des trois électrodes étudiées dans le milieu électrolytique est représenté sur la figure 40. Le classement de la susceptibilité à la corrosion par piqûre est le suivant :

$$\text{Acier 316L/argile/Zn} \geq \text{acier 316L} \geq \text{acier 316L/argile}$$

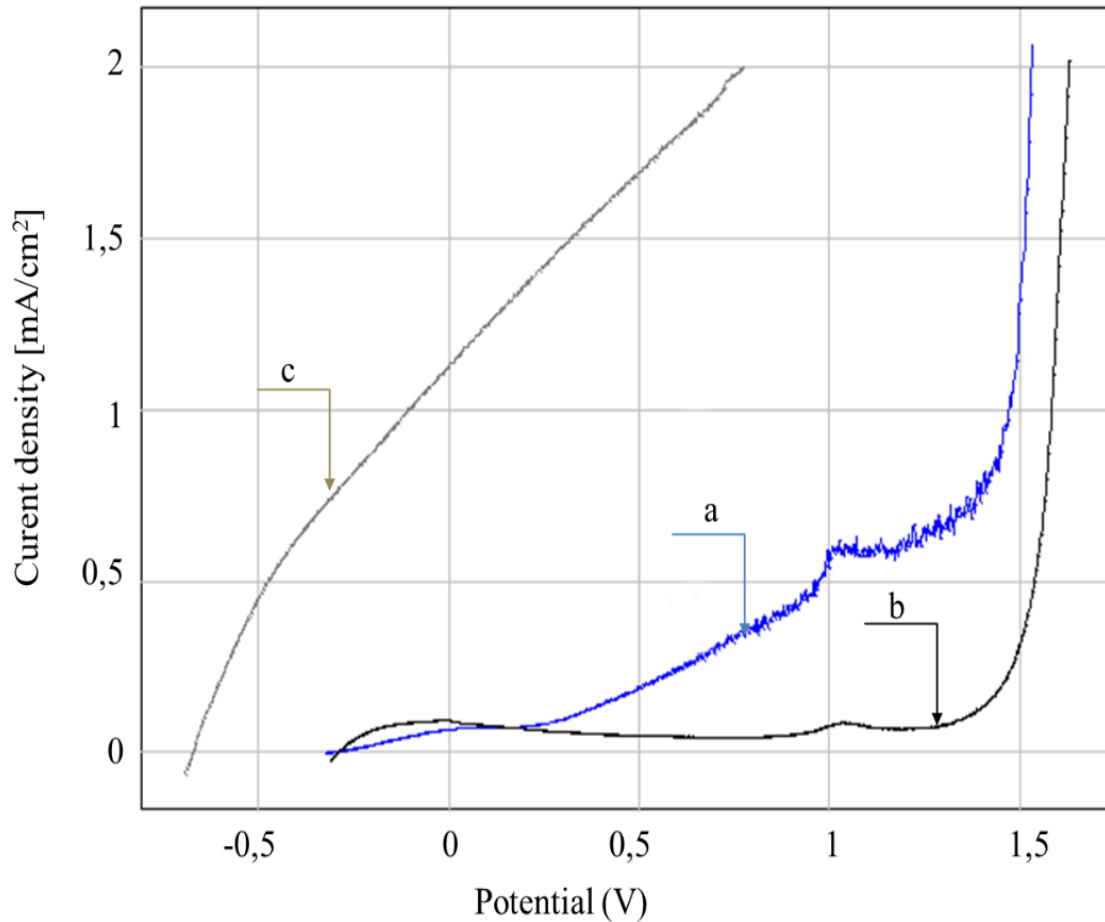


Figure 40. Courbe de corrosion par pique enregistré pour les électrodes : (a) d'acier 316L, (b) acier 316L/ Argile, (c) acier 316L/Zinc, en milieu HClO₄ (0,1 M)

La figure 41 illustre Les images prises avec le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile et acier 316L/argile/zinc et par microscopie à force atomique (AFM) pour l'électrode de l'acier316L étudiées. Le cliché correspondant à la plaque d'acier

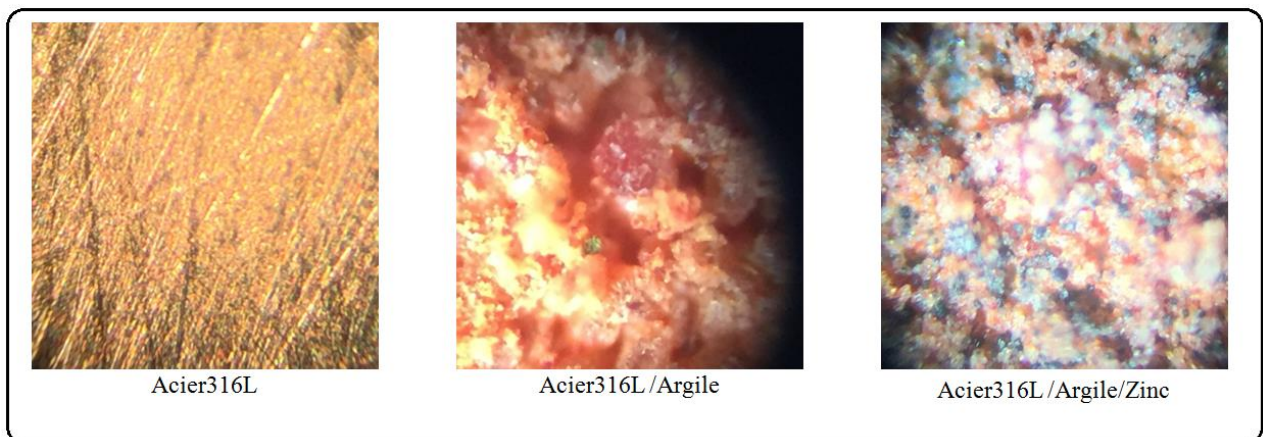


Figure 41. Les images prises avec le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile et acier 316L/argile/zinc et par microscopie à force atomique (AFM) pour acier 316L.

montre quelques défauts à la surface, l'ajout de l'argile entraîne la formation d'un film poreux et continu constitué par des amas d'argile entrecroisés qui génèrent une rugosité importante à la surface. Le dépôt électrochimique du zinc à la surface de l'électrode acier/argile, ne modifie par la structure initiale, le zinc est déposé sur les sites actifs de l'argile et occupe plus particulièrement les pores de cette dernière.

IV.4.2.Électrode d'acier inoxydable 316L/Argile modifiée par le cuivre.

Sur la figure 42, nous illustrons les voltammogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique 0.1M HClO₄, à une vitesse de balayage de 100 mV/S, pour les 3 électrodes étudiées. Notons que les substrats d'argile et cuivre sont déposés sur la plaque d'acier, 10cm X 1 cm, par électrodéposition à potentiel fixe. Nous constatons que les allures des trois voltammogrammes sont différentes, ce qui permet de conclure que la surface d'acier est effectivement modifiée, respectivement, par l'argile et par l'argile – cuivre. L'électrodéposition du cuivre à la surface de l'électrode acier 316L/argile permet de retrouver les caractéristiques du cuivre (courbe c).

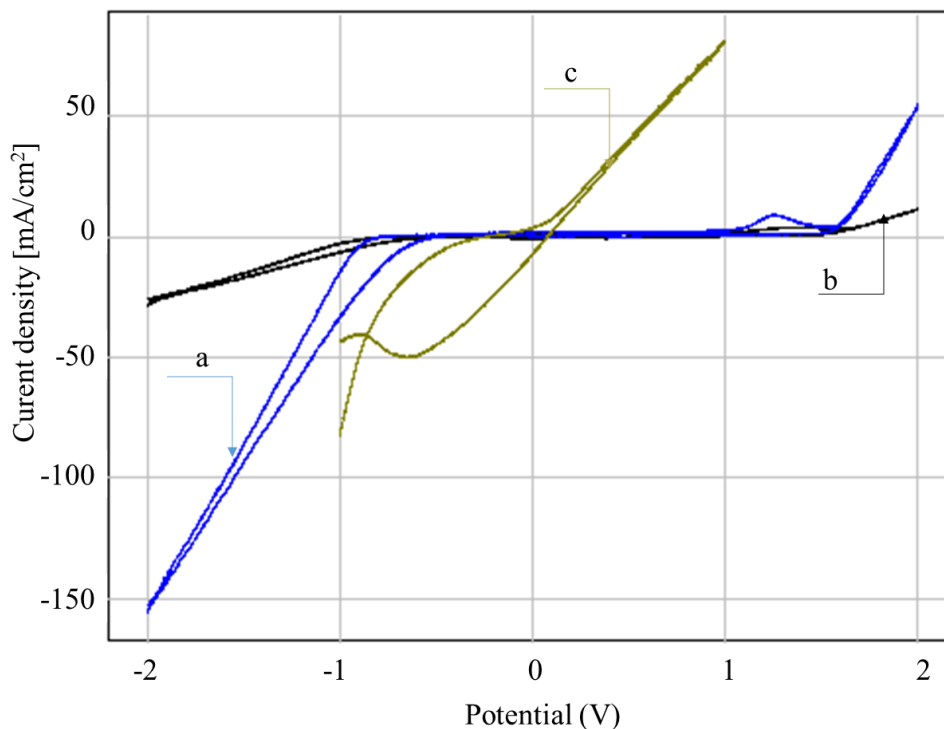


Figure 42. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes : a-acier 316L, b- acier 316L/argile et c- acier316L/argile/cuivre.

L'étude de la résistance des électrodes préparées en milieu électrolytique, a été investie par les méthodes électrochimiques, notamment, les droites de Taffel, spectroscopie d'impédance, corrosion par piqûre.

La figure 43 montre les droites de Taffel tracées pour les électrodes, acier 316 L, acier 316 L/argile (acier modifié par l'argile) et acier 316 L/argile/Cu (acier modifié par l'argile et le cuivre). Les paramètres électrochimiques déduits de ces droites sont regroupés dans le tableau10

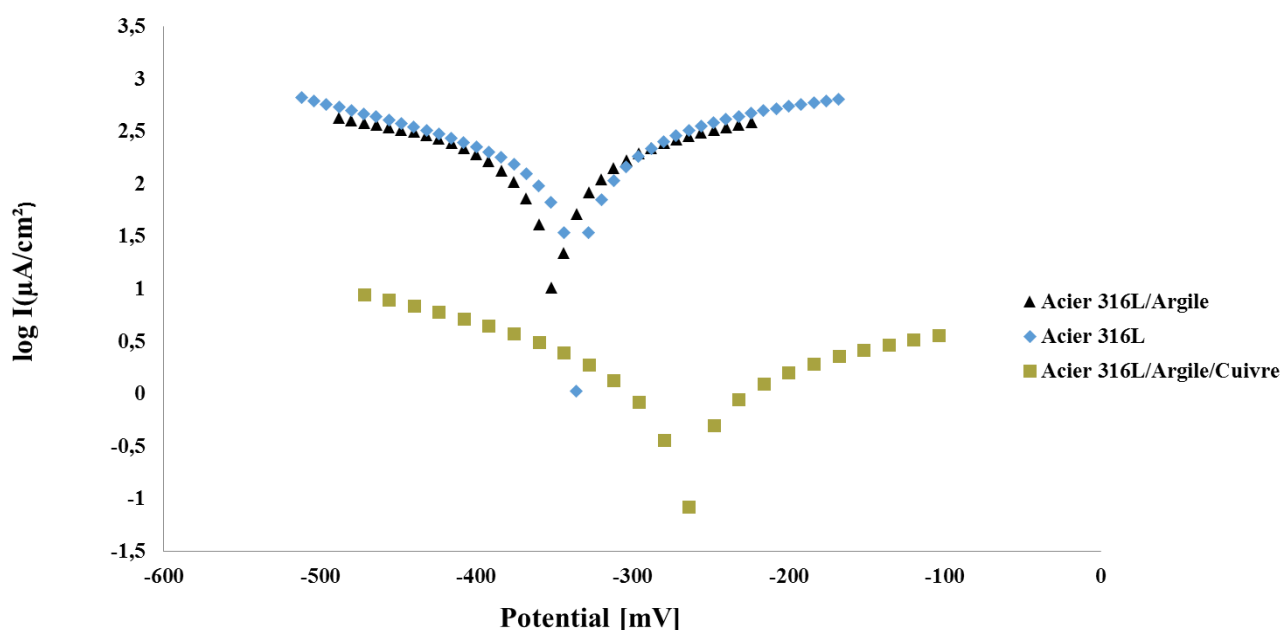


Figure 43. Courbes de polarisations enregistrées pour les électrodes d'acier316l, acier316L/argile et acier316L/argile/cuivre

Tableau 10. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Taffel

Echantillon	$E(i=0)$ mV	R_p ohm.cm ²	I Corr $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Ba mV	β_c mV
acier316 L	-329,9	265,86	121,5	161,8725	-234,8
acier316L/ Arg	-324,6	230,80	251,1794	280,2	-325
acier316L/ Arg/cuivre	-263	37.92	1529	358.5	-272.8

La vitesse de corrosion varie dans le sens suivant : Acier 316 L/argile/Cu \geq acier 316 L/argile \geq acier 316 L

Alors que les résistances de polarisation (R_p) varient dans le sens inverse, il faut noter que plus R_p est importante plus l'électrode échange difficilement des électrons avec le milieu électrolytique. Selon ces valeurs nous pouvons avancer que l'électrode d'acier modifiée successivement par l'argile et le cuivre résiste moins que les électrodes, acier/argile et acier. A partir des valeurs des pentes anodique (β_a) et cathodique (β_c), nous constatons que le mécanisme de la corrosion a changé avec l'électrode acier/argile/Cu. Ces résultats sont confirmés par les diagrammes d'impédances figure 44, ces diagrammes ont la forme de demi-boucles, dont le diamètre correspond à la résistance de la surface de l'électrode dans le milieu électrolytique. Nous constatons que les boucles ont du mal à se fermer dans le cas des électrodes, acier 316 l et acier 316 L/argile, alors qu'elle se ferme facilement avec l'électrode acier 316 L/argile/Cu, ce qui montre que cette dernière résiste moins à la corrosion dans le milieu électrolytique.

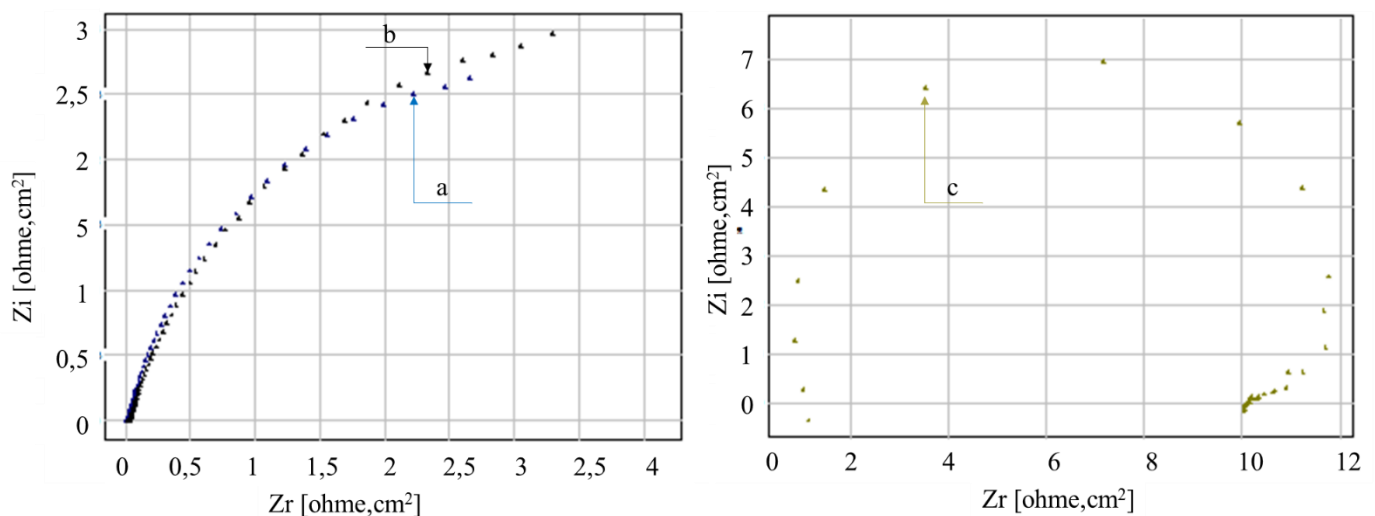


Figure 44. Spectroscopie d'impédance électrochimique enregistré pour les électrodes : (a) acier 316L, (b) acier 316L/Argile, (c) acier 316L/argile/cuivre,

Les images microscopiques (figure 20) prises pour les 3 électrodes étudiées sont illustrées par la figure 45, nous constatons que l'argile, déposée par voie électrochimique à la surface de l'acier, forme un film continu et présente des porosités et des connections très importantes, le cuivre déposé par la suite prend le même relief que l'argile.

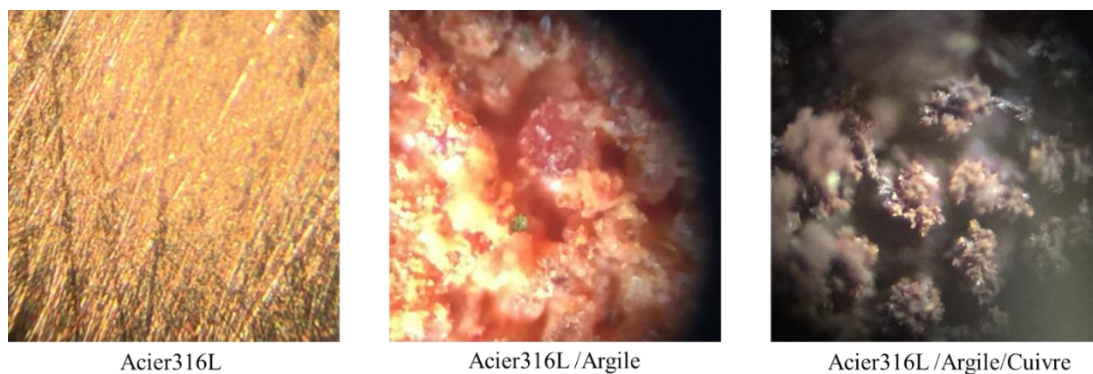


Figure 45. Les images prises avec le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile et acier 316L/argile/Cuivre

IV.5. électrode d'acier inoxydable 316L/NP modifiée par Zinc et le Cuivre.

IV.5.1. électrode d'acier inoxydable 316L/NP modifiée par Zinc

Sur la figure 46, nous présentons les voltammogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique HClO_4 0.1M, pour les trois électrodes étudiées, acier inoxydable 316L/NP et acier inoxydable 316L/NP/Zinc. Le changement de l'allure des voltammogrammes est un signe de modification de la surface de l'acier, nous pouvons constater que le dépôt électrochimique du phosphate naturel (NP) à la surface de l'électrode acier 316L, n'a pas beaucoup d'influence sur le voltammogramme de l'acier, en raison de la difficulté de déposer le NP, au contraire le dépôt du zinc sur le substrat acier/NP provoque une élévation considérable des densités de courant électrique.

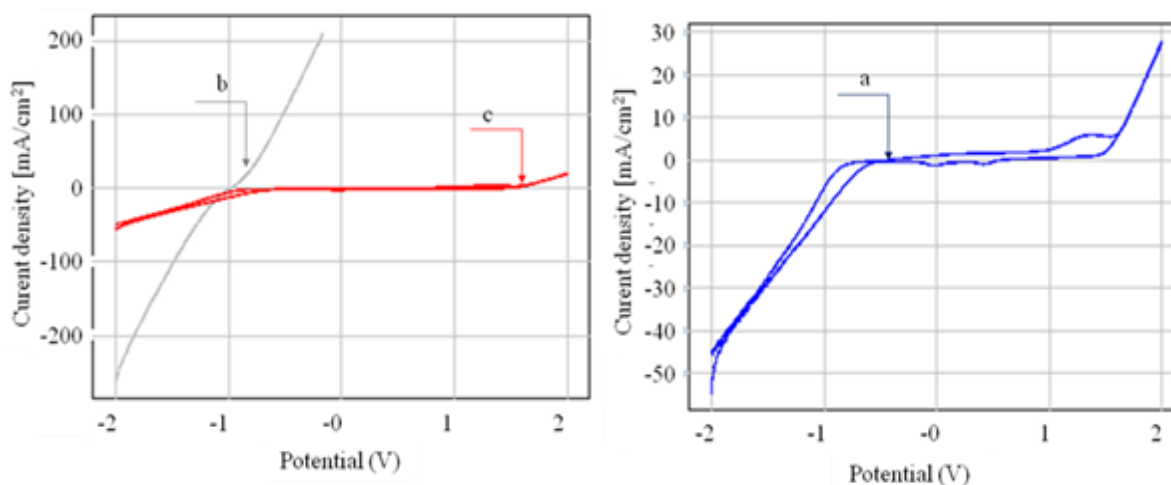


Figure 46. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes en milieu HClO_4 (0,1M) : (a) acier 316L, (b) acier 316L/NP/Zinc, (c) acier 316L/NP

Ces résultats sont confirmés par la figure 47, qui illustre les droites de Tafel enregistrées, successivement pour les trois électrodes étudiées. Le dépôt du NP à la surface de l'acier fait déplacer légèrement le potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs, en raison de la faible liaison entre le NP et l'acier, par contre le dépôt du zinc sur l'électrode acier 316L/NP entraîne un déplacement significatif du potentiel de corrosion vers une valeur de potentiel moins noble.

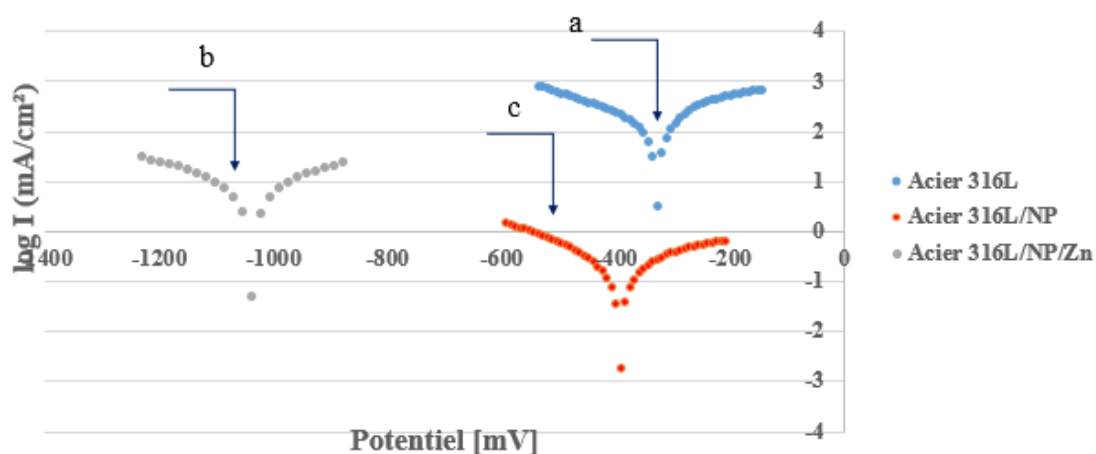


Figure 47. courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes : (a) acier316L, (b) acier316L/NP/Zinc et (c) acier316L/NP en milieu acide HClO₄.

Les paramètres électrochimiques, densité de courant de corrosion, potentiel de corrosion, pentes anodique et cathodique, sont rassemblés dans le tableau 11. La vitesse de corrosion est multipliée par deux en présence du NP, et par 4 avec le zinc. Selon les valeurs des pentes anodique et cathodique, nous pouvons avancer que le mécanisme de corrosion a changé en modifiant la surface de l'acier par le NP, et retrouve sa situation initiale par le dépôt électrochimique du zinc à la surface du substrat acier/NP.

Tableau 11. Paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel

Echantillon	E(i=0) mV	R _p ohm.cm ²	I Corr μA/cm ²	β _a mV	B _c mV
Acier 316 L	-329,9	265,86	121,5	161,8725	-234,8
Acier 316L /NP	-392.2	210.13	224.5	283.4	-246.1
Acier 316L/ NP/Zn	-1039.9	6.2	8623	301.5	-330.4

L'évolution de la résistance de la surface, des électrodes étudiées, en fonction du temps est représentée par la figure 48. Nous constatons que le dépôt du NP à la surface de l'acier, a un effet négatif sur la résistance de la surface, les premières secondes d'immersion de l'électrode acier/NP dans la solution électrolytique, sont caractérisées par la dissolution des gros cristaux de phosphate superficiels, par la suite la résistance s'améliore en fonction du temps. Au contraire la modification du substrat acier/NP par le zinc entraîne une chute considérable de la résistance de la surface, le zinc est connu par sa susceptibilité à se corroder, en particulier en milieu acide.

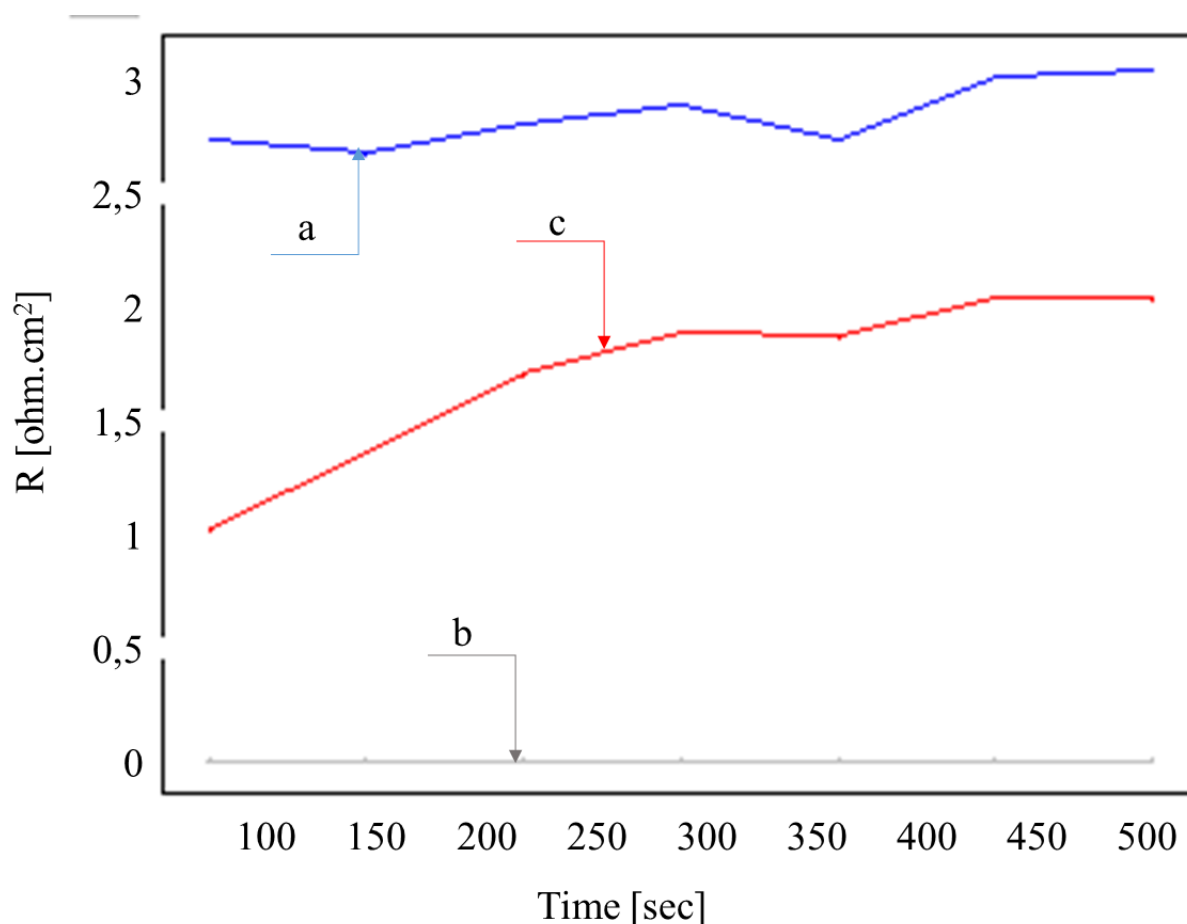
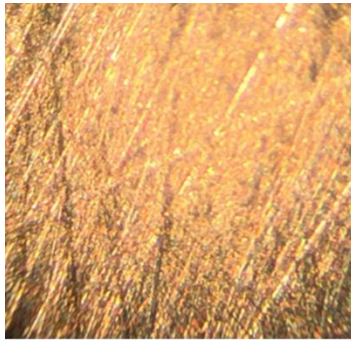


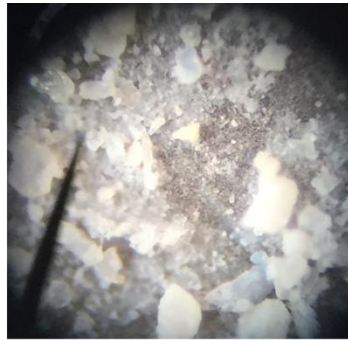
Figure 48. Courbes de résistance à la corrosion générale en fonction de temps enregistré pour les trois électrodes : (a) acier316L, (b) acier316L/NP/Zinc, (c) acier316L/NP, en milieu acide (HClO_4).

Les résultats électrochimiques sont confirmés par l'étude morphologique, des électrodes étudiées, nous constatons sur la figure 49, que le film de phosphate est constitué par des cristaux dispersés le long de la surface de l'acier, la présence des zones d'acier nues entraîne le

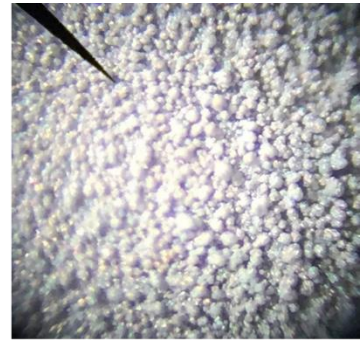
déclenchement d'un phénomène de corrosion. A l'inverse de la couche de NP le film formé par le zinc est continu le long de la surface.



Acier316L



Acier316L /NP



Acier316L /NP/Zinc

Figure 49. Les images prises par le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/NP et acier 316L/NP/zinc et par microscope à force atomique (AFM) pour l'électrode acier 316L.

Références

- [1] Natural phosphate (NP) comes Khouribga Region (Morocco). It is readily available (raw or treated) from CERPHOS, Casablanca.
- [2] M. Slansky, Géologie des phosphates, Mémoire du BRGM (1980) p.114.
- [3] B. C. H. Steele; A. Heinzl. *Nature* 414 (2001) 345-352.
- [4] C. Sealy. *Mater. Today* 11 (2008) 65-68.
- [5] N. P. Brandon; S. Skinner; B. C. H. Steele. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 183-213.
- [6] R. Stevens, H. Platinum—plated tungsten electrode for electroplating, electrometallurgy and lighting, U.S. Pat. 1 077 827, 1 077 894 and 1 077 920, 1913.
- [7] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtaini, *J.Hazardous. Mat.* 163(2009)323 328.
- [8] C.G. Murry, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164(1984)205.
- [9] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988)4905.
- [10] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtani, *Appl.Surf. Sci.*, 253(2007)5925-5930.
- [11] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse and A. Chtaini, *J. Hazardous Mat.*, 145 (2007)1-7.
- [12] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, R. Najih and A. Chtaini, *Appl. ClaySci*, 43(2009)130134.
- [13] S.R.Snyder, H.S.White, *J.Phys.Chem.*, 99(1995)5626.
- [14] W.Oungpipat, P.Southwell-Keel, P.W. Alexander, *Analyst*, 120(1995)1559.
- [15] B.Keita, L.Nadjo, *J. Electroanal, Chem.*, 269(1989)47.

Chapitre IV : Anodes pour piles à combustible à base du Méthanol

I. Introduction

Les piles à combustible sont des dispositifs de conversion de l'énergie très efficace et respectent l'environnement le courant électrique est généré dans la pile à combustible par l'oxydation électrochimique directe de l'hydrogène (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEM), ou bien du méthanol (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell). Les processus électrochimiques de production d'énergie sont essentiellement exempts de pollution. L'eau formée durant le fonctionnement du dispositif est bénéfique dans la navigation spatiale et marine (sous-marin). Les champs d'applications des piles à combustible sont divers allant des applications stationnaires (maisons individuelles ou des systèmes de quartier) aux mobiles (transport comme les voitures, les autobus, etc.), aux téléphones mobiles et ordinateurs portables [1, 2].

La pile à combustible à méthanol direct (DMFC) est considérée comme une source d'alimentation de potentiel pour l'application stationnaire et le transport en raison des caractéristiques telles que la construction simple, l'opération facile, le combustible liquide et la grande efficacité [3,4]. Cependant, des obstacles empêchent encore leurs applications commerciales [5, 6], par exemple la faible activité de catalyse de la réaction d'électro-oxydation du méthanol, le passage du méthanol de l'anode vers la cathode, la gestion du gaz de dioxyde de carbone et la gestion de l'eau [7].

L'hydrogène est actuellement le seul combustible pratique utilisé pour la présente génération des piles à combustible, en raison de sa grande réactivité électrochimique comparée avec celles des combustibles les plus usuels, tels que les hydrocarbures, les alcools, ou le charbon. On outre, les mécanismes de ses réactions sont maintenant assez bien compris [8, 9] et qui sont caractérisés par la relative simplicité de ses étapes de réaction qui n'engendrent pas des produits secondaires.

L'hydrogène pur est compétitif en tant que combustible, grâce à sa forte densité d'énergie théorique, son produit de combustion inoffensif (l'eau) et sa disponibilité illimitée comme source d'énergie servant à décomposer de l'eau. L'un des inconvénients de l'hydrogène pur, c'est qu'il s'agit d'un gaz à faible densité dans les conditions normales, de telle sorte que son stockage est difficile donc il nécessite un surpoids considérable par rapport aux autres combustibles liquides.

Le méthanol a été utilisé en tant que combustible au cours d'un certain nombre d'années, car il peut être transformé en un gaz combustible riche en hydrogène de façon équitable, simple et efficace, par la vapeur ou reformage thermique automatique. Le méthanol est un combustible liquide facile à transporter et à stocker par rapport au gaz d'hydrogène. Le combustible (méthanol) a une densité d'énergie massique supérieure (6000 Wh/kg) en comparaison avec la meilleure batterie rechargeable, lithium-polymère et polymère lithium-ion (600 Wh / kg). Cela signifie des temps de conservation considérables adaptés pour les utilisations dans les téléphones portables dans les ordinateurs portables et plus de puissance disponible sur ces dispositifs pour satisfaire la demande des consommateurs. Un autre avantage important des piles à combustible à méthanol direct par rapport à la batterie rechargeable, qui réside dans leur capacité de réapprovisionnement en combustible instantané [10-11]. Les piles à combustible à base du méthanol alcalines présentent de nombreux avantages. Elles génèrent une efficacité très importante, et présentent un large domaine de choix de matériaux d'électrodes, et une meilleure efficacité de cathode d'oxygène, en plus les réactions d'oxydation des combustibles organiques ne présentent aucune sensibilité, vis-à-vis, de la structure de la surface d'électrode [12, 13].

Par ailleurs, l'utilisation des piles à combustible à méthanol est limitée par la faible performance de l'anode et par les effets d'empoisonnement de la cathode dus au croisement du méthanol [14,15]. L'électro-oxydation du méthanol nécessite un matériau d'électrode, qui possède un pouvoir catalytique important, et surtout qui ne s'empoisonne pas facilement. L'utilisation du platine seul est limitée par l'adsorption de plusieurs produits intermédiaires partiellement oxydés [16, 17], qui provoquent la désactivation de la surface du Pt. Pour cette raison, plusieurs études se sont orientées vers la modification du Pt, pour présenter des anodes efficaces à l'électro-oxydation du méthanol, tels que, le Pt-Ru [18], Pt-Pb [19], Pt-Ni et Pt-Ru-Ni [20]. L'utilisation du nickel en tant que catalyseur de la réaction d'oxydation des alcools a été largement étudiée [21, 22], en raison de ses propriétés d'oxydation de la surface qui semble favoriser la réaction anodique.

L'objectif de ce travail est d'établir l'électro-oxydation du méthanol en utilisant les électrodes d'acier inoxydable 316L modifiées respectivement par le phosphate naturel, l'argile et Zinc et /ou cuivre et nickel en milieu acide.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des électrodes

Le support métallique d'acier inoxydable 316L, plaque de dimension $10 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$. La composition chimique de l'acier inoxydable 316L est $C \leq 0.02\%$, Mo : 3.5-4.5%, Cr : 24-26%, Ni : 6-8%, N $\geq 0.25\%$. Les bandes ont été ébavurées, polies avec un papier (SiC) en niveaux successivement de grade 400 jusqu'à 1200 et ensuite nettoyée par de l'eau distillée et séchées. Le courant continu (DC) appliqué par un galvanostat est maintenu constant au cours de la manipulation. L'anode est une plaque de platine de 1cm^2 de surface, l'électrode d'acier inoxydable a été utilisée comme cathode. Les deux électrodes ont été immergées dans une cellule contenant un gel de phosphate naturel (NP) ou d'argile dissout dans l'eau ajustée à pH ~ 8 (préalablement déterminé) et soumises à une oxydation anodique en appliquant un courant de 600mA pendant 6 heures. De la même façon les catalyseurs Zinc, Cuivre et nickel ont été déposés sur les plaques d'acier316L/Argile, d'acier316L/NP. Avant chaque expérience la surface de l'électrode a été activée par voltammétrie cyclique à la vitesse de balayage 500mV/s. Les électrodes ainsi préparées ont été caractérisées par les méthodes électrochimiques, telles que, la voltammétrie cyclique, les courbes de polarisations et les mesures d'impédance.

II.2. Réactifs :

Le phosphate naturel (NP) utilisé dans ce travail provient de la région de Khouribga (Maroc) [27]. Avant usage, ce matériau a été traité, calciné à (900°C) , lavé et re-calciné [28]. Les mesures ont été effectuées au milieu H_2SO_4 0.1M à température ambiante ($20 \pm 0,2^\circ \text{C}$). L'argile Camerounaise utilisée à la composition chimique : O (22%), Mg (5.4%), Al (22.4%), K (2.7%), Ca (1%), Ti (1.8%), Fe (17.1%), Si (27.8%) et plusieurs métaux d'ordre de ppm.

II.3. Appareillages

Les techniques utilisées : Voltammétrie cyclique ; chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance (EIS), courbes de polarisation et voltamétrie à onde carrée ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat voltalab (model PGSTAT 100, Eco Chemie B.V., Utrecht, The Netherlands) contrôlé par un logiciel voltalab Master 4. Un système conventionnel de trois électrodes a été utilisé, les électrodes préparées sont utilisées comme électrode de travail. La contre électrode est une plaque de platine ($1\text{cm} \times \text{cm}$) et l'électrode Ag-AgCl comme électrode de référence.

III. Caractérisation des électrodes préparées

Les électrodes préparées ont été caractérisées par microscope à force atomique (figure 50) et le microscope optique (figure 51). Les particules d'argile (figure 50-b) apparaissent coagulées sur l'acier inoxydable 316L et leur densité est importante. Il a été remarqué que les couches minces d'argile déposées présentent une microstructure poreuse avec des micropores relativement bien séparés, et distribuées de manière homogène et bien adhérents sur le substrat

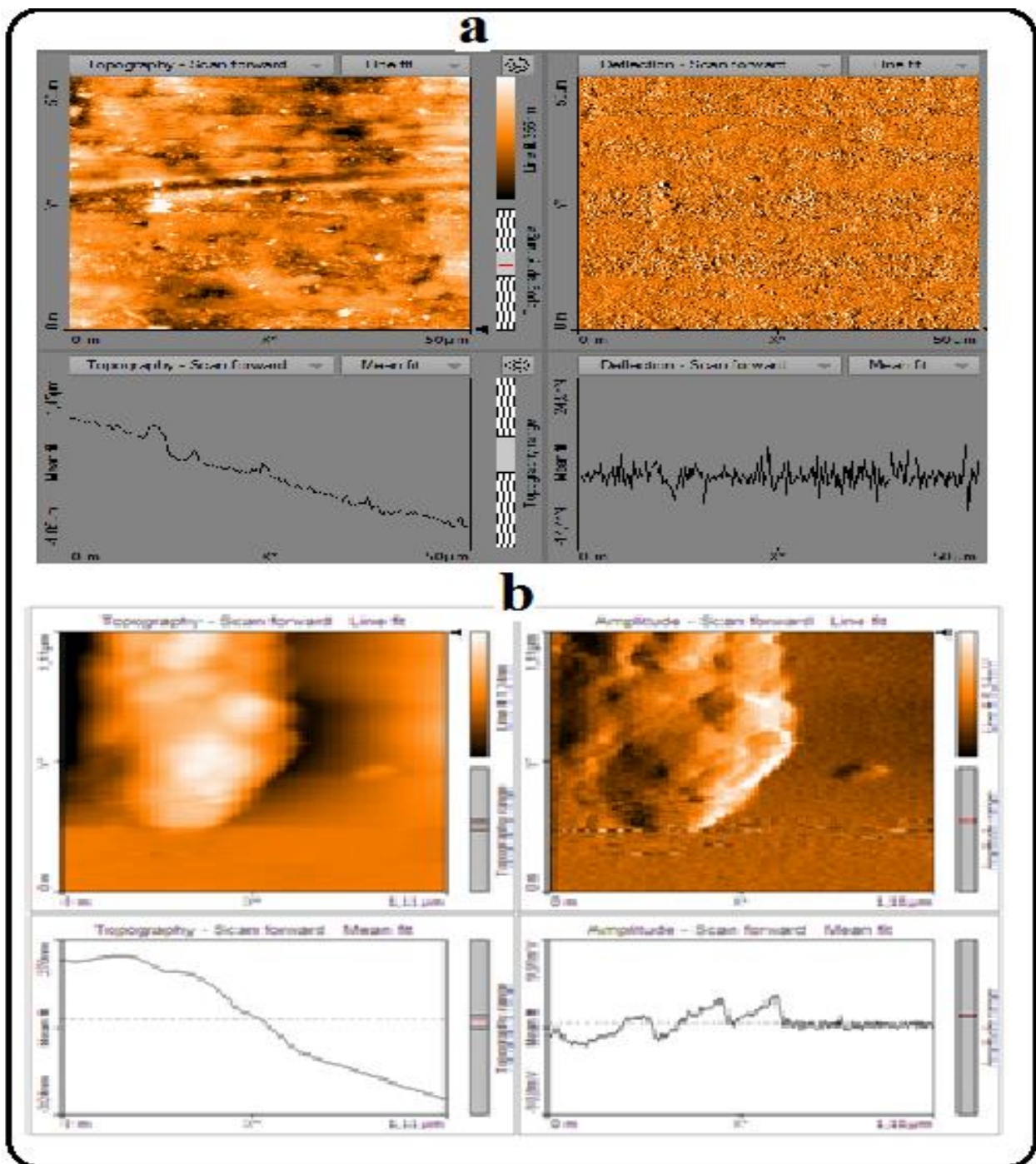


Figure 50. Les images (AFM) topographiques de, a-acier inoxydable 316L, b- acier inoxydable-argile

Le cuivre est déposé par voie électrochimique sur la surface de l'électrode acier inoxydable 316L/argile. Une couche continue et poreuse a été formée. Le dépôt de couches minces de cuivre s'est formé sur le substrat à une topographie très rugueuse et couvre la surface entière active de l'électrode, des grappes de nickel sont déposées sur la surface active de l'électrode d'acier inoxydable 316L/argile.

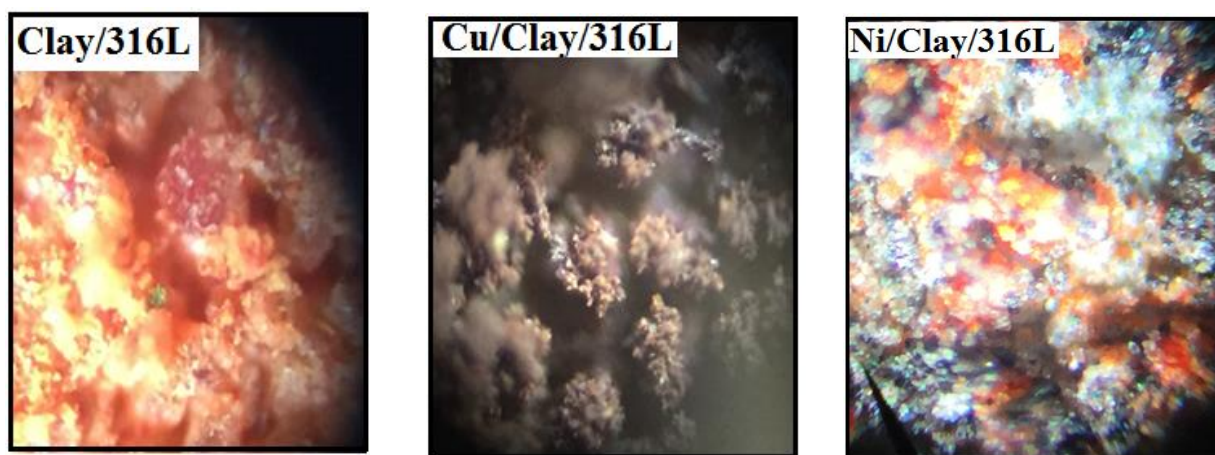


Figure 51. Les images prises par le microscope optique en réflexion des électrodes acier 316L/argile, acier 316L/argile /cuivre et acier 316L/argile /nickel.

IV. Oxydation du méthanol

La figure 52 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement pour l'électrode d'acier inoxydable 316L/argile /cuivre, en solution électrolyte H_2SO_4 avec ou sans méthanol. Les voltammogrammes cycliques ont été réalisés pour analyser l'activité des catalyseurs synthétisés en vue d'une électro-oxydation du méthanol en milieu acide. Comme on peut le constater, la présence du cuivre sur la surface de l'électrode acier inox 316L/argile, génère des densités de courant élevées en présence de la petite quantité de méthanol en solution (figure 53 (b)). Ce phénomène est confirmé par la voltamétrie à onde carrée. (SWV) (figure 53). La voltamétrie à onde carrée présente l'avantage d'augmenter la sensibilité de l'électrode étudiée par annulation de la densité du terme capacitif de la valeur globale de la densité du courant. Le SWV fait état de trois pics : -0.4V, 0.3V et 1.4V. La présence du méthanol en solution électrolytique (figure 53 (b)) montre l'augmentation de la densité du courant des deux pics 0.3V et 1.4V.

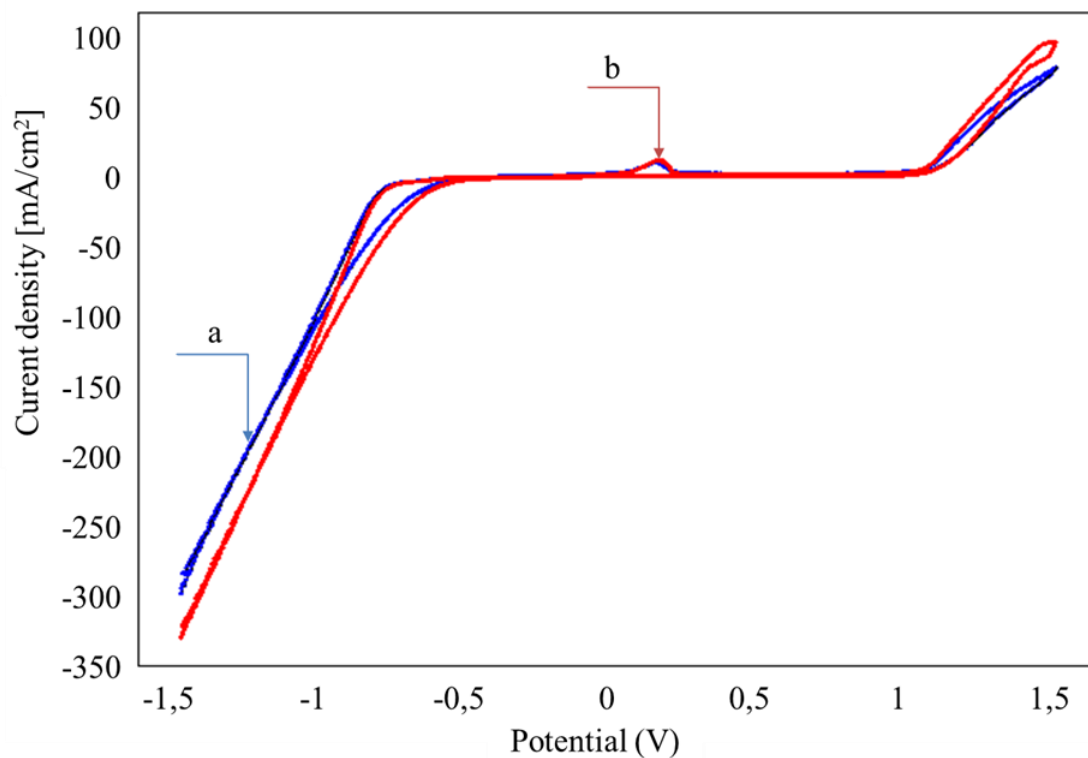


Figure 52. Voltammogramme cyclique pour l'électrode acier316L/argile/Cuivre à vitesse de balayage 100mV/s en milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant 0.1M méthanol (b) et en absence du méthanol (a).

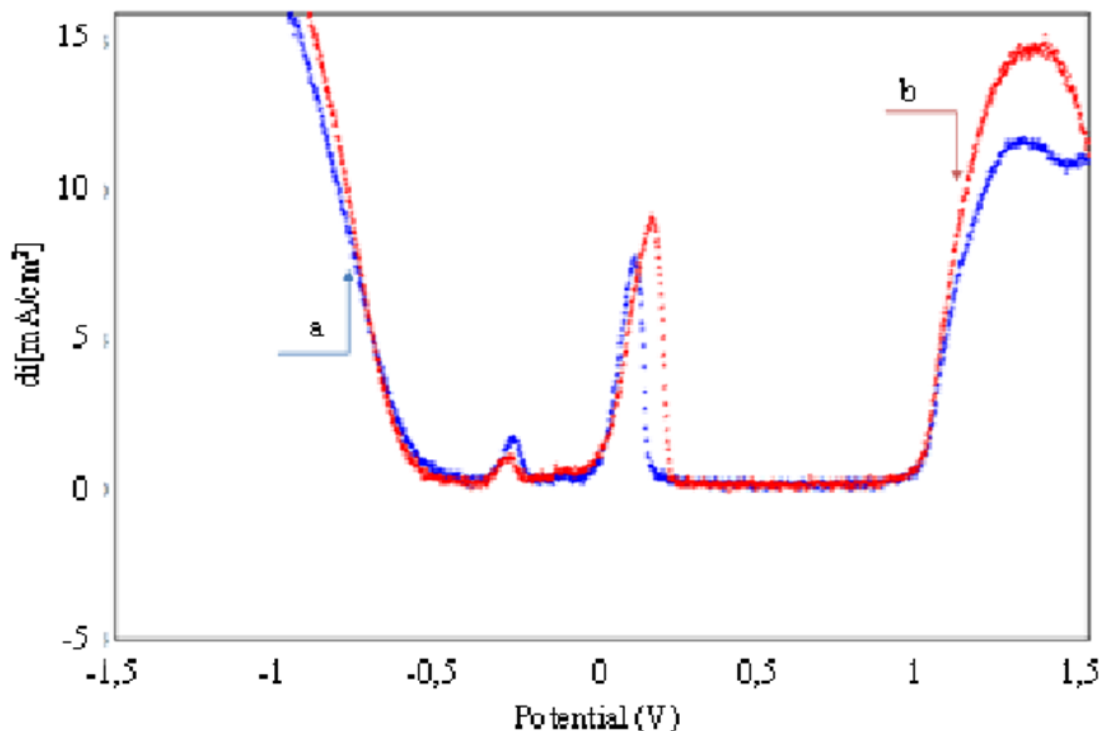


Figure 53. Voltammogramme à onde carrée pour l'électrode acier316L /argile/Cuivre à vitesse de balayage 100mV/s en milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant 0.1M méthanol (b) et en absence du méthanol (a).

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

En présence du méthanol en solution électrolytique, le premier pic qui apparaît sur le voltammogramme SWV à $-0.3V$, correspond à la réduction du cuivre, tandis que les pics qui apparaissent successivement à $0.1V$ et $1.4V$ correspondent à l'oxydation du cuivre.

L'oxydation du méthanol est favorisée par la formation des oxydes sur la surface du cuivre.

Les droites de Tafel enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /Cuivre sont représentées sur (la figure 54), nous constatons que la valeur du potentiel d'équilibre est décalé vers des valeurs plus faibles en présence du méthanol dans la solution, signifiant que la réaction nécessite moins d'énergie de telle sorte que la vitesse de la réaction est augmentée.

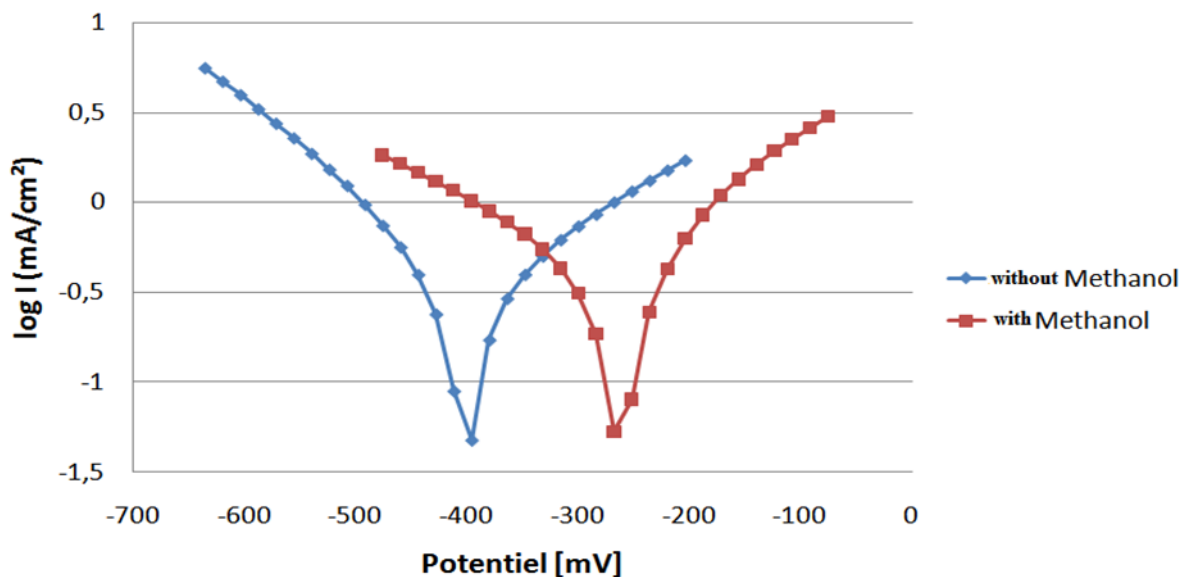


Figure 54. Les droites Tafel enregistrées pour l'électrode acier inox316L/argile/Cuivre, en milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant ou non du méthanol.

La figure 55 montre les voltammogrammes cycliques enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /nickel dans un milieu électrolytique acide H_2SO_4 0.1M contenant ou non du méthanol. Aucun pic n'est observé indiquant que le nickel ne présente pas d'activité d'oxydation au méthanol.

Par contre la voltamétrie à onde carrée figure 56 montre un pic d'oxydation bien définie à $1.5V$ en présence ou en absence du méthanol dans la solution.

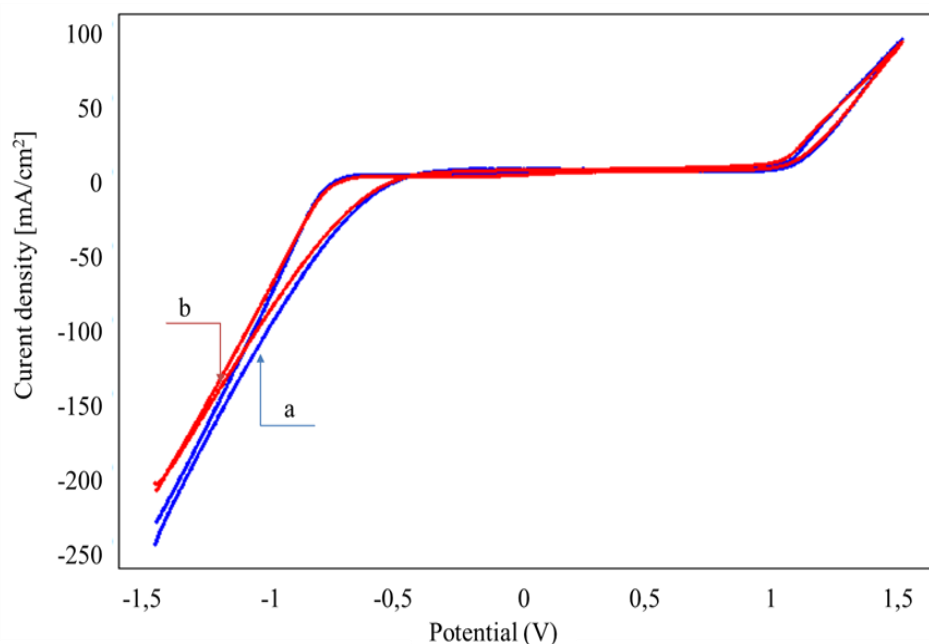


Figure 55. Les voltammogrammes cycliques enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /nickel dans un milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant ou non du méthanol.

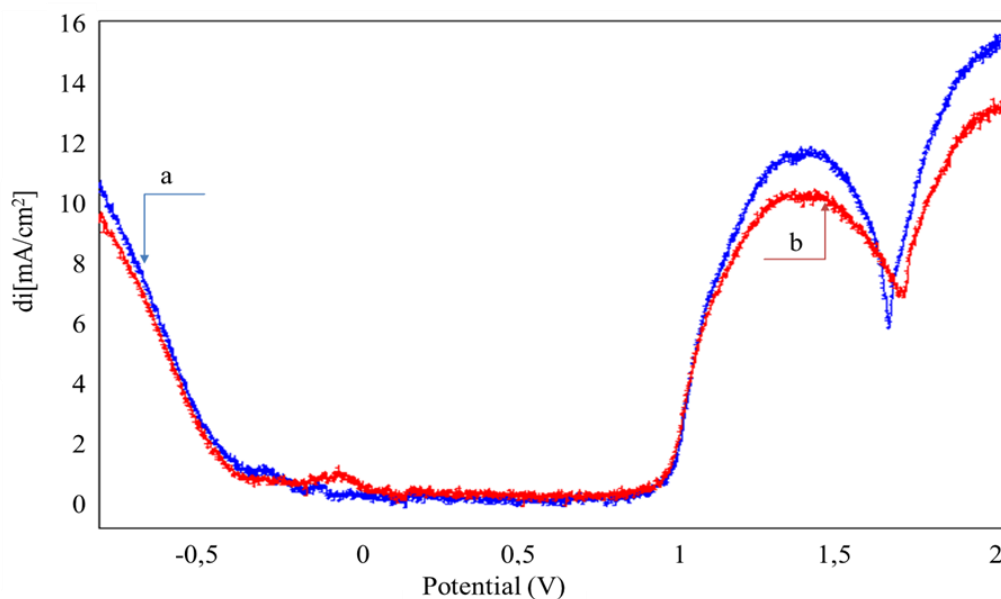


Figure 56 Les voltammogrammes à onde carrée enregistrées pour l'électrode acier inox 316L/argile /nickel dans un milieu H_2SO_4 0.1M contenant ou non du methnol

La densité du courant au pic diminue en présence du méthanol. Ce qui nous permet de conclure que le nickel présente une difficulté pour s'oxyder en milieu acide et que l'oxydation du méthanol est accélérée par la formation d'oxydes sur la surface, d'où la faible activité observée dans le voltammogramme cyclique enregistré.

Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour l'électrode d'acier inox 316l/argile/nickel en milieu électrolytique H_2SO_4 0.1M avec ou sans éthanol (figure 57), montre que le diamètre de la demi boucle croit en présence du méthanol. En milieu acide H_2SO_4 0.1M+0.1m mol du méthanol, le méthanol inhibe l'oxydation de la surface du nickel à la surface de l'électrode.

Ces résultats sont confirmés par le tracé des droites de Taffel (figure 58).La présence du méthanol dans le milieu électrolytique acide H_2SO_4 0.1M déplace la valeur du potentiel de corrosion de l'électrode acier inox316L/argile/ nickel aux plus grandes valeurs et provoque la diminution de la vitesse de corrosion.

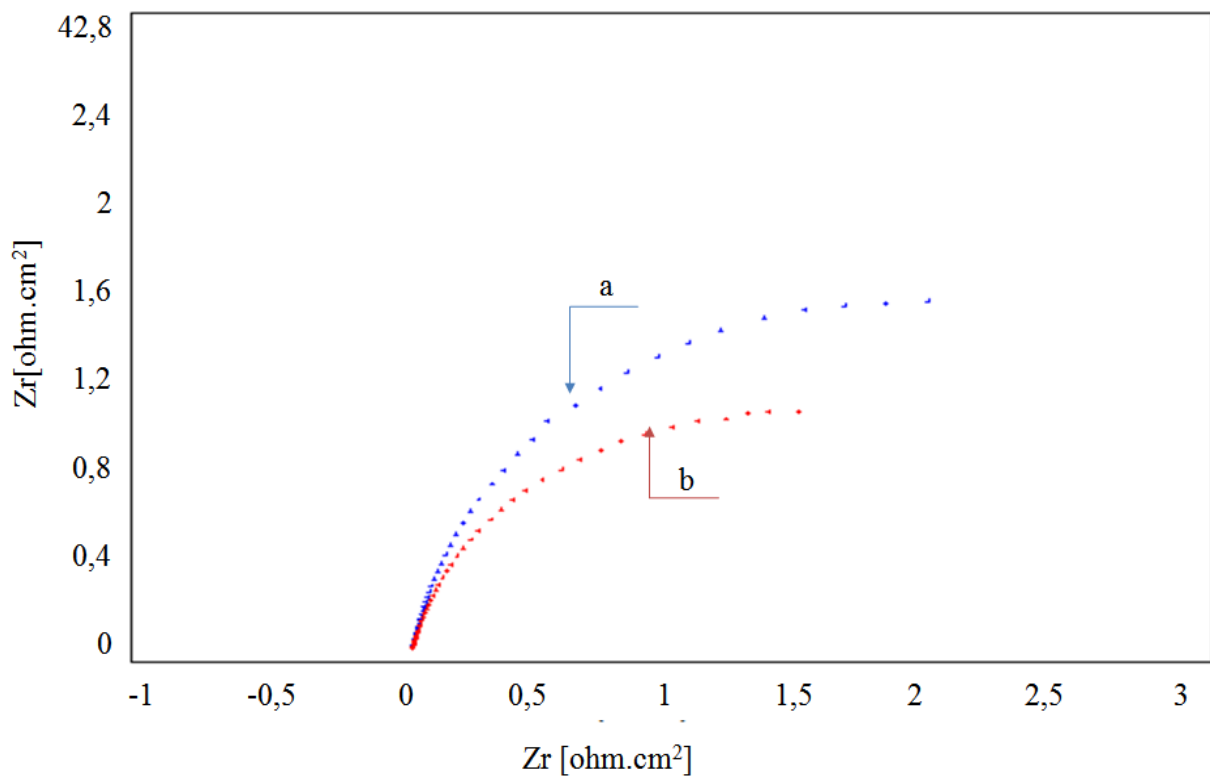


Figure57. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode d'acier inox 316l/argile/nickel b - en milieu acide H_2SO_4 0.1M et a- en milieu acide H_2SO_4 0.1M+0.1m mol méthanol.

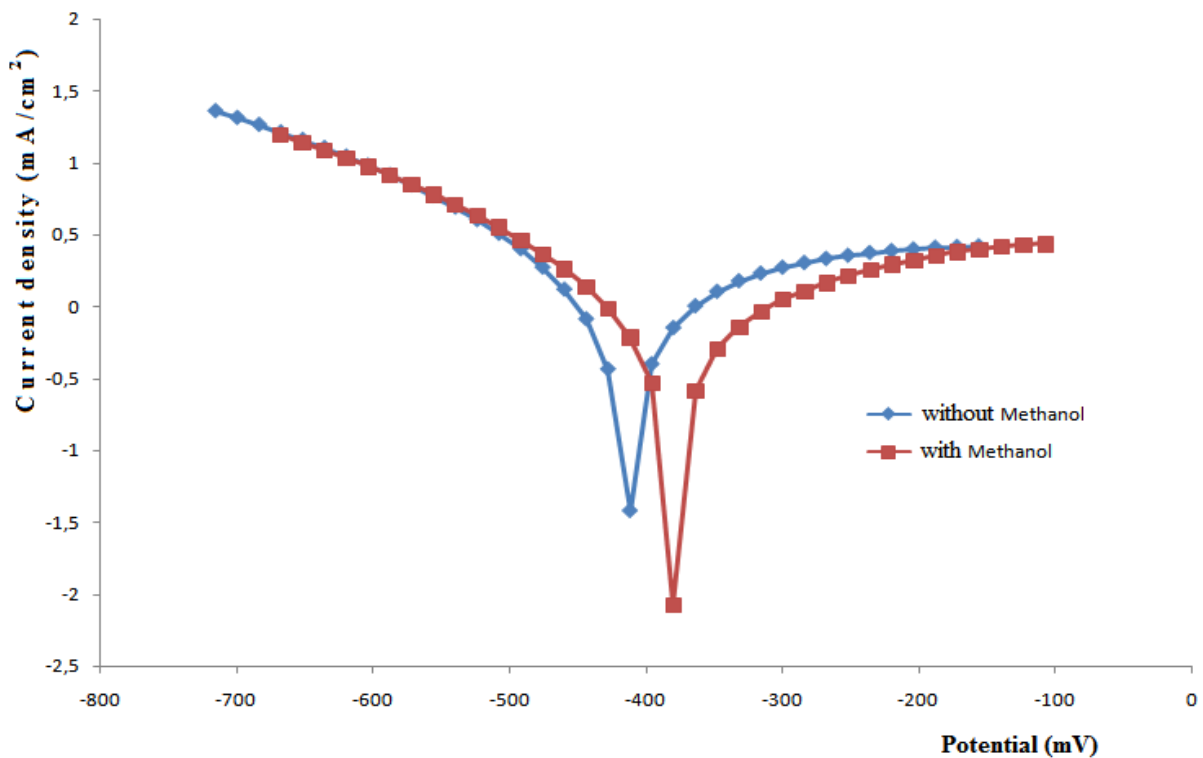


Figure 55. Les droites Tafel enregistrées pour l'électrode acier inox316L/argile/nickel, en milieu acide H_2SO_4 0.1M contenant ou non du méthanol.

V. Conclusion

Au terme de cette étude, nous avons élaboré 4 électrodes candidates pour jouer le rôle d'anodes dans la pile à combustible méthanol. Ces 4 électrodes sont :

Plaque d'acier inoxydable 316L modifiée par le phosphate naturel.

Plaque d'acier inoxydable 316L modifiée par le phosphate naturel dopée par différents matériaux : Zinc ; Cuivre ; Nickel.

Plaque d'acier inoxydable 316L modifiée par l'argile Camerounaise.

Plaque d'acier inoxydable 316L modifiée par l'argile Camerounaise dopé par différents matériaux : Zinc ; Cuivre ; Nickel.

Ces électrodes ont été préparées par voie électrochimique, selon un procédé déjà décrit, les conditions optimales de dépôt ont été déterminées au paravent. Ensuite ces électrodes ont été caractérisées dans un premier temps, par différentes méthodes physiques, en l'occurrence,

le MEB, AFM, microscope optique pour étudier leurs morphologies et par des méthodes électrochimiques, pour tester leurs comportements en milieu réactionnel.

Les électrodes modifiées par le NP résistent difficilement à la dissolution en milieu alcalin, mais le dépôt des catalyseurs métalliques à la surface du phosphate/argile améliore considérablement l'état de la surface.

L'oxydation du méthanol a été investie par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie. La modification d'électrodes, acier inoxydable 316L par le NP/argile améliore les densités de courant du méthanol, mais les performances restent insuffisantes pour des anodes de piles à combustible, ce qui nous a poussés à déposer le Nickel ; le Zinc, le Cuivre sur les supports NP/Inox316l et Argile/Inox316l. La présence du Ni, le Zinc ou le Cuivre sur la matrice du phosphate/argile a permis de générer des densités de courant très importantes et des puissances électriques acceptables. Le NP et l'argile favorise la dispersion des catalyseurs dans la matrice du phosphate/Argile, ce qui permet d'avoir une surface poreuse et rugueuse qui facilite l'adsorption de la molécule électro active et par la suite son oxydation. Aucun empoisonnement des électrodes n'a été constaté au cours de l'oxydation du combustible, les densités de courant augmentent avec la concentration du méthanol.

References

- [1] P.J. Neel, MVC Sastry Hall, 16 February 2008.
- [2] A.C. Sania, Carabineiro and David T. Thompso, U. Heiz, U. Landman (Eds), Springer verlag, Berlin Heidelberg, 2007, p. 463.
- [3] X. Ren, M.S. Wilson and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 143(1996)12-15
- [4] D. Kim, E.A. Cho, S.A. Hong, I.H. oh and H.Y. Ha, J. Power Sources, 130(2004)172-177.
- [5] A.S. Arico, V. Baglio, E. Modica, A.Di Blasi and V. Antonucci, Electrochem. Comm., 6(2004)164-169.
- [6] Z.G. Shao, W. Wang and I.M. Hsing, J. Membr. Sci., 201(2002)147-153.
- [7] A.J. Appleby and F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New york.
- [8] S. Dehbi, H. Massai, A. Chtaini, P. Electrochimica acta, 28(2010)241-252..
- [9] V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. Creti, V. Antonucci, A.S. Arico, int. J. Electrochem. Sci., 1(2006)71-79.
- [10] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, J. Power Sources, 127(2004)112.
- [11] X. Ren P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, J. Power Sources, 86(2000)407.
- [12] K. Shah, R.S. Besser, J. Power Sources, 123(2008)172-181.
- [13] M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M.W. Khalif, J. Power Sources 134(2004) 160-169.
- [14] A.K. Shukla, P.A. Christensen, A. Hamnett, M.P.Hogarth, J. Power Sources, 55 (1995)87.
- [15] E. Antolini, Matter. Chem. Phys. 78(2003)563.
- [16] E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzales, J. Appl. Electrochem, 36(2006)355.
- [17] A.A. AL Shafei, R. Hoyer, L.A. Kibler and D.M. Kolb, J. electrochem. Soc., 151 (2004)141.
- [18] N.S. Alvarez, L.R. Alden, E. Rus, H. Wang, F.J. Disalvo and H.D. Abruna, J. Electroanal. Chem., 626(2009)14.
- [19] A.O. Neto, R.W.R.V.Silva, M. Linardi and E.V.Spinace, Int. J. Electrochem. Sci., 4(2009)954.
- [20] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy and J.M. Leger, J. Electroanal. Chem., 127(1981)75.
- [21] K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kubn, S.A.Lee, Y.E.Sung, H.Y.Ha, S.A. Hong. H. Kim, A. Wieckowski, J. Phys. Chem., 106(2002)1869.
- [22] G. Vertes, G. Horanyi, F.Nagi, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 68(1971)145.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de préparer et de caractériser à l'échelle du laboratoire des nouveaux matériaux éventuellement utilisables pour la fabrication des électrodes pour piles à combustibles moins coûteuses et présentant une longévité suffisante pour être économiquement exploitable. Ces piles fonctionnent grâce à l'énergie générée par l'accouplement de deux réactions électrochimiques. La première est une réaction de réduction, qui a lieu à la cathode, dans les piles à combustibles, cette réaction n'a pas beaucoup d'intérêt car le comburant essentiel utilisé est l'oxygène de l'air, dont la réduction nécessite un métal noble, mais cette réaction a l'avantage d'être facile à réaliser en plus elle n'empoisonne pas la surface de l'électrode. La réaction à l'anode, qui correspond à l'oxydation du combustible, constitue l'armature la plus importante dans une pile à combustible, mais elle rencontre des difficultés. Le combustible le plus utilisé et le plus efficace étant l'hydrogène, ce dernier n'empoisonne pas la surface de l'électrode mais son stockage est difficile, ce qui limite l'exploitation large de ce type de pile.

Les combustibles les plus attractifs après l'hydrogène, sont le méthanol, l'éthanol et les hydrocarbures. Ces combustibles contiennent dans leurs structures du carbone, qui en s'adsorbant à la surface du catalyseur provoque son empoisonnement, et par la suite le blocage de l'anode. Parmi, ces combustibles, le méthanol et l'éthanol sont les plus avantageux mais leurs réactivités restent faibles comparées à l'hydrogène. En plus leurs oxydations sont inhibées par divers intermédiaires, tels les radicaux COH et CHO. Pour remédier à ce type d'inhibition, plusieurs catalyseurs ont été testés, mais leurs utilisations restent freiner par le coût très élevés des métaux nobles.

Dans ce travail nous avons essayé d'élaborer des matériaux d'électrodes à base de produits naturels, tels que le phosphate et l'argile Camerounaise. Ces derniers ont l'avantage d'avoir une structure poreuse et rugueuse qui facilite la dispersion du catalyseur et aussi le piégeage de la molécule active.

Ces électrodes ont été élaborées d'une façon simple et reproductible. Le dépôt électrochimique du NP ou l'argile sur le supports d'acier inoxydable 316l a l'avantage de produire du phosphate/argile catalytique qui favorise le dépôt éventuel d'un autre modificateur, comme le Ni ou le Cu ou le Zinc. Les conditions optimales de dépôt ont été déterminées.

Différentes électrodes ont été élaborées pour l'oxydation du méthanol, en l'occurrence, NP/Acier316L, Ni-NP/Acier316L, Cu-NP/Acier316L, Zn-NP/Acier316L, Argile/Acier316L, Ni-Argile/Acier316L, Zn-Argile/Acier316L, Cu-Argile/Acier316L.

Ces électrodes ont été caractérisées au préalable. Pour l'étude morphologique nous avons fait appel aux microscopies électronique à balayage et à force atomique, et au microscope optique qui nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Le NP ou l'argile déposée à la surface des supports métallique acier inoxydable 316L garde toutes ses caractéristiques, en particulier les constituants atomiques, ioniques et moléculaires.

Le film du NP ou d'argile déposé électro chimiquement sur les supports métalliques est continu, homogène et adhérent, alors que Le film du NP/argile est très poreux et rugueux.

Le film du NP/argile obtenu est catalytique, ce qui a favorisé le dépôt par vie électro chimique des catalyseurs tels que, le nickel et le cuivre, le zinc le film obtenu après déposition des catalyseurs à la surface du NP/argile, présente deux phases distinctes.

La caractérisation électrochimique, basée sur le tracé des courbes de polarisation et des voltammogrammes cycliques a permis de tirer quelques conclusions :

Le film du NP/argile déposé sur les supports d'acier inoxydable 316 L, résiste relativement à la dissolution dans le milieu réactionnel ;

L'ajout de Ni ou du cuivre ou le zinc renforce considérablement la résistance du NP à la dissolution ;

Les voltammogrammes cycliques (VCs) enregistrés pour les électrodes modifiées, ont des allures différentes des VCs correspondant aux électrodes de base, ce qui confirme la modification de la surface.

Les électrodes préparées ont montré une grande efficacité, vis-à-vis, des réactions d'oxydation du méthanol et La modification des électrodes par les catalyseurs, Ni, Cu et zinc a permis d'améliorer les performances des piles à combustible. Le souci de l'utilisation de ces électrodes réside dans le risque de l'empoisonnement, éventuel, de leurs surfaces par des intermédiaires, tels que le COH triplement lié à la surface ou encore le CO.

En perspectives, nous projetons continuer sur cet axe de recherche par le développement de nouvelles électrodes de type méthane/enzyme, pour l'oxydation du sucre et des électrodes modifiées par des bactéries pour l'oxydation du méthane, ainsi l'élaboration des nano électrodes de type Al/Al₂O₃ modifiées par des catalyseurs pour l'oxydation du méthanol. Nous travaillerons également sur la modélisation des conditions optimales de fonctionnement d'une pile à combustible, qualifiée d'être peu coûteuse, qui génère un rendement électrique satisfaisant et surtout sa faisabilité à l'échelle industrielle.