



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Echahid Hamma Lakdhar- EL Oued



Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE DE FIN D'ETUDE

Présenté en Vue de l' Obtention du Diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie
Filière: Génie des procédés et pétrochimie
Spécialité: Génie Pétrochimique

Présenté par :

- TLIBA Boubaker Seddik

- LAOUID Kheireddine

- MRABIT Mondher

Thème

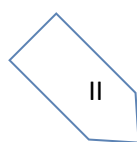
**Etude comparative des procédés de production d'hydrogène :
Vers une solution éco-efficace pour un environnement durable**

Soutenue le :14/06 /2026

Devant le jury composé de :

Mr.	BOUDOUH Issam	MCA	Université d'El-Oued	Président
Mr.	BOUGZEL Abdsellam	MCB	Université d'El-Oued	Examineur
Mr.	BILAL Khaled	MCA	Université d'El-Oued	Rapporteur

Année universitaire 2025/2026





République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Echahid Hamma Lakdhar- EL Oued



Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie
MÉMOIRE DE FIN D'ETUDE
Présenté en Vue de l' Obtention du Diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des procédés et pétrochimie
Spécialité : Génie Pétrochimique
Présenté par :

- TLIBA Boubaker Seddik
- LAOUID Kheireddine
- MRABIT Mondher

Thème

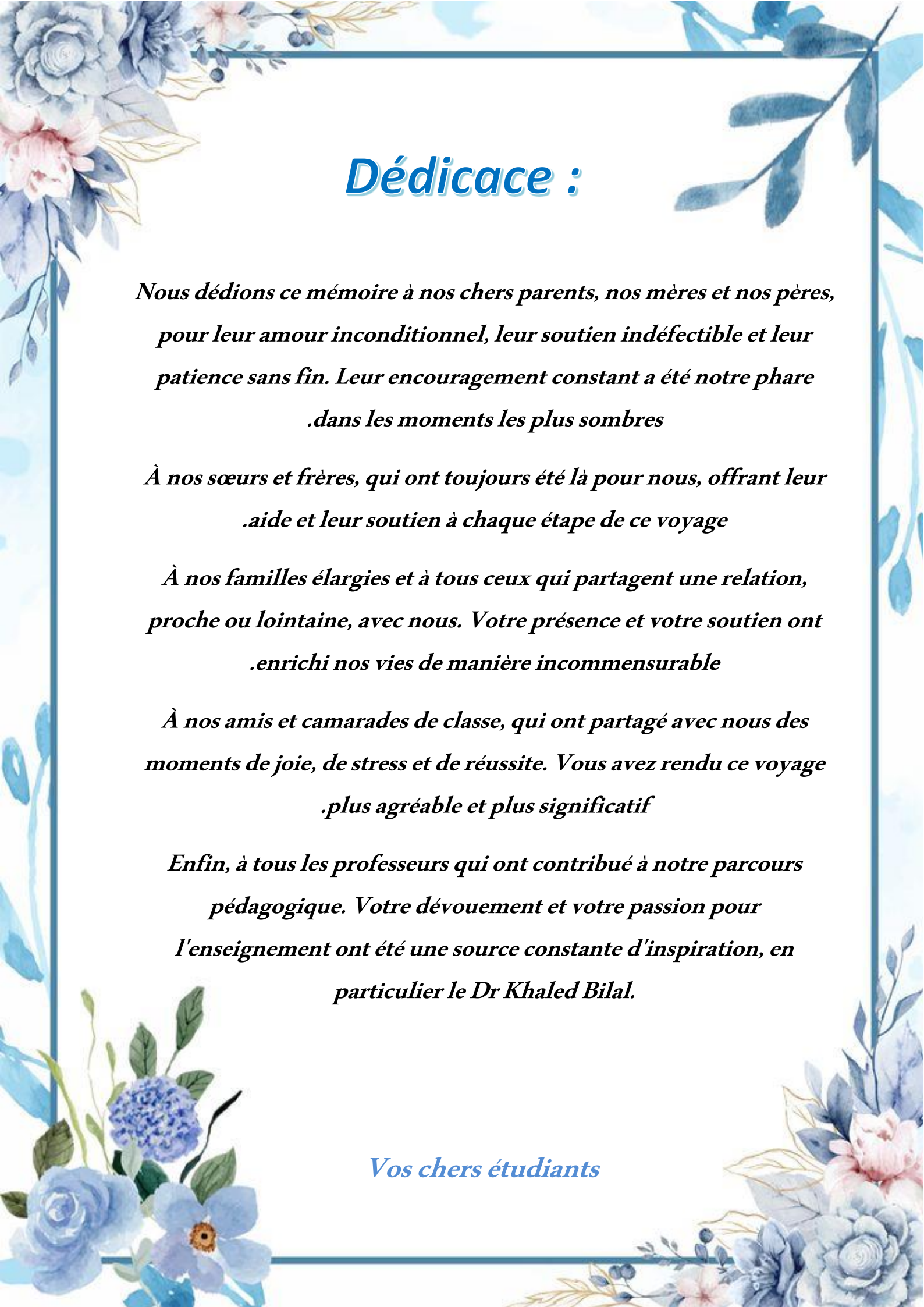
**Etude comparative des procédés de production d'hydrogène :
Vers une solution éco-efficace pour un environnement durable**

Soutenue le :14/06 /2026

Mr.	BOUDOUH Issam	MCA	Université d'El-Oued	Président
Mr.	BOUGZEL Abdsellam	MCB	Université d'El-Oued	Examineur
Mr.	BILAL Khaled	MCA	Université d'El-Oued	Rapporteur

Année universitaire 2025/2026

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace :

*Nous dédions ce mémoire à nos chers parents, nos mères et nos pères,
pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur
patience sans fin. Leur encouragement constant a été notre phare
.dans les moments les plus sombres*

*À nos sœurs et frères, qui ont toujours été là pour nous, offrant leur
.aide et leur soutien à chaque étape de ce voyage*

*À nos familles élargies et à tous ceux qui partagent une relation,
proche ou lointaine, avec nous. Votre présence et votre soutien ont
.enrichi nos vies de manière incommensurable*

*À nos amis et camarades de classe, qui ont partagé avec nous des
moments de joie, de stress et de réussite. Vous avez rendu ce voyage
.plus agréable et plus significatif*

*Enfin, à tous les professeurs qui ont contribué à notre parcours
pédagogique. Votre dévouement et votre passion pour
l'enseignement ont été une source constante d'inspiration, en
particulier le Dr Khaled Bilal.*

Vos chers étudiants



Remerciement :

Tout d'abord, nous exprimons notre profonde gratitude envers Dieu, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la santé, le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements à notre encadreur, Monsieur Khaled Belal, pour son accompagnement, sa disponibilité, ses conseils précieux et son soutien indéfectible tout au long de cette étude. Ses orientations et son expertise ont été déterminantes dans l'aboutissement de ce mémoire.

Nous adressons également notre reconnaissance à l'ensemble de nos enseignants qui nous ont accompagnés durant notre parcours universitaire et qui ont largement contribué à notre formation académique et professionnelle.

Nous exprimons aussi notre vive gratitude à l'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued, ainsi qu'à l'ensemble de son corps administratif et professoral, pour avoir mis à notre disposition les moyens et l'environnement scientifique nécessaires au bon déroulement de notre cursus.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail et qui nous ont apporté leur aide et leur soutien.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des Figure

Liste des abréviations

Introduction générale

Contenu

Page

Chapitre I :Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène

I.1.Historique de l'hydrogène	4
I.2.Définition de l'hydrogène	4
I.3.Propriétés de l'hydrogène	5
I.3.1.Propriétés chimique	5
I.3.2.Propriétés physiques	6
I.4.Les utilisations de l'hydrogène	7
I.5.Méthodes de production de l'hydrogène	8
I.5.1.Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles	8
I.5.2.Production d'hydrogène à partir de sources renouvelables	9
I.5.3.Production d'hydrogène à partir de l'eau	11
I.5.4.Production d'hydrogène par nucléaire	14
I.5.5.Les type d'hydrogène	15
I.6.Le stockage de l'hydrogène	15
I.6.1.Stockage gazeux	15
I.6.2.Stockage liquide	16
I.6.3.Stockage solide	16
I.7.Transport et distribution	18
I.7.1.Transport par canalisation	18
I.7.2.Transport par ferroviaire	18
I.7.3.Transport maritime	18

I.7.4.Transport routier	18
I.8.Les applications de l'énergie hydrogène	19
I.8.1.Des applications stationnaires	19
I.8.2.Des applications industrielles	19
I.9.Avantages et inconvénients de l'hydrogène	21
I.9.1. Les avantages	21
I.9.2.Les inconvénients	21
I.10.Opportunités et défis de l'hydrogène	22
I.10.1. Opportunités pour l'hydrogène	22
I.10.2.Défis d'hydrogène	22
Conclusion	23
Chapitre II : Étude théorique des revues scientifiques	
Introduction du Chapitre	25
II.1. Synthèse des Matériaux	25
II.1.1. Produits utilisés et propriétés physiques et chimiques	25
II.1.2. Protocoles Expérimentaux et Spécifications	27
II.2.Résultats et Discussion	36
II.2.1. Les resultats de Caractérisation	36
II.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	37
II.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	38
II.2.4. Microscopie Électronique en Transmission (MET)	39
II.2.5. Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)	40
II.3. Résultats et Discussion	41
II.3.1. Tableau comparatif des performances électrocatalytiques	42
II.3.2. Analyse de l'activité cinétique et de la fréquence de rotation (TOF)	42
II.3.3. Évaluation de la sélectivité et de l'efficacité faradaïque	43
II.3.4. Consommation et économie énergétique en milieu eau de mer	43
II.3.5. Processus de production	44

II.3.6. Conclusion de la discussion : Le concept du catalyseur idéal	47
Conclusion	48
Conclusion Généralé	50
Références	53

Liste des Figures		
I	Figure I.1: Structure de l'hydrogène	5
I	Figure I.2 : Cellule d'électrolyse de l'eau	11
I	Figure I.3 : Schéma du procédé de photoélectrolyse	14
I	Figure I.4: Différents procédés de production d'hydrogène	14
I	Figure I.5. Famille pour le stockage solide.	17
I	Figure I. 6 : Voiture à hydrogène	19
I	Figure I. 7: Générateur d'hydrogène d'oxygène pour l'industrie pharmaceutique	20
I	Figure I.8 : La chaine de production et applications de l'hydrogène.	20
II	Figure II.1 : Schéma du processus de préparation du catalyseur PtSA/Cs ₂ SnI ₆	31
II	Figure II.2 : schématique de la stratégie de synthèse du NiCoC/MXene/CF	34
II	Figure II.3 : schématique des étapes du procédé de fabrication du catalyseur Ru@MWCNT	36
II	Figure II.4 : Image SEM de Cs ₂ SnI ₆ . sur NiCoC . Nanoparticule de Ru	39
II	Figure II.5 : Images HAADF-STEM de PtSA /Cs ₂ SnI ₆ et de Ru /MWCNT	40

II	Figure II.6 : Spectroscopie XPS haute résolution de PtSA/Cs ₂ SnI ₆ .	41
II	Figure II.7 : TOF des catalyseurs PtSA/Cs ₂ SnI ₆ et PtNP/Cs ₂ SnI ₆	43
II	Figure II.8: Le débit de production photocatalytique d'hydrogène sur les catalyseurs PtSA/Cs ₂ SnI ₆ , PtNP/	44
II	Figure II.9 : Performances en HzOR et HER de la demi-cellule NiCo@C/MXene/CF	45
II	Figure II.10 : Performances électrochimiques des catalyseurs Ru@MWCNT et Pt/C dans la réaction HER	45
II	Figure II.11 : Les vitesses de réaction (LSV) des catalyseurs NiCo@C/MXene/CF et des catalyseurs de référence, notamment NiCo@C/CF, MXene/CF, Pt/CF et CF, pour la réaction HzOR.	46

Liste des Tableaux

I	Tableau I.1. Consommation industrielle de l'hydrogène.	7
I	Tableau I.2: Données techniques des différents électrolyseurs	12
I	Tableau I. 3: Les différents types d'hydrogène	15
I	Tableau I.4: Les différents types de réservoirs gazeux	16
II	Tableau II.1 : Specifications techniques des réactifs et précurseurs chimiques utilisés	26
II	Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques et thermiques des réactifs utilisés	28
II	Tableau II.3 : Spécifications physico-chimiques	31
II	Tableau II.4 : Spécifications physico-chimiques	34

Liste des symbols :

NPs	Nanoparticles Iron oxide
H ₂ (Dihydrogène)	Gaz de dihydrogène.
O ₂ (Dioxygène) :	Gaz de dioxygène.
CO (Monoxyde de carbone)	Monoxyde de carbone.
CO ₂ (Dioxyde de carbone)	Dioxyde de carbone
Pt	Platine
Cs	Césium
Sn	Étain
Ni	Nickel
Co	Cobalt
Ru	Ruthénium
Ti	Titane
N ₂ H ₄	Hydrazine
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
KOH	Hydroxyde de potassium
HCl	Acide chlorhydrique
HI	Acide iodhydrique
Cs ₂ SnI ₆	Matériau pérovskite
PtSA	Atomes de platine isolés
NiCo@C	Alliage Nickel-Cobalt encapsulé dans du carbone
MXene (Ti ₃ C ₂ T _x)	Matériau nanométrique bidimensionnel (2D).
CF	Mousse de carbone (Carbon Foam).
MWCNT	Nanotubes de carbone à parois multiples (Multi-Walled Carbon Nanotubes).
MOF	Charpentes organométalliques (Metal-Organic Frameworks).
TOF	Turnover Frequency.
FE	Rendement faradique (Faradaic Efficiency).
kWh/m ³	Kilowattheure par mètre cube.
mA cm ⁻²	Milliampère par centimètre carré
η	Surtension (Overpotential).
HER	Hydrogen Evolution Reaction

H₂OR	Hydrazine Oxidation Reaction
OER	Oxygen Evolution Reaction
LSV	Linear Sweep Voltammetry
DRX / PXRD	Diffraction des rayons X sur poudre
MEB / SEM	Scanning Electron Microscopy
MET / TEM	Transmission Electron Microscopy
XPS	Spectroscopie de photoélectrons émis par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy).



Résumé

Résumé

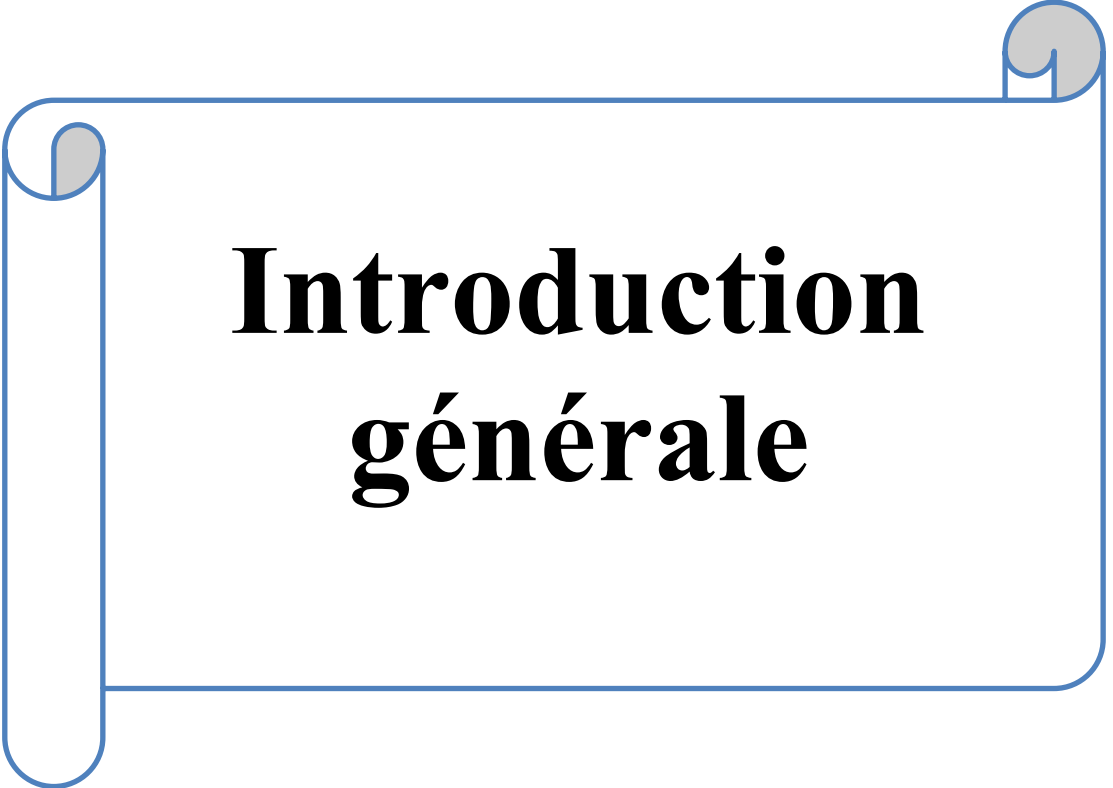
L'étude analytique repose sur l'évaluation de trois systèmes catalytiques innovants visant à améliorer la production d'hydrogène en tant qu'alternative énergétique durable. Le système (PtSA/Cs₂SnI₆), basé sur l'ingénierie des atomes uniques, se distingue par une efficacité maximale dans l'utilisation du métal précieux, atteignant une fréquence de rotation (TOF) record de 70,6 h⁻¹. En revanche, le système hybride (NiCo@C/MXene/CF) offre des performances exceptionnelles en réduisant la consommation d'énergie de 48 % grâce à la technique d'oxydation de l'hydrazine, ce qui le rend idéal pour minimiser les coûts opérationnels. Par ailleurs, le matériau composite (Ru@MWCNT) s'impose comme un choix optimal pour les conditions opérationnelles extrêmes, grâce à sa stabilité mécanique supérieure dépassant les 10 000 cycles. Globalement, les résultats démontrent que les trois systèmes ont atteint une efficacité faradique supérieure à 90 %, confirmant que l'avenir réside dans la combinaison de liaisons chimiques fortes et de techniques de réaction hybrides pour garantir la durabilité et la stabilité des processus de production d'hydrogène dans des environnements variés

Mots-clés : Production d'hydrogène, nanocatalyseurs, électrochimie, efficacité faradique, énergie durable,

المخلص

تعتمد الدراسة التحليلية على تقييم ثلاثة أنظمة حفزية مبتكرة تهدف إلى تحسين إنتاج الهيدروجين كبديل طاقي مستدام، حيث يتميز نظام (PtSA/Cs₂SnI₆) المعتمد على هندسة الذرة الواحدة بأعلى كفاءة في استغلال المعدن النفيس مع تحقيق تردد دوران قياسي يصل إلى 70.6 ساعة⁻¹. وفي المقابل، يقدم النظام الهجين (NiCo@C/MXene/CF) أداءً استثنائياً في خفض استهلاك الطاقة بنسبة 48% عبر تقنية أكسدة الهيدرازين، مما يجعله مثالياً لتقليل تكاليف التشغيل. من ناحية أخرى، تبرز المادة المركبة (Ru@MWCNT) كخيار مثالي للظروف التشغيلية القاسية نظراً لاستقرارها الميكانيكي الفائق الذي يتجاوز 10,000 دورة. وبوجه عام، خلصت النتائج إلى أن الأنظمة الثلاثة حققت كفاءة فارادية تتجاوز 90%، مؤكدة أن المستقبل يكمن في دمج الارتباط الكيميائي القوي مع تقنيات التفاعل الهجين لضمان استدامة واستقرار عمليات إنتاج الهيدروجين في بيئات متنوعة.

الكلمات المفتاحية : إنتاج الهيدروجين، المحفزات النانوية، الكيمياء الكهربائية، الكفاءة الفارادية، الطاقة المستدامة، مواد MXene، تردد الدوران (TOF)، أكسدة الهيدرازين



Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la croissance rapide de la consommation mondiale d'énergie et les préoccupations environnementales croissantes liées aux émissions de gaz à effet de serre ont conduit à la recherche active de solutions alternatives aux combustibles fossiles.

La recherche d'alternatives propres et durables est devenue une nécessité absolue pour parvenir à un développement durable et garantir la sécurité énergétique des générations futures.

Dans ce contexte, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique prometteur, propre et durable, grâce à sa haute densité énergétique et à sa

combustion qui ne produit que de l'eau.

Ces dernières années ont vu un développement considérable des technologies de production d'hydrogène, les méthodes utilisées allant des procédés traditionnels reposant sur les combustibles fossiles et les technologies modernes permettant son intégration à grande échelle dans les systèmes énergétiques grâce à l'utilisation de sources d'énergie renouvelables, les avancées en nanotechnologie ayant permis de mettre au point des matériaux innovants aux propriétés exceptionnelles.

Ces matériaux ont suscité un vif intérêt grâce à leurs remarquables propriétés mécaniques, thermiques, électroniques et de surface. Ces propriétés en font un candidat idéal pour le stockage ou l'absorption des gaz.

Cependant, son stockage efficace et sûr reste un défi majeur à relever, ce qui nécessite la réalisation d'études comparatives approfondies pour comprendre les avantages et les limites de chaque procédé de production d'hydrogène.

Quelle est l'efficacité des différents procédés de production d'hydrogène en termes de rendement énergétique, de coût économique et d'impact environnemental, et lequel de ces procédés peut être considéré comme une solution écologique durable pour réaliser une transition énergétique propre ?

Afin de répondre à cette problématique, cette recherche a été divisée en deux chapitres :

Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène.

Chapitre II: Étude analytique et comparative des études sur la production d'hydrogène.

Nous terminons cette recherche par une conclusion générale.

Chapitre I :
Étude théorique et
bibliographique sur l'électro
catalyse et les matériaux avancés
"pour la production d'hydrogène"

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

I.1.Historique de l'hydrogène:

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du 16ème siècle quand l'alchimiste suisse Paracelse étudia l'action du vitriol, en fait de l'acide sulfurique, sur des copeaux de fer. Il nota seulement qu'il fut intrigué par ce gaz inodore qui s'en dégagait. Il faut ensuite attendre le milieu du 18ème siècle pour que le chimiste britannique Henry Cavendish reprenne les travaux de Paracelse, et que le chimiste suisse Théodore Turquet de Mayerne, en 1773, mette en évidence l'inflammabilité de ce gaz baptisé « air inflammable ». Ces travaux furent ensuite poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français Lavoisier. Il en résulta une communication à l'Académie des sciences en 1783, c'est alors qu'il fut appelé gaz hydrogène, ce qui signifie : gaz qui produit de l'eau.

Dès le début du 19ème siècle, l'hydrogène pénétra de nom aux secteurs industriels, comme la chimie, la pétrochimie et la fabrication des engrais, ...etc. L'hydrogène commença à être utilisé dans le domaine énergétique pour l'éclairage public et les applications domestiques. A partir du 1971, l'hydrogène est de plus en plus utilisé dans divers secteurs industriels, tant pour ses propriétés chimiques que pour ses performances énergétiques [1].

I.2.Définition de l'hydrogène:

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron [2].

C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9ème sur la Terre et le 2ème dans les océans. Son nom proposé en 1787 entre autres par Lavoisier et venant du Grec. La molécule de dihydrogène (H₂) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en fait le dihydrogène. La combustion d'1 kg d'hydrogène libère presque 4 fois plus d'énergie que celle d'1 kg d'essence et ne produit que de l'eau :



L'hydrogène est très abondant à la surface de la Terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures, Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène, La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène.

Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie. Comme pour l'électricité, on considère ainsi que l'hydrogène est un « vecteur » énergétique.

L'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante à un coût compétitif et, idéalement, à partir d'énergie bas carbone (nucléaire et renouvelables).

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

On appelle « technologies de l'hydrogène » l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques [3] .

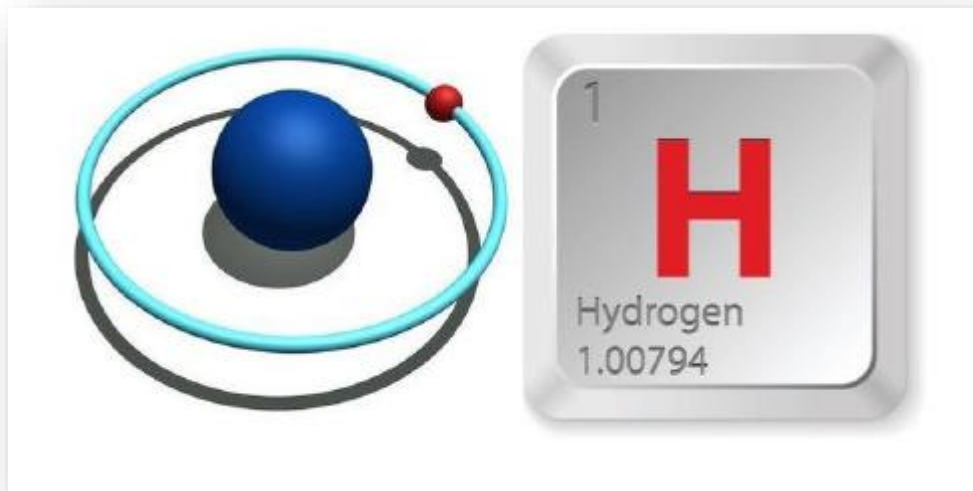


Figure I.1: Structure de l'hydrogène

I.3. Propriétés de l'hydrogène :

I.3.1. Propriétés chimique :

L'hydrogène était déjà connu des alchimistes, qui le préparaient par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure et c'est Lavoisier qui lui donna son nom.

La stabilité thermique de la molécule d'hydrogène explique sa faible réactivité à basse température. Il faut amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation. La présence de l'unique électron sur un niveau de faible énergie (le niveau 1s à l'état fondamental) explique la valeur élevée du potentiel d'ionisation (13,6 eV) – du même ordre de grandeur que celle du krypton.

La conséquence en est l'absence de composés solides contenant l'hydrogène sous forme d'ions H^+ . L'affinité faible, mais positive (67 kJ. mole⁻¹), limite l'existence d'ions H^- aux combinaisons avec les éléments les plus électropositifs, donc les plus faciles à ioniser. Ces remarques expliquent que, dans la plupart de ses composés chimiques, l'hydrogène possède des liaisons fortement covalentes.

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

	Hydrogène H ₂
Masse volumique (Kg/m³)	0.08
Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/s)	0.61
Température d'autoinflammation dans l'air (°C)	585
Limites d'inflammabilité dans l'air (%vol) aux conditions normales de temperature et de pression	4-75
Limites d'endétonation dans l'air (%vol)	13-65
Énergie minimale d'inflammation pour un mélange aircombustible dans les proportions stoechiométriques (ml)	0.02(29.5% H ₂ dans l'air)
Énergie explosive (kg TNT/m³)	2.02
Vitesse de combustion dans l'air (m/s)	2.70
Vitesse de detonation (m/s)	1500-2100
Température de flamme °C	2045

I.3.2. Propriétés physiques:

La plupart des propriétés caractérisent la légèreté de l'hydrogène: densité très faible (l'air est 14,5 fois plus dense), facilité de diffusion à travers les parois métalliques, effusion à travers les pores. La faiblesse des forces de Van der Waals explique les bas points d'ébullition (20,4 K) et de fusion (14,1 K), et le comportement de gaz parfait.

Le spectre d'émission de l'hydrogène a fourni la première illustration de la théorie de Bohr, les fréquences correspondant à la formule: $V = R c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

Dans laquelle R est la constante de Rydberg, c la vitesse de la lumière, et m et n des nombres entiers. Distance interatomique au sein de la molécule H₂ est de 0,074 nm. L'enthalpie de dissociation (431,9 kJ (mole⁻¹)) est relativement élevée : la stabilité thermique explique qu'à une pression d'un bar, un dix-millionième seulement des molécules soient dissociées à 1 000 K et 62 bar. 100 à 4 000 K.

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Cette stabilité thermique permet de comprendre inversement le fonctionnement du chalumeau à hydrogène atomique de Langmuir : l'hydrogène dissocié à haute température par passage dans un arc électrique se recombine en entraînant une forte élévation de température. Le procédé est utilisé commodément pour effectuer des fusions nécessitant un milieu réducteur, celles de métaux réfractaires comme le tungstène et le molybdène [4].

I.4. Les utilisations de l'hydrogène :

Deux grandes familles d'usages doivent être distinguées ; l'hydrogène énergie et l'hydrogène pour l'industrie. Même si la recherche actuelle porte principalement sur la première utilisation, avec comme objectif d'obtenir un nouveau vecteur énergétique [5] pour le stockage d'électricité, le *power-to-gas*[6] ou la mobilité, les applications pratiques dans l'industrie restent majoritaires. Au sein de ces dernières, l'hydrogène est principalement valorisé en tant que matière première.

Il constitue ainsi un élément essentiel dans différents procédés chimiques **Tableau I.2**.

Le premier poste de consommation est la fabrication d'ammoniac, composant de base dans l'industrie des engrais[5]. Si, en comparaison avec cet usage, la fabrication d'autres produits chimiques est minoritaire (amines, méthanol, eau oxygénée), son utilisation dans l'élaboration de matériaux (métaux, verres), la soudure ou l'industrie alimentaire tend à augmenter[7].

En outre, près de 44% de la consommation mondiale d'hydrogène **Tableau I.2** est le fait de l'industrie pétrolière. Le respect des normes environnementales y requiert de grandes quantités d'hydrogène, notamment lors du procédé de désulfuration. Contenu dans les combustibles fossiles, le soufre se transforme en oxyde de soufre lors de leur combustion. Il appartient donc aux acteurs du raffinage de retirer ce soufre en amont de la combustion. L'extraction et le raffinage d'hydrocarbures fournissent ainsi l'énergie nécessaire à la production d'hydrogène, permettant finalement un meilleur raffinage d'hydrocarbures[8].

Tableau I.1. Consommation industrielle de l'hydrogène.

	Monde (2013)	Union européenne (2006)	France (2008)
Raffinage du pétrole	44%	47%	59%
Ammoniac, engrais	38%	39%	26%
Chimie de base (du méthanol)	8%	8%	10%
Métallurgie	-	6%	1%
Divers	10%	-	4%
Total (en milliers de tonnes par an)	60000	8250	922

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

I.5.Méthodes de production de l'hydrogène

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant sur Terre, on ne le trouve généralement pas à l'état libre et il peut être produit à partir de diverses ressources, telles que l'eau, les combustibles fossiles, la biomasse et nucléaire.

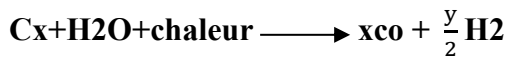
Les méthodes de production d'hydrogène sont classées en fonction de ces sources comme suit :

I.5.1.Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles:

I.5.1.1.Méthode oxydation partielle :

L'oxydation partielle consiste à convertir les hydrocarbures en un autre gaz par oxydation contrôlée en présence d'oxygène. Cette réaction se produit à une température comprise entre 1200 et 1500°C et une pression comprise entre 20 et 90 bars sans catalyseur[9].

La réaction d'oxydation partielle suivante montre également :



I.5.1.2. Méthode Gazéification de charbon

L'hydrogène peut être produit à partir du charbon par divers procédés de gazéification.

Dans la pratique, les procédés entraînés à des températures d'écoulement élevées sont préférés pour convertir davantage le charbon en gaz, évitant ainsi la formation de grandes quantités de charbon, de goudron et de phénols. Une réaction typique du processus est donnée dans l'équation où le carbone est converti en monoxyde de carbone et en hydrogène[9].



I.5.1.3. Méthode vaporeformage:

Actuellement, une grande partie de l'hydrogène est produite à partir de gaz fossile, la vapeur est généralement filtrée à l'aide de gaz naturel ou de gaz naturel.

Du méthane ou du naphta. Pour obtenir la pureté souhaitée de l'hydrogène, il existe différents procédés.

Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques sont effectuées.

Il s'agit de la production de gaz synthétique et de la conversion du dioxyde de carbone[10].



Le CO produit peut être en outre converti en CO₂ et d'hydrogène par la réaction de conversion eau-gaz :



La réparation à la vapeur du gaz naturel est le processus le plus courant où le gaz naturel est exposé à de la vapeur d'eau très chaude, libérant l'hydrogène qu'il contient. Mais la production

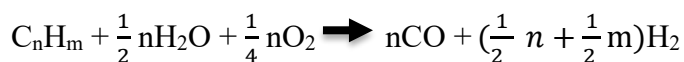
Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

d'hydrogène par réparation présente l'inconvénient du CO₂, qui est principalement responsable de l'effet de serre dans l'atmosphère[9].

I.5.1.4.Méthode reformage autothermique

Le procédé de reformage autothermique (ATR) utilise l'oxydation partielle exothermique pour fournir la chaleur nécessaire et le reformage à la vapeur endothermique pour augmenter la production d'hydrogène. En substance, de la vapeur et de l'oxygène ou de l'air sont injectés dans le reformeur, ce qui provoque la survenue simultanée des réactions de reformage et d'oxydation[11]

comme le montre l'équation:



I.5.1.5.Méthode Pyrolyse des hydrocarbures

La pyrolyse des hydrocarbures (CHs) est un procédé bien connu dans lequel la seule source d'hydrogène est l'hydrocarbure lui-même, qui subit une décomposition thermique selon la réaction générale suivante:



La décomposition thermocatalytique des hydrocarbures liquides légers (point d'ébullition compris entre 50 et 200 °C) s'effectue avec production de carbone élémentaire et d'hydrogène[11].

I.5.2.Production d'hydrogène à partir de sources renouvelables:

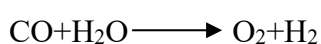
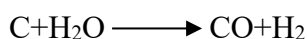
I.5.2.1.Méthode de la biomasse

En raison de cette analyse thermique, B, une grande partie des formes produisent des formes sur les formules CH, H₂, CO, CO₂ et certaines indésirables telles que le goudron.

Le rapport des solides restants se compose principalement d'une proportion de carbone.

Nous continuons donc à augmenter la température jusqu'à 1000°C pour la gazéification du carbone.

On introduit ensuite de la vapeur d'eau qui réagit avec le carbone et produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est ensuite transformé par une réaction avec l'eau [9].



Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Équilibre : $C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$

Après ce processus, la température est portée à 1100 ° C afin d'éliminer Acides et goudron. Enfin, le gaz de biomasse est raffiné pour récupérer l'hydrogène[9].

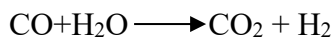
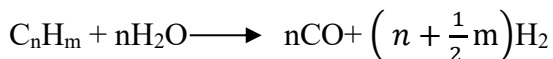
Méthodes thermochimiques

Les procédés thermochimiques sont des techniques permettant de convertir la biomasse en hydrogène et en gaz riches en hydrogène [11].

La pyrolyse de la biomasse est un procédé thermochimique permettant de produire des huiles liquides, du charbon de bois solide et des composés gazeux par chauffage de la biomasse à une température comprise entre 650 et 800 K et à une pression de 0,1 à 0,5 MPa [11].

Ce processus se déroule en l'absence totale d'oxygène, sauf dans les cas où une combustion partielle est autorisée afin de fournir l'énergie thermique nécessaire au processus [11]. Les différentes étapes du processus de pyrolyse de la biomasse, illustrées à la figure 10, sont représentées par l'équation suivante:

Pyrolyse de la biomasse $\longrightarrow H_2 + CO + CO_2 + \text{hydrocarbon gases} + \text{tar} + \text{char}$



Méthodes biologiques

La plupart des procédés biologiques se déroulent à température et pression ambiantes.

Les principaux procédés biologiques utilisés pour la production d'hydrogène gazeux sont les suivants :

- la photolyse directe et indirecte,
- la photofermentation et la fermentation à l'obscurité,
- la fermentation à l'obscurité en plusieurs étapes ou séquentielle,
- et la photofermentation.

Les matières premières utilisées pour la production d'hydrogène dans ces procédés sont l'eau, les bactéries ou les algues, ainsi que la biomasse contenant des hydrocarbures [11].

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

I.5.3. Production d'hydrogène à partir de l'eau:

I.5.3.1. méthode d'électrolyse

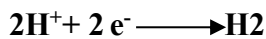
Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté. Du point de vue de la réaction électrochimique, il s'agit de la réaction inverse à celle qui a lieu dans une pile à combustible. La cellule électrolytique est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte et d'un générateur de courant. L'électrolyte est soit une membrane polymère échangeuse de protons soit une membrane céramique conductrice d'ions oxygène[9].

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions sont les suivantes :

A l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (Oxydation) :



A la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction):



Ainsi, grâce à du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et en oxygène. Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, il faut nécessairement un apport d'énergie électrique.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables.

Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus[9].

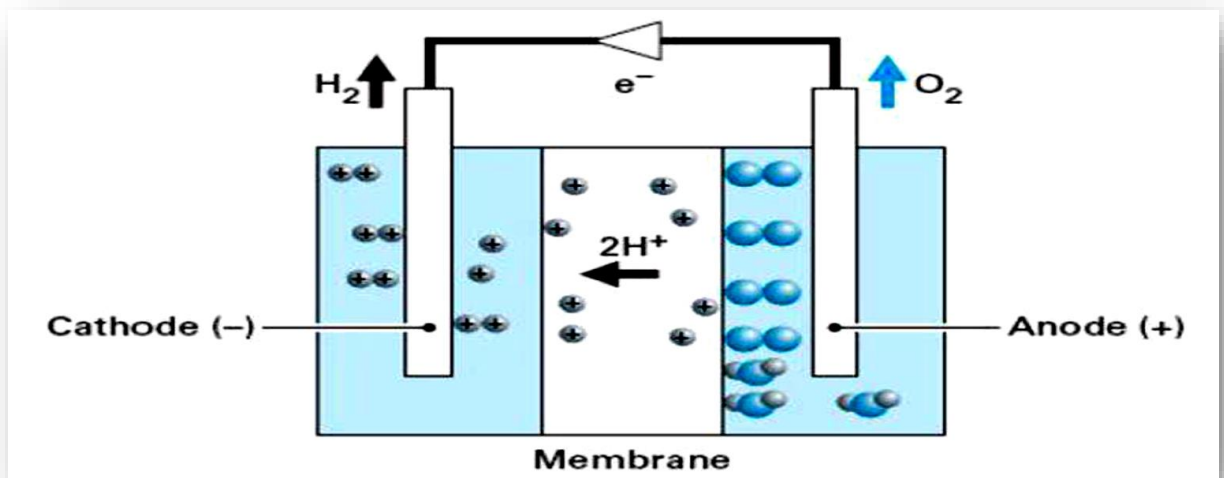


Figure I.2 : Cellule d'électrolyse de l'eau[9].

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Il existe actuellement trois types d'électrolyseurs d'eau classés selon la nature de leur électrolyte dont résulte leur température de fonctionnement, le tableau (II.2) résume les principales caractéristiques de ces trois types d'électrolyte[12].

Tableau I.2: Données techniques des différents électrolyseurs

Type	PEM	Alcalin	SOEC
Rendement énergétique (%)	80-90	75-90	80-90
Température de fonctionnement (°C)	80-100	50-100	800-1000
Pression de fonctionnement (bar)	1-70	3-30	-
Etat du marché	Développement	Commercialisé	Recherche
Consommation électrique (kWh/Nm ³ d'H ₂)	6	4-5	3-3.5

I.5.3.2.méthode de Thermolyse

La thermolyse, ou décomposition thermochimique de l'eau, est le processus par lequel l'eau est chauffée à haute température jusqu'à ce qu'elle se décompose en hydrogène et en oxygène.

Bien que le principe soit simple, la décomposition de l'eau ne se produit que lorsque la température atteint un niveau très élevé, généralement supérieur à 2 500 °C [11].

Plusieurs cycles thermochimiques de décomposition de l'eau ont été proposés afin d'abaisser la température et d'améliorer le rendement global ; la température élevée requise peut être fournie par l'énergie solaire ou l'énergie nucléaire.

Les cycles thermochimiques consistent en une série de réactions chimiques à différentes températures, au cours desquelles la chaleur est convertie en énergie chimique sous forme d'hydrogène [11]. Deux exemples de cycles thermochimiques sont présentés ci-dessous, représentés respectivement par les réactions chimiques (32) à (38).



I.5.3.3.méthode de la photolyse

La photolyse, en général, se produit lorsque l'énergie de la lumière visible est absorbée à l'aide de certains photocatalyseurs, puis utilisée pour décomposer l'eau en H₂ et O₂ [11].

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

En photoélectrolyse, la lumière solaire est absorbée par certains matériaux semi-conducteurs et le processus de dissociation de l'eau est similaire à l'électrolyse.

En particulier, si un photon dont l'énergie est supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur frappe la surface semi-conductrice de l'anode, un couple électron-trou est généré et séparé par le champ électrique entre le semi-conducteur et l'électrolyte.

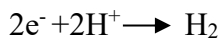
Les trous restent à l'anode où ils divisent l'eau en H^+ qui, à son tour, traverse l'électrolyte vers la cathode, et en O_2 qui reste avec l'eau, tandis que les électrons circulent à travers un circuit externe vers la cathode où ils interagissent avec H^+ pour former H_2 [11].

Un schéma du processus de photoélectrolyse est présenté à la figure 21, tandis que la vision énergétique de la production de H_2 peut être résumée par les équations

Anode:



Cathode :



Overall :

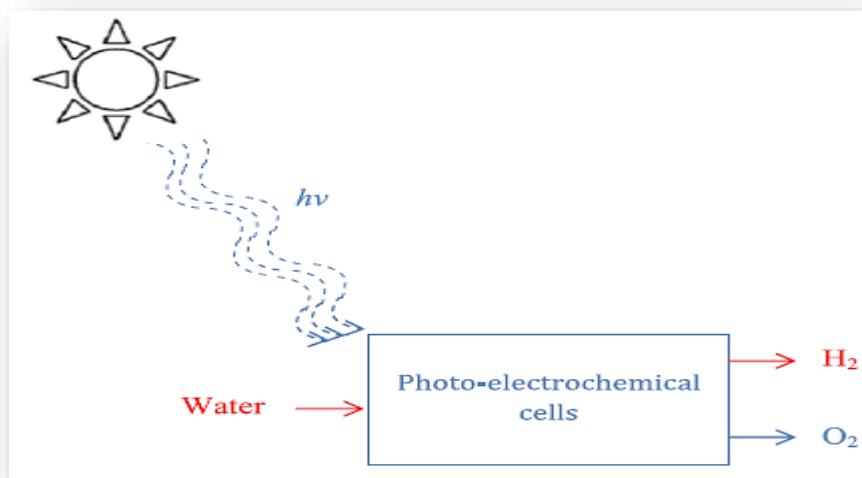
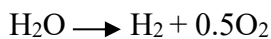


Figure I.3 : Schéma du procédé de photoélectrolyse[11].

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

I.5.4. Production d'hydrogène par nucléaire

L'énergie nucléaire peut être utilisée pour produire de l'hydrogène pour la chaleur considérée dans les réactions à l'uranium, et la production d'hydrogène peut être abondante par rapport à certaines méthodes[9].

En fin le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, de la qualité exigée et de la pureté souhaitée de l'hydrogène. Dans toute production d'hydrogène, trois aspects doivent être pris en considération, à savoir : la matière première (l'eau ou les hydrocarbures), l'énergie nécessaire pour la production (peut-être : conventionnelle, nucléaire ou renouvelable) et le procédé de production Figure(II.2)

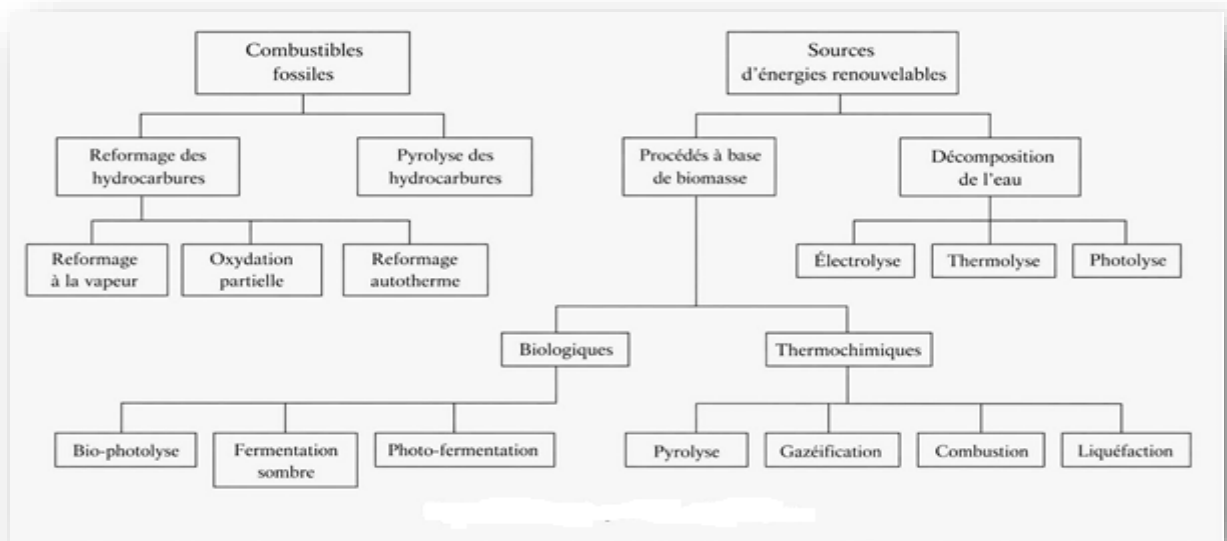


Figure I.4: Différents procédés de production d'hydrogène[11].

I.5.5. Les type d'hydrogène:

L'hydrogène est produit sous différentes formes, chacune avec des méthodes de production distinctes[6] :

Tableau I. 3: Les différents types d'hydrogène

Type	Description
Hydrogène Gris	Il est obtenu à partir de ressources fossiles par des procédés conventionnels tels que le vapeur formage du gaz naturel. Actuellement, ce type représente plus de 95 % de l'hydrogène commercialisé dans le monde
Hydrogène Bleu	Il est produit de la même manière que l'hydrogène gris, mais avec une gestion du dioxyde de carbone, qui est soit capté et stocké (CCS), soit capté et utilisé (CCUS).

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Hydrogène Vert	Il est produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité provenant de sources renouvelables. Ce processus décompose la molécule d'eau (H ₂ O) sous l'effet d'un courant électrique pour produire de l'hydrogène (H ₂) et de l'oxygène (O ₂). L'hydrogène vert est particulièrement important dans la transition énergétique, en tant que moyen de stockage de l'énergie renouvelable intermittente (solaire, éolien), et pour la décarbonations des secteurs difficiles à électrifier.
-----------------------	--

I.6.Le stockage de l'hydrogène:

Trois grandes familles se distinguent pour le stockage de l'hydrogène: les voies solides, liquides et gazeuses[13].

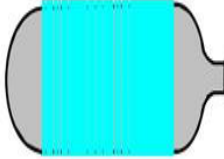
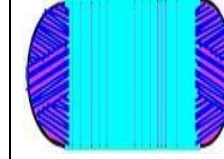
I.6.1.Stockage gazeux :

La technologie de stockage gazeux est la plus simple et la plus répandue. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stockée est importante. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales allant de 300 à 350 bars (30 à 35 MPa), voire 480 bars. Les recherches actuelles visent à créer des réservoirs gazeux à 700 bars afin d'améliorer la capacité volumique, qui est le principal inconvénient de cette technologie[13].

Table I.4: Les différents types de réservoirs gazeux

	1	2	3	4
	réservoir cylindrique en métal	réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine.	réservoir constitué d'une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique	réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Schéma				
Réalisation				

I.6.2. Stockage liquide :

L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide en le refroidissant à des températures extrêmement basses, inférieures à $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bien que cette méthode permette de réduire considérablement le volume occupé par l'hydrogène, elle nécessite des installations spécialisées en cryogénie pour maintenir ces températures. Cependant, en raison de la grande quantité d'énergie requise, de la complexité du processus et de ses coûts élevés, cette méthode n'est pas encore envisagée pour un usage général, mais plutôt pour des applications spécifiques telles que le domaine aérospatial.

L'hydrogène est stocké dans des réservoirs de double paroi, entre ces dernier un espace contenant des super isolant ou d'air liquide son but est de limiter les échanges thermiques[14].

I.6.3. Stockage solide:

Le stockage solide fonctionne dans la condition standard de température et de pression.

Le stockage solide se présente sous plusieurs formes[15].

Le stockage de l'hydrogène sous une forme solide, c'est-à-dire conservé au sein d'un autre matériau, est aussi une piste de recherche prometteuse. Les méthodes de stockage de l'hydrogène sous forme solide sont des techniques mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau.

Un exemple est la formation d'hydrures métalliques solides par réaction de l'hydrogène avec certains alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux. Les matériaux parmi les plus prometteurs sont les composés à base de magnésium et les alanates.

Seulement une faible masse d'hydrogène peut être stockée dans ces matériaux, c'est pour l'instant l'inconvénient de cette technologie. En effet, les meilleurs matériaux permettent à ce

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

jour d'obtenir un rapport poids d'hydrogène au poids total du réservoir ne dépassant pas 2 à 3%.

Avant d'envisager des applications à grande échelle, il faut aussi maîtriser certains.

paramètres comme la cinétique, la température et la pression des cycles de charge et décharge de l'hydrogène dans ces matériaux.

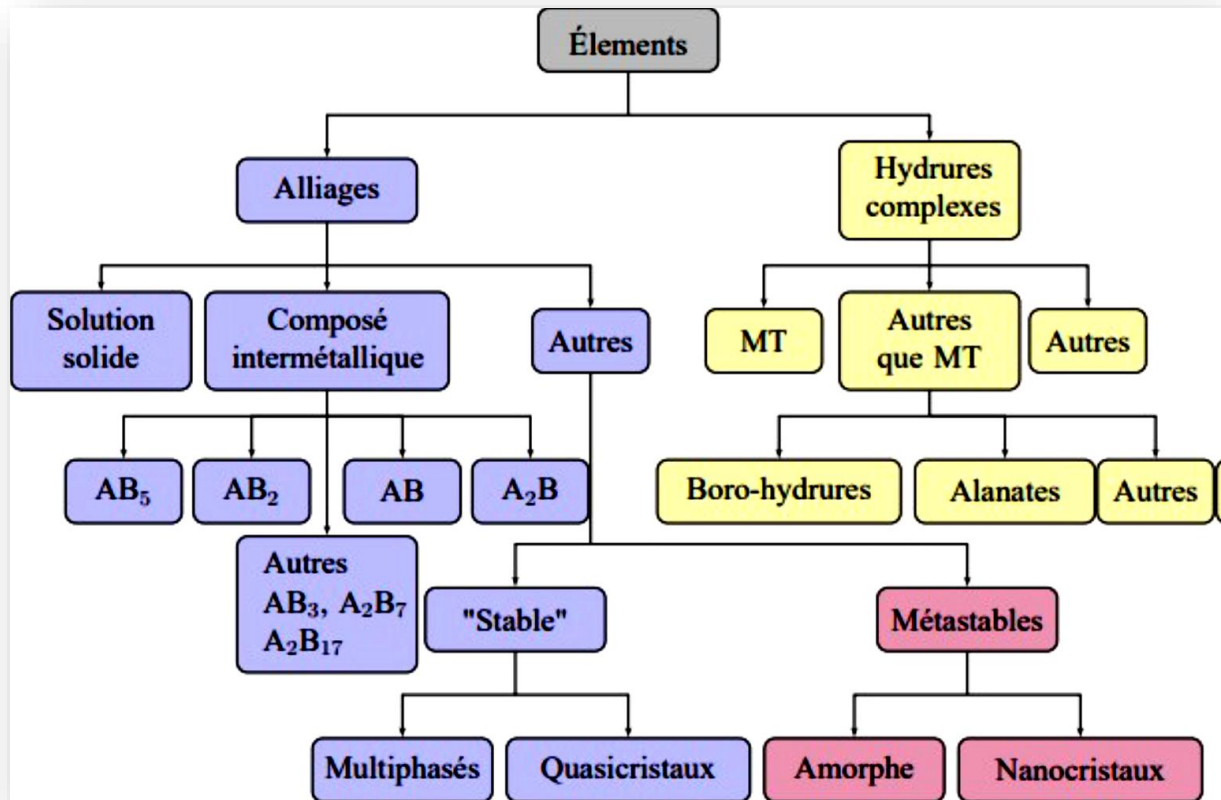


Figure I.5. Famille pour le stockage solide.

I.7. Transport et distribution

Comme dans chaque domaine commercial ou industrielle le transport et la distribution entre le centre de production aux consommateurs ou bien l'utilisateur est une étape très importante mais aussi avec le développement des techniques et du secteur de transports il y a plusieurs manières

I.7.1. Transport par canalisation

Ce type de transport peut permettre de fournir de l'hydrogène via un réseau de distribution par pipe auquel sont connectés plusieurs consommateurs, et cela les deux formes de l'hydrogène liquide et gazeuse mais le système de canalisation d'hydrogène gazeuses implique un investissement plus faible que celui des systèmes de conduites d'hydrogène liquide

I.7.2. Transport par ferroviaire

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Les chemins de fer peuvent aussi être une option pour la distribution de l'hydrogène en effet c'est une très bonne option vue la capacité de transporter jusqu'à 9100 kg d'hydrogène, avec des taux d'évaporation de 0.2% par jour, C'est dommage que pour des raisons d'écart entre l'infrastructure ferroviaire et les stations-services et des couts de transport très élevé lié au train, c'est peu probable qu'elle devienne une parmi les options les plus utilisées pour la distribution de l'hydrogène.

I.7.3.Transport maritime

Dans le cadre du programme de recherche World Energy Network, certains navires citernes d'hydrogène à grande échelle ont été étudiés en détail pour que cette option de transport qui permet de transporter de l'hydrogène liquide ou gazeux par bateau doté d'installation citernes spéciale devienne plus réalisable économiquement avec de grande quantité transportée

I.7.4.Transport routier

Comme dans plusieurs autres domaines le transport et la distribution de l'hydrogène se fait plus souvent par la méthode de transport routier autrement dit celle des camions, il peut être transporté sous forme gazeuse et il doit être comprimé à de très hautes pressions pour assurer les capacités des réservoirs à l'aide de cylindre haute pression de remorque tubulaire, mais aussi sous forme liquide dans des récipients cryogéniques.

Le transport et la distribution d'hydrogène par un système de pipelines est à l'heure actuelle la solution la plus compétitive d'un point de vue économique pour les gros volumes. Des réseaux de pipelines transportant de l'hydrogène gazeux existent d'ores et déjà en Europe et en Amérique du Nord, et s'étendent respectivement sur 1500 et 420 km. La France compte quant à elle plusieurs réseaux qui totalisent 303 km. Ils acheminent de l'hydrogène gazeux depuis le lieu de production jusqu'aux différents sites[16].

I.8.Les applications de l'énergie hydrogène:

L'hydrogène peut être converti en électricité, en chaleur ou en force motrice selon l'usage final. Il a l'avantage de présenter une capacité de stockage (problématique avec l'électricité) et de pouvoir être produit sans émission de CO₂. En tant que vecteur énergétique, il trouve ainsi[8].

I.8.1.Des applications stationnaires:

Stockage d'énergie dans les bâtiments en assurant une fourniture d'électricité et de chaleur grâce à la cogénération, ce qui permettrait le développement des bâtiments à énergie positive.

Des applications mobiles:

L'hydrogène peut alimenter des véhicules équipés de moteurs à combustion

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

fonctionnant au gaz. Par ailleurs, un réservoir d'hydrogène peut être associé à une pile combustible pour améliorer l'autonomie de véhicules électriques électro mobilité de 2eme génération, dite 2G, la première correspondant aux véhicules électriques.

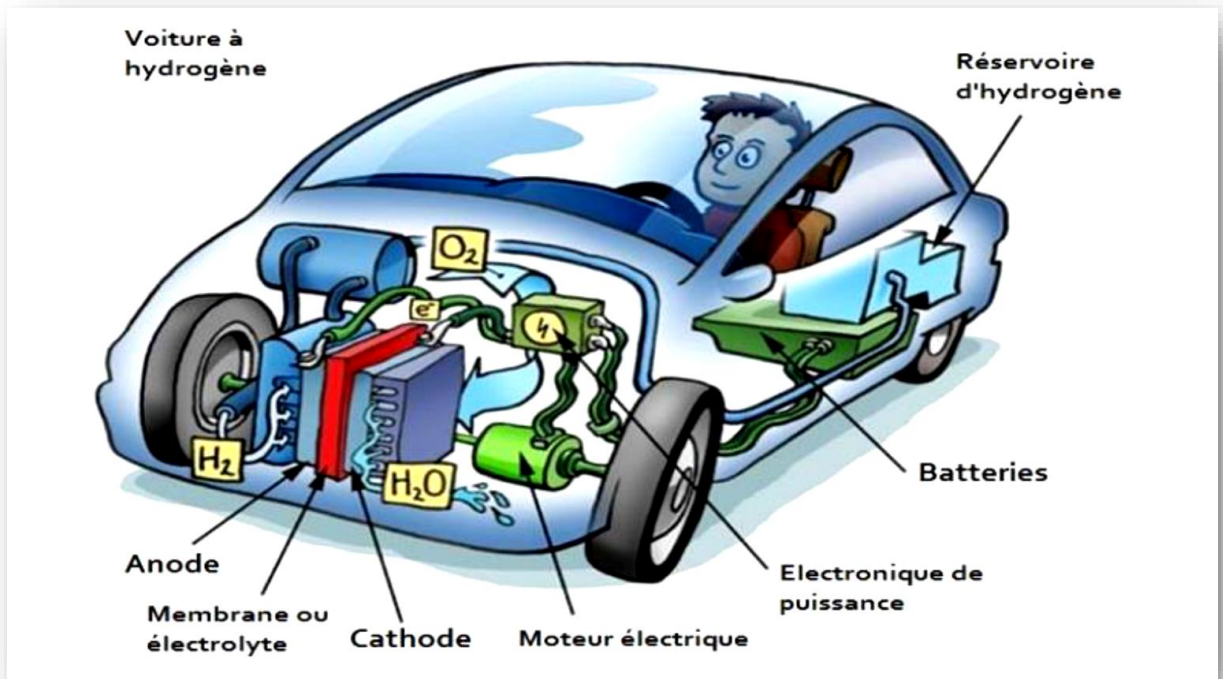


Figure I. 6 : Voiture à hydrogène

I.8.2.Des applications industrielles:

L'hydrogène est un composant chimique très employé dans l'industrie. Notons que l'hydrogène est déjà largement utilisé dans le domaine de l'aérospatial comme combustible pour la propulsion des fusées.



Figure I. 7: Générateur d'hydrogène d'oxygène pour l'industrie pharmaceutique
Dans ce figure on va présenter les différents procédés de production et les applications de
l'hydrogène.

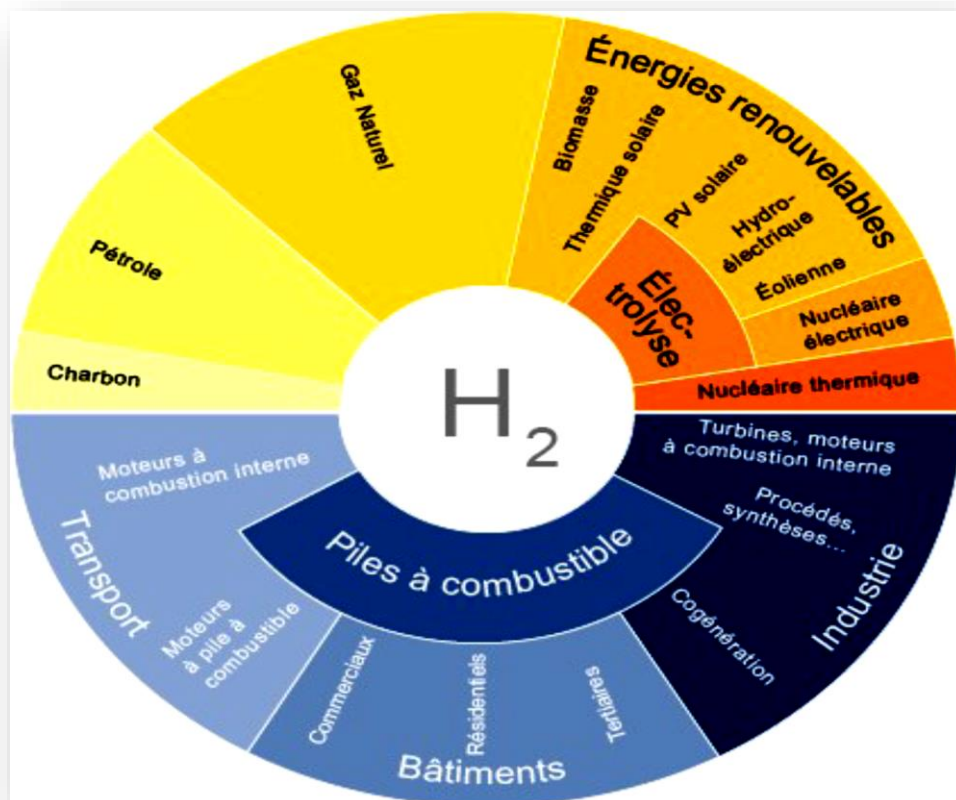


Figure I.8 : La chaîne de production et applications de l'hydrogène.

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

I.9. Avantages et inconvénients de l'hydrogène

I.9.1. Les avantages :

- L'avantage majeur est que l'hydrogène produit environ 2.8 fois l'énergie par unité de masse que l'essence.
- Quand l'hydrogène est brûlé, la seule émission qu'il fait est la vapeur d'eau, donc un avantage important de l'H₂ est une fois brûlé, le CO₂ n'est pas produit.
- L'H₂ est l'élément le plus abondant dans l'univers « eau, », ce qui représente environ 3/4 de toutes les matières.
- Réduction de la dépendance du pétrole.
- Non polluant.
- Non toxique.
- Très léger : diffusion aisée dans l'eau.
- Transport aisé.
- Facile à produire.
- Combustible idéal des piles[17].

II.9.2. Les inconvénients :

- Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel.
- Ses limites d'inflammabilité et de détonation avec l'air sont plus larges que celles du gaz naturel. En dehors d'une situation dite « confinée » « c'est-à-dire que le gaz est emprisonné avec de l'air dans un volume fermé ».
- L'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. En situation confinée, l'énergie explosive théorique par m³ de gaz est 3,5 fois plus faible pour l'hydrogène. L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois plus faible que pour celle d'hydrocarbures classiques.
- Sa flamme est presque invisible.
- Son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise[17].

I.10.Opportunités et défis de l'hydrogène:

Avec l'avancement des industries dans divers domaines, les opportunités de l'hydrogène se multiplient. D'un autre côté, cela s'accompagne de défis liés à son utilisation[18].

I.10.1. Opportunités pour l'hydrogène :

- L'hydrogène peut aider à relever divers défis énergétiques critiques. Il permet de décarbonner des secteurs tels que les transports, la chimie et la sidérurgie. Il contribue également à améliorer la qualité de l'air et à renforcer la sécurité énergétique. De plus, l'hydrogène offre de la flexibilité dans les systèmes énergétiques.
- L'hydrogène est polyvalent en termes d'approvisionnement et d'utilisation c'est un vecteur énergétique gratuit qui peut être produit à partir de plusieurs sources d'énergie.
- L'hydrogène peut permettre une plus grande contribution des énergies renouvelables. Il aide à compenser les fluctuations de la production d'énergie renouvelable et peut stocker de l'énergie pendant de longues périodes (jours, semaines, voire mois), facilitant ainsi le transport de l'énergie sur de longues distances.

I.10.2.Défis d'hydrogène :

- L'hydrogène est actuellement produit principalement à partir de gaz naturel et de charbon, ce qui entraîne d'importantes émissions de CO₂.
- Bien que les coûts de production d'hydrogène à partir d'énergie renouvelable diminuent rapidement, la production d'hydrogène à partir d'énergie à faible émission de carbone reste coûteuse.
- L'utilisation de l'hydrogène est actuellement limitée principalement au raffinage du pétrole et à la production d'ammoniac. Il doit être adopté de manière plus large dans des secteurs tels que les transports, les bâtiments et la production d'énergie pour contribuer de manière significative à la transition vers une énergie propre.
- Le développement de l'infrastructure de l'hydrogène est également un défi majeur. Il nécessite le développement de nouveaux pipelines et de solutions de transport efficaces et économiques pour soutenir une utilisation à grande échelle de l'hydrogène.
- Des barrières réglementaires existent qui limitent le développement de l'industrie de l'hydrogène propre, nécessitant une collaboration entre le gouvernement et l'industrie pour surmonter ces obstacles.

Chapitre I Étude théorique et bibliographique sur l'électrocatalyse et les matériaux avancés pour la production d'hydrogène"

Conclusion:

En fin de compte, l'importance de l'hydrogène dans le secteur industriel et en tant que source d'énergie propre apparaît clairement.

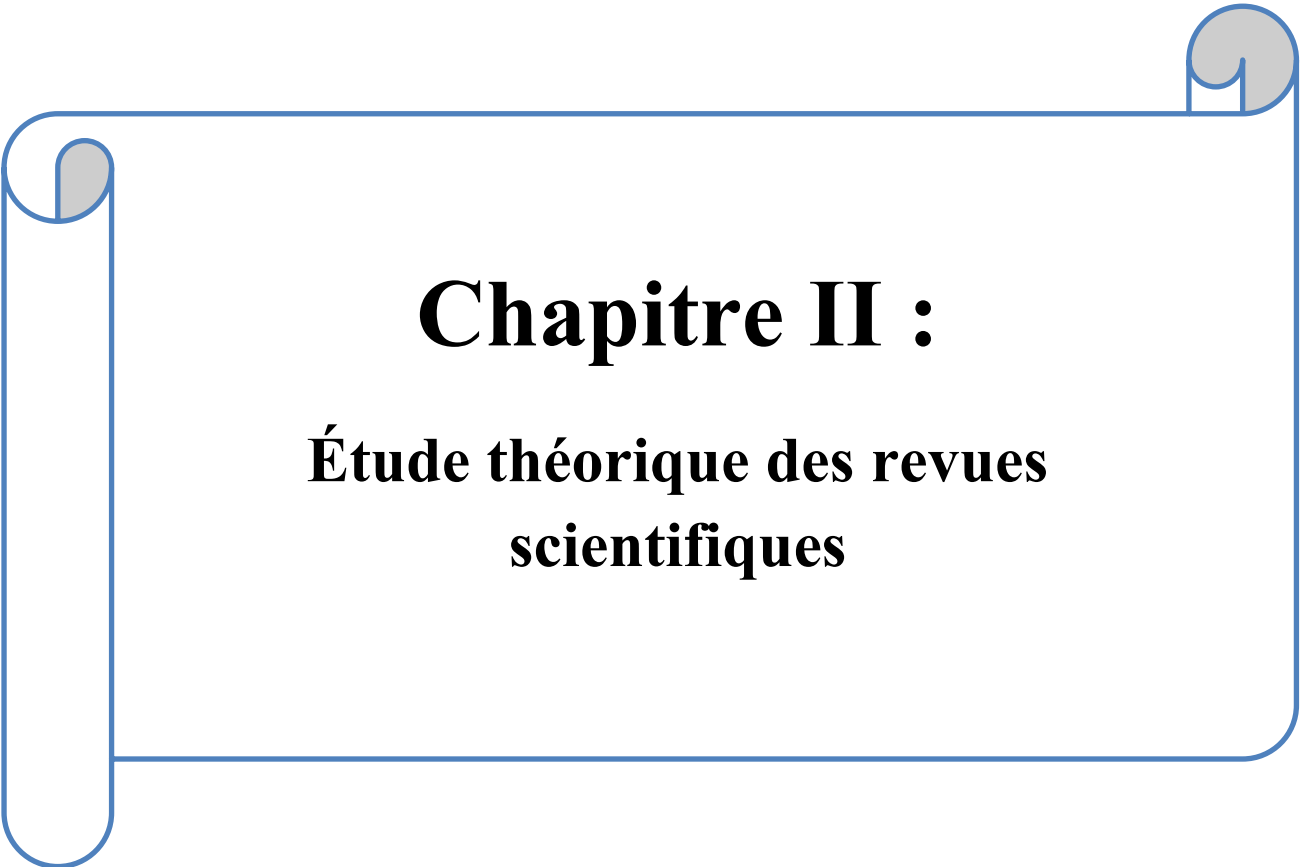
Quelle que soit la méthode utilisée pour son extraction, nous lui voyons un avenir prometteur dans les industries légères et lourdes.

Il contribue également à réduire la pollution générée par les centrales à pétrole utilisées pour la production d'électricité.

Cependant, il existe également de nombreux défis à surmonter pour le développer à l'aide de technologies modernes et l'utiliser.

Cela nécessite des investissements dans les infrastructures et la technologie.

En surmontant ces obstacles, le rôle principal de l'hydrogène réside dans la réalisation des objectifs de durabilité et de réduction des émissions de carbone, ainsi que dans la contribution à un avenir énergétique plus propre et plus efficace.

A decorative border resembling a rolled-up scroll, with a blue outline and grey shading on the scroll edges.

Chapitre II :

Étude théorique des revues scientifiques

Introduction du Chapitre

Le développement de technologies de conversion et de stockage d'énergie propres, telles que la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, repose fondamentalement sur la conception de matériaux électrocatalytiques avancés, hautement actifs et durables. Ce troisième chapitre est entièrement dédié à une étude théorique de quelques de travail de recherche. Dans un premier temps, les protocoles de synthèse et les méthodes de préparation méticuleuses des trois systèmes catalytiques étudiés, à savoir le catalyseur monatome PtSA/Cs₂SnI₆, le système hybride nanostructuré NiCo@C/MXene/CF, et enfin le matériau composite Ru@MWCNT. Par la suite, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique (MEB, MET, DRX et XPS) qui ont permis de valider la réussite de ces synthèses et de comprendre les interactions électroniques sous-jacentes. Enfin, ce chapitre se clôturera par une analyse rigoureuse et une discussion approfondie des performances électrochimiques obtenues, en mettant en relation les propriétés structurales des catalyseurs avec leur activité, leur cinétique, leur rendement faradaïque ainsi que leur stabilité à long terme.

II.1. Synthèse des Matériaux

II.1.1. Produits utilisés et propriétés physiques et chimiques

La rigueur expérimentale en chimie des matériaux et en électrocatalyse exige une sélection méticuleuse des réactifs chimiques, car la pureté, la composition et les propriétés intrinsèques des précurseurs influencent directement la morphologie finale, la distribution des sites actifs et, par conséquent les performances globales des catalyseurs synthétisés. L'utilisation de produits chimiques de haute pureté analytique permet d'éviter l'introduction d'impuretés indésirables qui pourraient empoisonner les sites catalytiques ou fausser les mesures électrochimiques lors des tests d'activité. Afin d'assurer la reproductibilité parfaite des protocoles expérimentaux mis en œuvre dans les trois études, une fiche d'identification technique détaillée de chaque produit a été établie[19], [20], [21].

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des précurseurs métalliques, des supports carbonés ou bidimensionnels, ainsi que les solvants et agents chimiques utilisés au cours des différentes étapes de manipulation

Tableau II.1 : Specifications techniques des réactifs et précurseurs chimiques utilisés

Produit chimique / précurseur	Formule chimique	Masse Molaire (g/mol)	Pureté %
Précurseur de platine	Pt – precursor	A compléter	≥99%
Précurseur de césium	Cs- precursor	A compléter	≥99%
Précurseur de étain	Sn- precursor	A compléter	≥99%
Précurseur de Nickel	Ni- precursor	A compléter	≥99%
Précurseur de Cobalt	Co- precursor	A compléter	≥99%
Phase Max / MXene	MXene	N/A	Haute
Mousse de Carbone	CF (carbon foam)	N/A	Pure
Chlorure de Ruthénium	RuCl_3	207.43	99.9%
Nanotubes de Carbone	MWCNT	N/A	>95%
Acide Chlorhydrique (Nettoyage / Attaque)	HCl	36.46	37%
Ethanol Absolu (Lavage)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	99.8%

II.1.1.1. Description théorique étendue et spécificités chimiques des réactifs

La compréhension des propriétés fondamentales répertoriées dans le Tableau III.1 permet d'expliquer les choix méthodologiques adoptés dans les trois travaux de recherche.

Dans la première étude, l'utilisation de l'acétate de césium (CsCH_3COO) et de l'acétate d'étain(II) ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) comme sources de cations est dictée par leur cinétique de dissolution rapide en présence d'un excès d'acide iodhydrique (HI). L'acide iodhydrique joue un double rôle fondamental : il agit d'une part comme un solvant d'attaque acide fort et, d'autre part, comme la source exclusive d'anions iodures (I^-) nécessaires à la précipitation de la phase pérovskite cubique stable Cs_2SnI_6 . Le choix d'un complexe de platine spécifique ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) dissous dans le chloroforme (CHCl_3) assure une dispersion moléculaire ultra-fine lors de la

phase d'imprégnation, condition sine qua non pour piéger le platine sous forme d'atomes isolés après le traitement thermique réducteur sous atmosphère gazeuse H_2/Ar [19].

Dans la deuxième étude, la mousse de cuivre (CF) ou de carbone est sélectionnée en raison de sa porosité macroscopique et de sa densité idéale ($= 8.96\text{g/cm}^3$), offrant un support d'électrode tridimensionnel stable. Les précurseurs de nitrates métalliques ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) possèdent une excellente solubilité dans le diméthylformamide (DMF), un solvant polaire aprotique qui stabilise le ligand acide téréphtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) afin de permettre l'auto-assemblage correct des structures métallo-organiques (NiCo-MOF). L'introduction de l'hydrazine (N_2H_4) comme agent réducteur et réactif de dégradation environnementale offre un potentiel thermodynamique bas, idéal pour optimiser la consommation énergétique globale[20]. Enfin, pour la troisième étude, le choix du chlorure de ruthénium ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur se justifie par sa capacité à se décomposer thermiquement à une température modérée de 300°C sur la surface conductrice fibreuse des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs). Les milieux d'évaluation hautement corrosifs, à savoir l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH), imposent l'utilisation de supports carbonés de grande inertie chimique pour éviter la dégradation ou la dissolution du catalyseur au cours des cycles de fonctionnement[21].

II.1.2. Protocoles Expérimentaux et Spécifications

II.1.2.1. Synthèse du catalyseur monatome PtSA/ Cs_2SnI_6 :

A. Propriétés physico-chimiques :

La sélection des précurseurs pour la synthèse de la pérovskite entièrement inorganique et sans plomb Cs_2SnI_6 dopée par des atomes isolés de platine (PtSA) répond à des critères thermodynamiques. La pureté des réactifs, leur masse molaire, ainsi que leurs comportements thermiques (points de fusion et d'ébullition) dictent la cinétique de la réaction hydrothermale et le rendement final du matériau[19].

Afin de détailler l'environnement technique de cette première phase expérimentale, le tableau suivant rassemble les caractéristiques réelles des produits chimiques exploités.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques et thermiques des réactifs utilisés

Réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Principales propriétés chimiques
Acétate de césium	CsCH_3COO	191.91	$\approx 2.35 \text{ g/cm}^3$	≈ 194	Décomposition avant ébullition	Composé hygroscopique et thermiquement stable, utilisé comme source de Cs^+ dans les matériaux pérovskites
Acétate d'étain(II)	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	236.75	$\approx 2.10 \text{ g/cm}^3$	180–200 (décomp.)	Décomposition thermique	Agent réducteur sensible à l'oxydation, précurseur des composés à base d'étain
Acide iodhydrique	HI	127.91	$\approx 1.70 \text{ g/cm}^3$	≈ -50	≈ 127	Acide fort et puissant agent réducteur, utilisé dans les réactions d'ioduration
Platine	Pt	195.08	21.45 g/cm^3	1768	3825	Métal noble présentant une excellente stabilité thermique et catalytique
Chloroforme	CHCl_3	119.38	1.48 g/cm^3	-63.5	61.2	Solvant organique volatil utilisé dans les procédés d'extraction et de synthèse
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60.10	0.785 g/cm^3	-89	82.6	Solvant polaire volatil et inflammable largement utilisé en laboratoire

Mélange gazeux (H ₂ /Ar)	H ₂ + Ar	Variabl e	< 1 g/L	Variable	Variable	Atmosphère réductrice et inerte utilisée lors des traitements thermiques
Acide phosphoreux	H ₃ PO ₃	82.00	≈ 1.65 g/cm ³	73–74	Décompositio n thermique	Agent réducteur utilisé dans la synthèse chimique et la préparation des phosphites

B. Description approfondie du comportement des réactifs (Discussion technique)

L'analyse des données du Tableau III.2 montre l'importance de chaque paramètre physique. Par exemple, l'acétate d'étain (II) (Sn(CH₃COO)₂) possède un point de fusion avec décomposition situé entre 180°C et 200°C. Cette sensibilité thermique élevée impose de contrôler strictement la température lors de la phase hydrothermale préliminaire afin d'éviter une dégradation prématurée du précurseur avant la formation complète de la phase pérovskite. De plus, sa nature d'agent réducteur sensible à l'oxydation exige des conditions de stockage et de manipulation optimales pour empêcher la transition non désirée du Sn²⁺ vers le Sn⁴⁺ à l'air libre avant la réaction.

D'autre part, l'acide iodhydrique (HI), avec sa densité de =1.70g/cm³ et son point d'ébullition à = 127°C, intervient en excès comme un acide fort et un puissant agent réducteur. Cet excès est calculé pour saturer le milieu en ions iodures (I⁻) et stabiliser la matrice octaédrique, car le composé Cs₂SnI₆ final doit présenter une insolubilité totale et une stabilité chimique absolue dans ce système acide à température ambiante. Le chloroforme (CHCl₃) et l'isopropanol (C₃H₈O) sont choisis rationnellement pour leurs propriétés de solvants volatils (points d'ébullition respectifs de 61.2°C et 82.6°C), ce qui facilite grandement leur élimination totale lors des étapes de lavage et de séchage sous vide sans laisser de résidus organiques sur le catalyseur. Enfin, le traitement thermique d'activation se déroule sous une atmosphère contrôlée de mélange gazeux (H₂/Ar). Ce mélange combine l'inertie de l'argon (Ar) avec le pouvoir réducteur de l'hydrogène (H₂) pour transformer le complexe de platine imprégné en atomes isolés de Pt⁰ solidement fixés, sans provoquer d'agglomération en nanoparticules métalliques[19].

C. Procédure de préparation détaillée du PtSA/Cs₂SnI₆ (Méthode hydrothermale monotope)

Le protocole expérimental de préparation du catalyseur innovant PtSA/Cs₂SnI₆ se déroule rigoureusement en trois étapes principales et successives, garantissant l'obtention d'une phase cristalline pure avec un rendement très élevé de 93%:

Synthèse de la matrice pérovskite pure (Cs₂SnI₆) : La procédure commence par l'introduction synchrone de l'acétate de césium et de l'acétate d'étain (II) dans un autoclave en téflon. Un excès rigoureusement mesuré d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique (HI) est ensuite ajouté au mélange. L'autoclave est scellé hermétiquement et soumis à un traitement hydrothermal monotope à une température constante de 150°C pendant une durée précise de deux heures. Ce processus permet la précipitation complète de la poudre de Cs₂SnI₆ qui adopte une morphologie octaédrique hautement cristalline, correspondant parfaitement à la phase cubique standard (fiche JCPDS n° 51-0466).

Étape d'imprégnation moléculaire du platine : La poudre de Cs₂SnI₆ obtenue précédemment est collectée, puis dispersée de manière homogène dans un volume défini de chloroforme (CHCl₃). Une quantité calculée avec précision du complexe de platine, spécifiquement l'acétylacétonate de platine (Pt(acac)₂), est introduite dans la suspension. L'ensemble est soumis à un traitement par ultrasons puissants pendant 30 minutes pour casser les agglomérats et favoriser l'adsorption de surface, suivi d'une agitation magnétique vigoureuse et continue pendant 12 heures à température ambiante. Cette durée prolongée permet un ancrage uniforme du complexe de platine sur les sites de coordination de la pérovskite.

Lavage, séchage et activation thermique : Le précipité ainsi imprégné est récupéré par filtration, puis lavé minutieusement avec de l'isopropanol volatil pour éliminer tout excès de ligand ou de solvant non réagi. Après un séchage complet, la poudre est transférée dans un nacelle en alumine placée au centre d'un four tubulaire. Le traitement thermique d'activation et de recuit est appliqué à une température rigoureuse de 160°C pendant une durée d'une heure. Ce recuit est impérativement réalisé sous une atmosphère réductrice et inerte composée d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'argon (5% H₂/Ar ou H₂+Ar). Ce processus induit la décomposition thermique du complexe organique et stabilise chimiquement les atomes de platine sous forme de sites isolés (PtSA) coordonnés avec trois atomes d'iode superficiels (Pt-I₃), sans aucune formation d'agrégats métalliques[19].

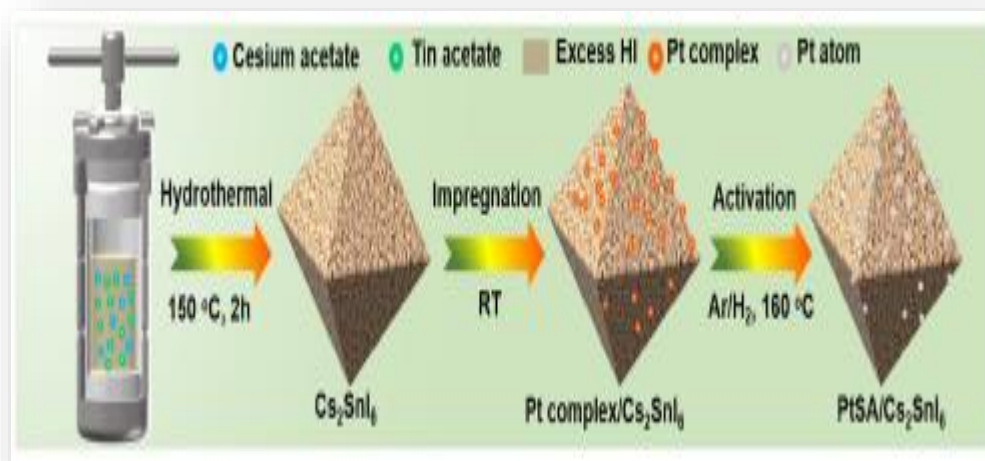


Figure II.1 : Schéma du processus de préparation du catalyseur PtSA/Cs₂SnI₆[19].

II.1.2.2. Synthèse du système hybride NiCo@C/MXene/CF

A. Propriétés physico-chimiques

La préparation de l'hétérostructure tridimensionnelle à base de réseaux métal-organiques (MOFs) de Nickel et de Cobalt, combinée avec des feuillets bidimensionnels de MXene et supportée sur une matrice poreuse, nécessite un contrôle rigoureux des propriétés thermiques, des densités et des masses molaires des réactifs. Ces paramètres physico-chimiques sont indispensables pour réguler la cinétique de nucléation des nanocristaux de NiCo et assurer un agencement structural parfait sans dégradation prématurée des composants[20].

Le tableau suivant regroupe les spécifications techniques de tous les réactifs et solvants impliqués exclusivement dans la réalisation de cette deuxième étude :

Tableau II.3 : Spécifications physico-chimiques

Matériau Réactif	Formule chimique	Aspect physique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Densité	Solubilité	Température de fusion / décomposition	Température d'ébullition	Propriétés chimiques principales	Applications / Remarques
Cuivre mousse (CF)	Cu	Structure poreuse métallique rouge-orangée	63.55	≈ 8.96 g·cm ⁻³	Insoluble dans l'eau	1085 °C	2562 °C	Excellente conductivité électrique et thermique	Support d'électrode, catalyse électrochimique
MXene (Ti₃C₂T_x)	Ti ₃ C ₂ T _x	Poudre noire ou feuillets 2D	Variable	≈ 3.5–5 g·cm ⁻³	Dispersible dans l'eau	> 800 °C	—	Haute conductivité et activité électrochimique	Supercondensateurs, batteries

Ni(NO₃)₂·6 H₂O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cristaux verts	290.79	≈ 2.05 g·cm ⁻³	Très soluble	≈ 56–100 °C	—	Agent oxydant	Précurseur de catalyseurs
Co(NO₃)₂·6 H₂O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cristaux rouges-violet	291.03	≈ 1.88 g·cm ⁻³	Très soluble	≈ 55 °C	—	Oxydant modéré	Préparation d'électrodes
Acide téréphthalique	C ₈ H ₆ O ₄	Poudre blanche	166.13	≈ 1.52 g·cm ⁻³	Faiblement soluble	≈ 300 °C	—	Acide aromatique stable	Synthèse de MOFs
DMF	C ₃ H ₇ NO	Liquide incolore	73.09	≈ 0.944 g·cm ⁻³	Miscible à l'eau	–61 °C	153 °C	Solvant polaire aprotique	Synthèse organique
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	Liquide volatil	46.07	≈ 0.789 g·cm ⁻³	Miscible à l'eau	–114 °C	78.37 °C	Solvant polaire inflammable	Nettoyage et synthèse
Eau de mer	Mélange ionique	Liquide transparent	Variable	≈ 1.02–1.03 g·cm ⁻³	—	≈ –2 °C	≈ 100–102 °C	Conductivité ionique élevée	Électrolyte naturel
Hydrazine	N ₂ H ₄	Liquide incolore	32.05	≈ 1.01 g·cm ⁻³	Miscible à l'eau	2 °C	113.5 °C	Agent réducteur puissant	Réduction chimique

B. Analyse thermodynamique et chimique des réactifs (Discussion technique)

L'examen approfondi des données du Tableau III.3 met en évidence la complémentarité des réactifs choisis. Les précurseurs de nitrate de nickel et de nitrate de cobalt possèdent des points de fusion bas, ce qui signifie qu'ils libèrent facilement leurs molécules d'eau de cristallisation dès le début du chauffage, facilitant l'interaction rapide des ions métalliques libres avec les groupements carboxylates de l'acide téréphthalique. Ce ligand organique présente une excellente stabilité thermique jusqu'à environ 300°C, une propriété indispensable pour maintenir la charpente cristalline du réseau métallo-organique stable durant toute la phase de croissance hydrothermale.

Le Diméthylformamide est le solvant de choix en raison de son point d'ébullition élevé (153°C) et de sa constante diélectrique appropriée, permettant une dissolution totale de l'acide téréphtalique qui est insoluble dans l'eau pure. Concernant la phase de pyrolyse, l'introduction du gaz ammoniac à haute température joue un rôle réactif crucial. Étant un gaz volatil et alcalin à température ambiante, l'ammoniac réagit avec la structure carbonée issue du réseau métallo-organique pour induire des processus de dopage à l'azote et de réduction thermique contrôlée, transformant la matrice en carbone conducteur dopé tout en réduisant les ions de nickel et de cobalt en alliage cristallin. Enfin, les feuillets de MXene, grâce à leur excellente stabilité thermique supérieure à 800°C et leur hydrophilie, s'intègrent parfaitement dans le réseau poreux de la mousse métallique, créant des chemins de conduction balistique indispensables pour abaisser la résistance de transfert de charge globale[20].

C. Procédure de préparation détaillée du système NiCo@C/MXene/CF (Méthode de pyrolyse contrôlée)

Le protocole expérimental appliqué pour l'élaboration de cette hétérostructure complexe repose sur une stratégie d'ingénierie d'interface en plusieurs étapes, aboutissant à un rendement de synthèse final remarquable de 89% :

Préparation du précurseur bimétallique : La première étape consiste à dissoudre des quantités stœchiométriques de nitrate de nickel hexahydraté et de nitrate de cobalt hexahydraté dans un volume optimisé de N,N-diméthylformamide. Après obtention d'une solution limpide sous agitation magnétique, le ligand acide téréphtalique est introduit. Le mélange est agité vigoureusement jusqu'à homogénéisation complète. En parallèle, la mousse métallique préalablement nettoyée à l'acide et décorée par les feuillets de MXene est immergée verticalement dans la solution réactionnelle. L'ensemble est transféré dans un réacteur hydrothermal scellé.

Traitement hydrothermal et croissance sur support : Le réacteur est placé dans une étuve programmée à une température contrôlée pour permettre l'auto-assemblage et la croissance in situ des nanocristaux de réseau métallo-organique directement sur l'hétérostructure tridimensionnelle. Après refroidissement naturel à température ambiante, l'électrode hybride ainsi obtenue est retirée, lavée abondamment avec du solvant pur puis de l'éthanol pour éliminer les molécules de ligands libres, et séchée à 60°C sous vide pendant une nuit.

Carbonisation et activation par pyrolyse sous gaz ammoniac (NH₃) : L'échantillon séché est ensuite introduit dans une nacelle en quartz et placé dans un four tubulaire étanche. Le processus de traitement thermique est lancé sous un flux continu de gaz ammoniac pur. La température du four est augmentée de manière linéaire jusqu'à atteindre un palier rigoureux de 500°C, maintenu de façon constante pendant une durée de deux heures. Au cours de cette étape de

pyrolyse à 500°C, le squelette organique subit une carbonisation complète, se transformant en une couche de carbone protectrice ultra-fine dopée à l'azote, tandis que les ions de nickel et de cobalt sont réduits simultanément pour former des nanoparticules d'alliage métallique cristallin. Le produit fini obtenu, hautement stable et conducteur, est le système intégré NiCoC/MXene/CF, optimisé pour les réactions couplées de dégagement d'hydrogène et d'oxydation de l'hydrazine[20].

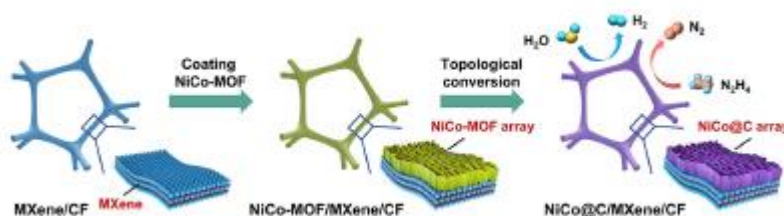


Figure II.2 : schématique de la stratégie de synthèse du NiCoC/MXene/CF [20]

II.1.2.3. Synthèse du catalyseur RuMWCNT

A. Propriétés physico-chimiques

L'élaboration du catalyseur composite RuMWCNT repose sur le dépôt thermique de nanoparticules de ruthénium métallique sur la surface externe de nanotubes de carbone multi-parois. La réussite de ce protocole dépend des caractéristiques structurales, des masses molaires et de la stabilité thermique des précurseurs. Ces propriétés physiques dictent la cinétique de réduction et garantissent une dispersion homogène du métal noble sans altérer l'intégrité du support carboné[21].

Le tableau suivant regroupe les spécifications techniques de tous les réactifs et milieux d'évaluation impliqués dans cette troisième étude :

Tableau II.4 : Spécifications physico-chimiques

Matériau Réactif	Formule chimique	Aspect physique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Densité	Solubilité	Température de fusion / décomposition	Température d'ébullition	Propriétés chimiques principales	Applications / Remarques
RuCl₃·xH₂O	RuCl ₃ ·xH ₂ O	Poudre brun-noir	Variable	≈ 3.1 g·cm ⁻³	Soluble dans l'eau	> 500 °C	—	Précurseur catalytique	Électrocatalyse HER/OER
MWCNTs	C	Poudre noire fibreuse	Variable	≈ 1.3–2.1 g·cm ⁻³	Insolubles	> 600 °C	—	Très forte conductivité	Composites et électrode
Pt/C	Pt/C	Poudre noire	Variable	≈ 1.5–2.5 g·cm ⁻³	Insoluble	Stable à haute température	—	Excellent catalyseur	Piles à combustible

H₂SO₄	H ₂ SO ₄	Liqui de incol ore	98.08	≈ 1.84 g·c m ⁻³	Miscib le à l'eau	10 °C	337 °C	Acide fort et déshydra tant	Électrolyte et synthèse
KOH	KOH	Poudr e blanc he	56.11	≈ 2.12 g·c m ⁻³	Très soluble	360 °C	1320 °C	Base forte	Électrolyse et batteries

B. Analyse thermodynamique et chimique des réactifs (Discussion technique)

L'examen des données du Tableau III.4 permet d'expliquer les conditions opératoires retenues pour cette méthode de dépôt thermique. Le chlorure de ruthénium présente une température de décomposition supérieure à 500°C sous sa forme pure, mais en présence d'un support carboné activé, la température requise pour sa réduction thermique en ruthénium métallique est abaissée à un palier rigoureux de 300°C. Cette température modérée préserve l'intégrité structurale des nanotubes de carbone multi-parois, qui possèdent une stabilité thermique supérieure à 3000°C sous atmosphère inerte.

La densité élevée de l'acide sulfurique (1.84g/cm³) et la forte alcalinité de l'hydroxyde de potassium représentent des milieux chimiques agressifs. Le choix des nanotubes de carbone comme support est justifié par leur inertie chimique totale face à ces deux électrolytes, ce qui empêche la corrosion du catalyseur lors des tests de durabilité. Enfin, l'utilisation exclusive d'eau désionisée élimine tout risque de contamination par des ions spectateurs qui pourraient bloquer les sites actifs du ruthénium[21].

C. Procédure de préparation détaillée du RuMWCNT (Méthode de dépôt thermique contrôlé)

Le protocole expérimental appliqué pour la synthèse du catalyseur RuMWCNT est basé sur une méthode de calcination et de réduction directe, permettant d'atteindre un rendement de réaction final de 91% :

Activation et fonctionnalisation des nanotubes de carbone : Avant toute introduction du métal, les nanotubes de carbone multi-parois bruts subissent un traitement d'oxydation acide pour éliminer les impuretés métalliques de synthèse et créer des groupements fonctionnels oxygénés en surface. Les nanotubes est dispersés dans une solution d'acide, filtrés, lavés abondamment avec de l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, puis séchés complètement.

Imprégnation du précurseur de ruthénium : Une masse précise de nanotubes de carbone activés est dispersée dans un volume défini d'eau désionisée par traitement aux ultrasons afin d'obtenir une suspension homogène. Ensuite, une quantité calculée de chlorure de ruthénium est ajoutée à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique vigoureuse pendant

plusieurs heures pour favoriser l'adsorption des ions Ru^{3+} sur les sites actifs du support carboné. Le solvant est ensuite évaporé lentement pour obtenir une poudre sèche imprégnée.

Réduction thermique et calcination : La poudre sèche est transférée dans une nacelle en quartz placée à l'intérieur d'un four tubulaire. Le traitement thermique est effectué à une température constante de 300°C pendant une durée précise de trois heures sous un flux gazeux contrôlé. Ce processus de dépôt thermique à 300°C assure la décomposition complète du chlorure de ruthénium et sa réduction en nanoparticules de ruthénium métallique hautement dispersées sur les parois des nanotubes, donnant le catalyseur final RuMWCNT[21].

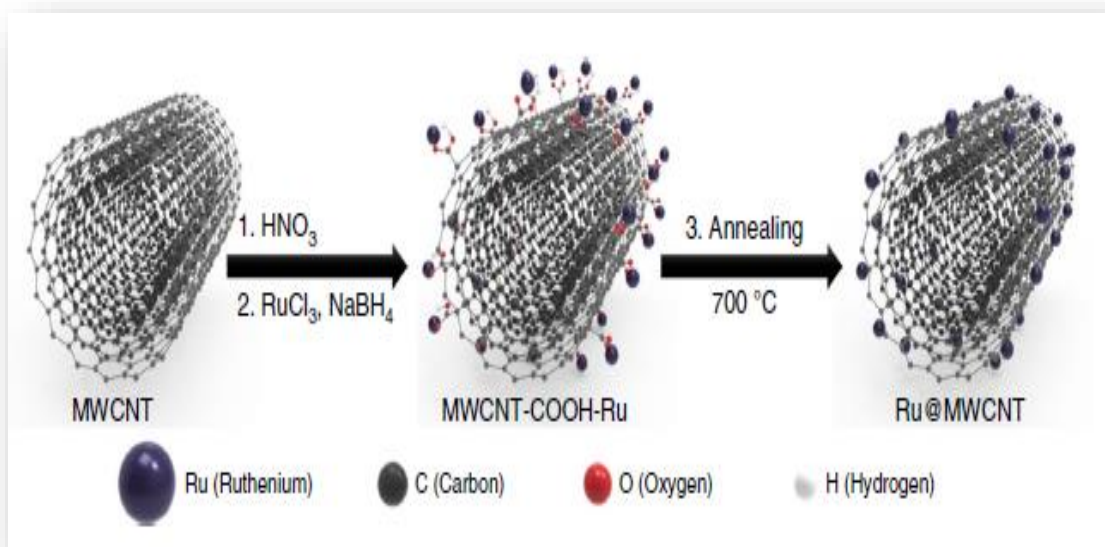


Figure II.3 : schématique des étapes du procédé de fabrication du catalyseur Ru@MWCNT [21]

II.2. Résultats et Discussion

II.2.1. Les résultats de Caractérisation

La validation rigoureuse de la réussite des protocoles de synthèse et la compréhension approfondie des relations entre la structure atomique et les performances électrocatalytiques nécessitent l'utilisation combinée de plusieurs techniques de caractérisation avancées. Ces outils analytiques permettent d'explorer la matière à différentes échelles, allant de la morphologie macroscopique et microscopique jusqu'à l'environnement électronique des atomes isolés. Dans cette section, nous détaillons les principes fondamentaux et les conditions opératoires des quatre techniques majeures exploitées dans ce travail : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Microscopie Électronique en Transmission (MET) et la Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)[19], [20], [21].

II.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

A. Principe fondamental de la technique

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive fondamentale pour l'identification des phases cristallines et la détermination de la structure à long terme des matériaux solides. Le principe repose sur l'interaction élastique entre un faisceau de rayons X monochromatiques incident et les nuages électroniques des atomes organisés en réseaux périodiques. Lorsque les ondes diffusées par les différents plans réticulaires d'un cristal sont en phase, elles donnent lieu à des interférences constructives. Ce phénomène est régi mathématiquement par la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n \lambda$$

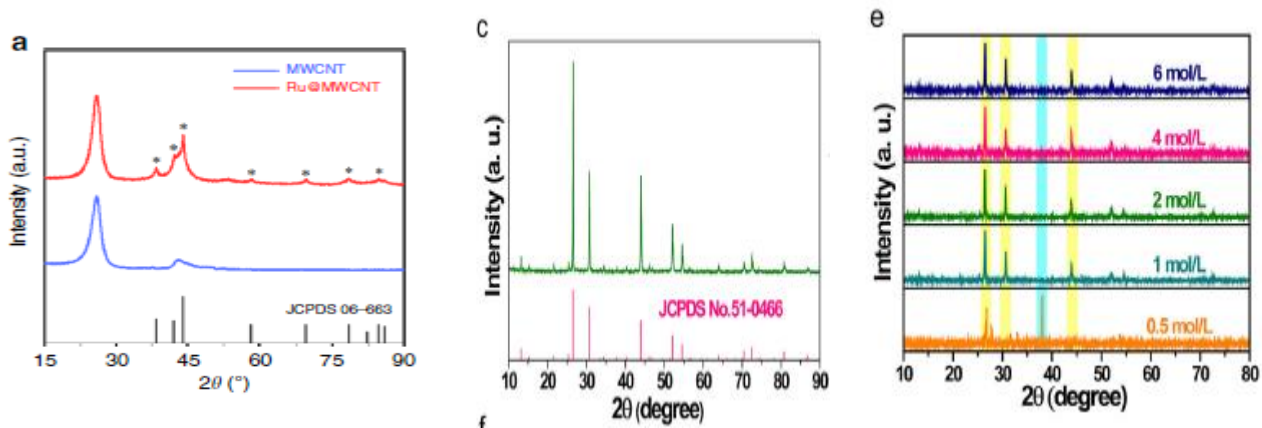
Où d représente la distance interréticulaire entre deux plans cristallins successifs, θ est l'angle d'incidence du faisceau, n est l'ordre de diffraction (généralement égal à 1), et λ correspond à la longueur d'onde des rayons X émis par la source (généralement l'anode de cuivre, $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406\text{nm}$). Les angles pour lesquels les conditions de diffraction sont satisfaites se traduisent par des pics d'intensité sur le diffractogramme.

B. Rôle spécifique dans l'évaluation

Pour le système $\text{PtSA/Cs}_2\text{SnI}_6$: La DRX est indispensable pour confirmer la pureté de la phase cristalline de la matrice pérovskite cubique stable. Elle permet de vérifier l'absence de pics parasites liés à des phases secondaires comme l'iodure de césium (CsI) ou les oxydes d'étain. De plus, l'absence de pics de diffraction associés au platine métallique démontre que le platine ne s'est pas aggloméré et valide l'hypothèse de la dispersion sous forme d'atomes isolés.

Pour le système NiCo@C/MXene/CF : Cette technique permet de suivre les transformations structurales lors de la pyrolyse à 500°C sous flux d'ammoniac. Elle confirme la disparition de la phase cristalline initiale du réseau métallo-organique (MOF) et l'apparition des pics caractéristiques de la phase alliage bimétallique NiCo, tout en surveillant l'espacement interfoliaire des feuillets de MXene après l'intégration.

Pour le système Ru@MWCNT : La DRX identifie la structure hexagonale compacte des nanoparticules de ruthénium métallique déposées à 300°C . Elle permet également de distinguer le pic large correspondant aux plans graphitiques des nanotubes de carbone multi-parois.



Diagrammes PXRD des précipités de Cs₂SnI₆(e)

Diagramme PXRD de Cs₂SnI₆(c)

Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre. Astérisques dans Ru@MWCNT(a)

II.2.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

A. Principe fondamental de la technique

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images topographiques de haute résolution de la surface des échantillons solides. Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires hautement focalisé et accéléré sous une tension variant généralement de 1 à 30 kV. Les interactions entre les électrons incidents et la matière produisent différentes types d'émissions, principalement :

Les électrons secondaires : Émis à faible profondeur après des chocs inélastiques, ils possèdent une faible énergie et fournissent des informations très précises sur la topographie de surface et le relief.

Les électrons rétrodiffusés : Émis après des chocs élastiques à des profondeurs plus importantes, leur intensité dépend fortement du numéro atomique moyen de la zone impactée, offrant un contraste chimique direct.

Le MEB est souvent couplé à un système de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), permettant d'analyser qualitativement et quantitativement la composition élémentaire locale et de réaliser des cartographies de distribution des éléments.

B. Rôle spécifique dans l'évaluation des trois Les catalyseurs :

Pour le système PtSA/Cs₂SnI₆ : Le MEB permet d'observer la morphologie globale des cristaux de la pérovskite, mettant en évidence des structures octaédriques régulières et homogènes après la synthèse hydrothermale.

Pour le système NiCo@C/MXene/CF : Cette technique est cruciale pour visualiser l'architecture tridimensionnelle. Elle montre la couverture continue de la mousse de cuivre

poreuse par les feuillets de MXene et la croissance in situ des réseaux de nanofleurs dérivés du MOF, confirmant le maintien de la porosité ouverte après pyrolyse.

Pour le système Ru@MWCNT : Le MEB permet d'évaluer l'organisation en réseau enchevêtré des nanotubes de carbone et de vérifier l'absence d'agglomérations macroscopiques de précurseurs de ruthénium mal décomposés.

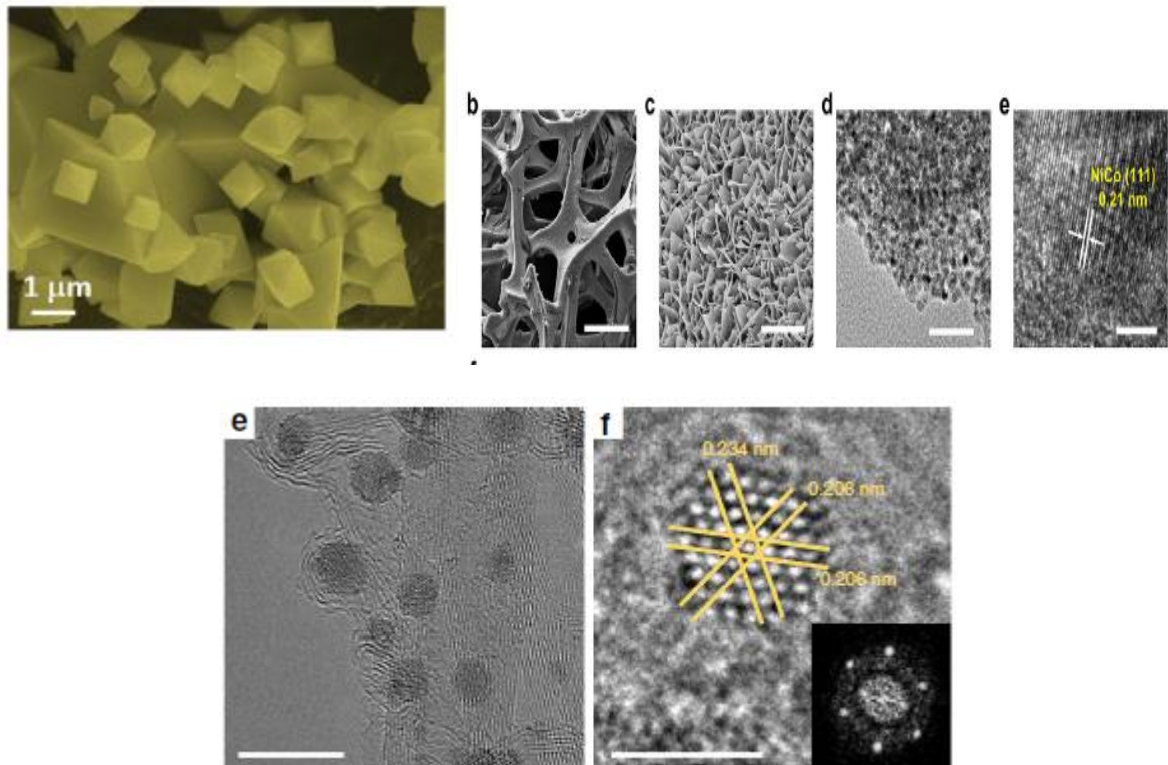


Figure II.4 : Image SEM de Cs_2SnI_6 sur NiCoC . Nanoparticule de Ru

II.2.4. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

A. Principe fondamental de la technique

La microscopie électronique en transmission offre une résolution spatiale ultime, atteignant l'échelle atomique. Contrairement au MEB, le principe repose sur la détection des électrons qui traversent un échantillon préalablement préparé pour être extrêmement mince (épaisseur inférieure à 100 nm). Le faisceau d'électrons accéléré à haute énergie (généralement 200 kV ou plus) subit des phénomènes d'absorption, de diffusion et de diffraction en traversant la matière. Le mode haute résolution (HR-TEM) permet de visualiser directement les franges d'interférence correspondant aux plans atomiques, facilitant la mesure des distances interréticulaires et l'identification des orientations cristallographiques. Couplé au mode de balayage en transmission avec un détecteur annulaire à grand angle (HAADF-STEM), le contraste devient proportionnel au carré du numéro atomique (Z^2), ce qui rend les atomes lourds hautement visibles sous forme de points brillants sur un support d'atomes légers.

B. Rôle spécifique dans l'évaluation des trois études

Pour le système PtSA/Cs₂SnI₆ : Le mode HAADF-STEM est l'outil direct indispensable pour prouver l'état isolé du platine. Il permet de visualiser les atomes individuels de platine (Z=78), apparaissant comme des points brillants isolés, parfaitement ancrés dans les sites atomiques de la matrice cristalline de Cs₂SnI₆, sans aucune trace de clusters.

Pour le système NiCo@C/MXene/CF : Le MET permet d'observer l'interface intime entre les feuillets de MXene et le carbone issu du MOF. Il révèle la taille nanométrique des particules d'alliage NiCo encapsulées dans la gaine de carbone protectrice ultra-fine.

Pour le système Ru@MWCNT : Cette technique permet de mesurer le diamètre des nanoparticules de ruthénium et de cartographier leur distribution homogène le long des parois externes des nanotubes de carbone, tout en mesurant la distance interatomique du ruthénium cristallin.

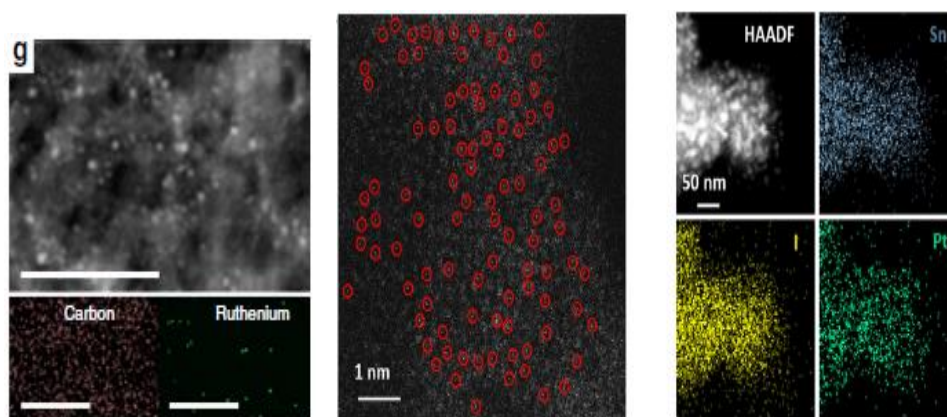


Figure II.5 : Images HAADF-STEM de PtSA /Cs₂SnI₆ et de Ru /MWCNT

II.2.5. Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS)

A. Principe fondamental de la technique

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X est une méthode d'analyse de surface ultra-sensible (profondeur d'analyse inférieure à 10 nm) qui permet de déterminer la composition élémentaire, les degrés d'oxydation et l'environnement électronique des atomes. Le principe est basé sur l'effet photoélectrique : l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X mous monochromatiques (généralement Al K α ou Mg K α). Les photons incidents transfèrent leur énergie aux électrons des couches de cœur des atomes de la surface.

Si l'énergie du photon ($h\nu$) est supérieure à l'énergie de liaison (E_b) de l'électron, ce dernier est éjecté avec une énergie cinétique (E_c) mesurée par un analyseur selon l'équation de Einstein :

$$E_b = h\nu - E_c - \phi$$

Où ϕ représente la fonction de travail du spectromètre. Les variations subtiles de l'énergie de liaison, appelées déplacements chimiques, traduisent les modifications du nuage électronique dues aux liaisons chimiques et aux transferts de charge.

B. Rôle spécifique dans l'évaluation des trois études

Pour le système PtSA/Cs₂SnI₆ : L'XPS permet d'élucider le degré d'oxydation exact des atomes isolés de platine. Elle met en évidence les signaux des orbitales Pt 4f et confirme leur état de coordination électronique avec les ions iodures de la structure environnante.

Pour le système NiCo@C/MXene/CF : Cette technique analyse l'état chimique de l'alliage de surface et quantifie précisément le taux de dopage à l'azote dans la matrice de carbone après la pyrolyse sous gaz ammoniac, révélant la présence de sites actifs de type azote pyridinique et pyrrolique.

Pour le système Ru@MWCNT : L'XPS confirme la réduction complète du précurseur en ruthénium métallique (Ru⁰) à travers l'étude des pics Ru 3d et Ru 3p, et évalue l'interaction électronique de transfert de charge entre le métal noble et le support conducteur carboné.

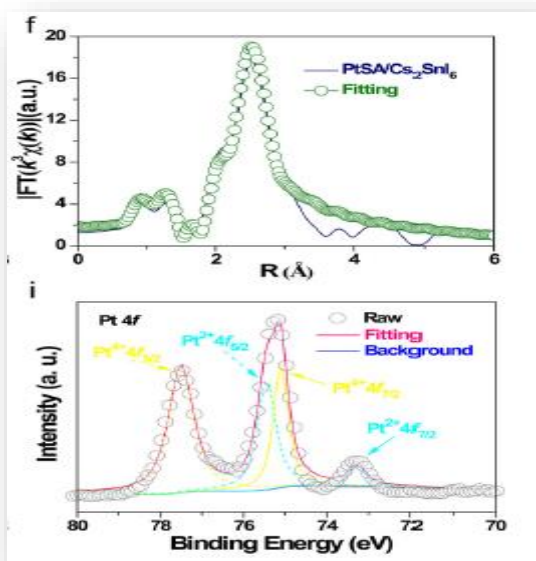


Figure II.6 : Spectroscopie XPS haute résolution de PtSA/Cs₂SnI₆.

II.3. Résultats et Discussion

Introduction de la section

L'évaluation des propriétés électrocatalytiques et la compréhension des mécanismes réactionnels des trois systèmes synthétisés (PtSA/Cs₂SnI₆, NiCo@C/MXene/CF et Ru@MWCNT) constituent l'étape cruciale pour valider l'efficacité de nos approches d'ingénierie atomique et d'interface. Cette section est dédiée à l'analyse comparative des performances cinétiques, de la sélectivité faradaïque et de la stabilité temporelle. À travers l'interprétation des données expérimentales, nous établissons des corrélations rigoureuses entre

la structure physico-chimique des nanomatériaux et leur comportement en milieu acide, alcalin ou en présence d'eau de mer.

II.3.1. Tableau comparatif des performances électrocatalytiques

Afin d'établir une corrélation directe et une comparaison rigoureuse entre les trois études développées dans ce travail, les principaux paramètres cinétiques et énergétiques ont été rassemblés dans le tableau synoptique suivant :

Tableau II.5 : Comparaison synoptique des indicateurs de performance des trois catalyseurs

Critères de comparaison	Le catalyseur (PtSA/Cs ₂ SnI ₆)	Le catalyseur (NiCo@C/MXene/CF)	Le catalyseur (Ru@MWCNT)
Type de technique	Photocatalyse	Électrolyse hybride	Électrocatalyse universelle
Milieu réactionnel	Solution acide forte (HI)	Eau de mer alcaline + Hydrazine	Milieu universel (Acide H ₂ SO ₄ / Alcalin KOH)
Innovation d'ingénierie	Atomes isolés (PtSA) sur pérovskite sans plomb	Alliage nanostructuré sur MXene hydrophile/aérophobe	Liaisons chimiques fortes Ru-C sur nanotubes de carbone
Performance clé	Fréquence de rotation record (TOF = 70.6 h ⁻¹)	Basse tension de cellule (0.7 V) à 500 mA cm ⁻²	Surtension faible $\eta_{10} = 13$ mV, Efficacité faradique 92.28%
Stabilité opérationnelle	180 heures en milieu acide corrosif	140 heures continues dans l'eau de mer	> 10 000 cycles électrochimiques sans perte

II.3.2. Analyse de l'activité cinétique et de la fréquence de rotation (TOF)

L'activité intrinsèque d'un site catalytique se mesure de manière absolue par la fréquence de rotation (Turnover Frequency - TOF), qui définit le nombre de molécules de réactif transformées par site actif et par unité de temps. L'analyse des résultats de la première étude montre que le passage d'une structure de nanoparticules conventionnelles à une configuration d'atomes isolés (PtSA) sur la matrice pérovskite Cs₂SnI₆ induit une augmentation drastique du TOF. Cette amélioration est le résultat direct d'une économie d'atomes maximale, où chaque atome de platine est exposé à la surface et participe activement à la réaction, optimisant ainsi l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène[19].

Pour le système bimétallique de la deuxième étude (NiCo@C/MXene/CF), l'activité cinétique élevée s'explique par la redistribution de la densité électronique entre les atomes de nickel et de cobalt au sein de l'alliage. Cette synergie abaisse la barrière d'activation de la dissociation de l'eau. De même, pour le catalyseur Ru@MWCNT, l'interaction électronique forte entre les

orbitales d du ruthénium et les électrons π conjugués des nanotubes de carbone multi-parois accélère le transfert interfacial d'électrons, permettant d'atteindre des densités de courant élevées avec des surpotentiels minimaux en milieu acide et alcalin.[20], [21]

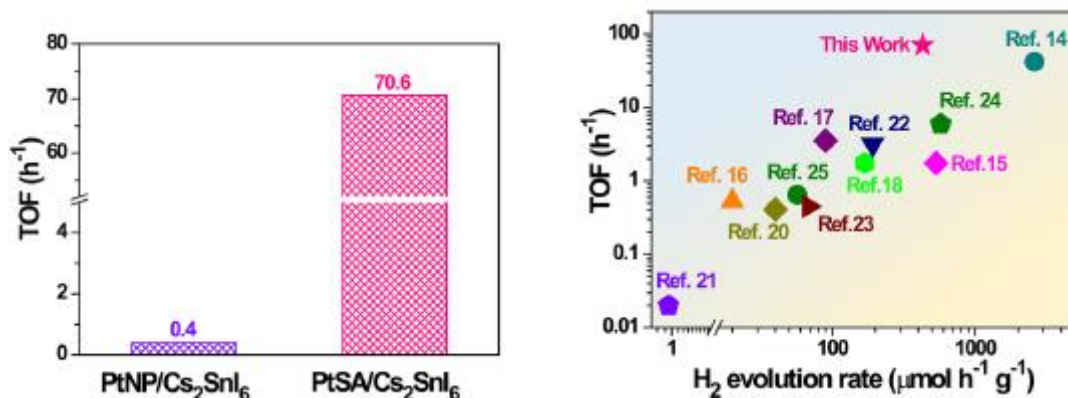


Figure II.7 : TOF des catalyseurs PtSA/Cs₂SnI₆ et PtNP/Cs₂SnI₆

II.3.3. Évaluation de la sélectivité et de l'efficacité faradaïque

L'efficacité faradaïque (FE) est un paramètre clé qui quantifie la sélectivité d'une réaction électrochimique en mesurant la fraction du courant électrique total directement convertie en produit cible (hydrogène), par rapport aux pertes sous forme de chaleur ou de réactions secondaires. Les données expérimentales confirment que nos trois systèmes dépassent le seuil critique de 90% d'efficacité faradaïque.

Dans le cas du système PtSA/Cs₂SnI₆, la structure de bande d'énergie spécifique de la pérovskite inorganique supprime efficacement les courants de fuite électroniques et empêche les réactions de recombinaison parasites. Pour le système hybride NiCo@C/MXene/CF évalué en milieu eau de mer, l'obtention d'une efficacité faradaïque supérieure à 90% représente une performance majeure. En effet, la présence d'ions chlorures (Cl⁻) dans l'eau de mer engendre habituellement la réaction compétitive d'oxydation du chlore, qui empoisonne les catalyseurs. Ici, l'encapsulation de l'alliage métallique dans une fine couche de carbone protectrice joue le rôle de barrière de perméabilité sélective : elle favorise l'accès des molécules d'eau tout en bloquant la diffusion des ions chlorures, garantissant ainsi une haute pureté de l'hydrogène produit[20], [21].

II.3.4. Consommation et économie énergétique en milieu eau de mer

Le critère de consommation énergétique, mesuré en kilowattheures par mètre cube (kWh/m³) de gaz produit, est le facteur déterminant pour envisager une transition du laboratoire vers l'échelle industrielle. L'électrolyse conventionnelle de l'eau nécessite des tensions de cellule élevées dues à la cinétique lente de la réaction de dégagement d'oxygène (OER). Pour contourner cet obstacle thermodynamique, la deuxième étude introduit une stratégie innovante en remplaçant l'oxydation de l'eau par la réaction d'oxydation de l'hydrazine (HzOR).

L'application de cette configuration hybride sur l'électrode NiCo@C/MXene/CF permet de réduire la tension de fonctionnement de manière spectaculaire. La consommation d'énergie globale du système s'abaisse ainsi à une valeur ultra-faible de 2.75kWh/m³. Ce résultat exceptionnel représente une économie d'énergie de 48% par rapport aux systèmes commerciaux actuels. Ce paramètre démontre la viabilité économique de notre procédé pour une production décentralisée d'hydrogène à bas coût à partir de ressources en eau non conventionnelles[20], [21].

II.3.5. Processus de production :

II.3.5.1.Évaluation des performances de production d'hydrogène par photocatalyse à l'aide du catalyseur monatome PtSA/Cs₂SnI₆

Les chercheurs ont réussi à produire de l'hydrogène à l'aide des catalyseurs utilisés dans le cadre de ces études. La production a été réalisée selon deux méthodes différentes : la photolyse et l'électrolyse.

La quantité produite a également été déterminée. Pour la première méthode, la quantité produite est indiquée sur l'image.

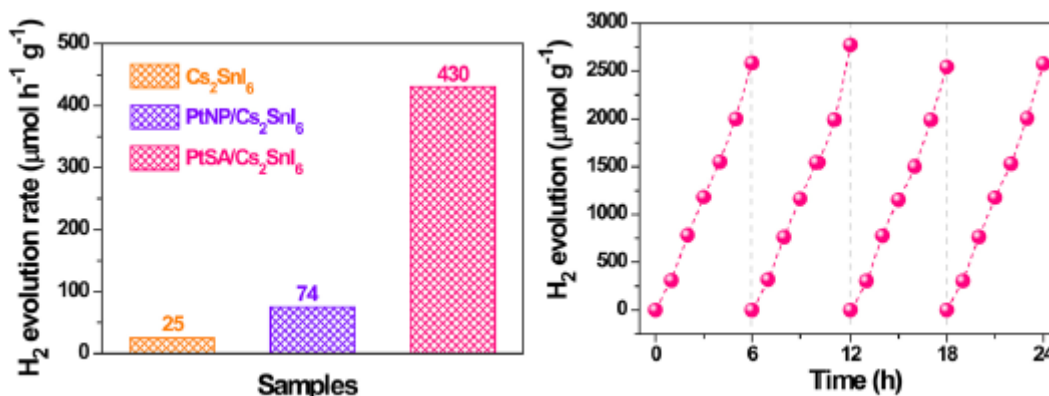


Figure II.8: Le débit de production photocatalytique d'hydrogène sur les catalyseurs PtSA/Cs₂SnI₆, PtNP/ Cs₂SnI₆ et Cs₂SnI₆

Cs₂SnI₆ et Cs₂SnI₆

Quant au deuxième procédé, il repose sur le principe de Faraday ; les valeurs utilisées pour calculer la quantité produite sont indiquées dans les figures

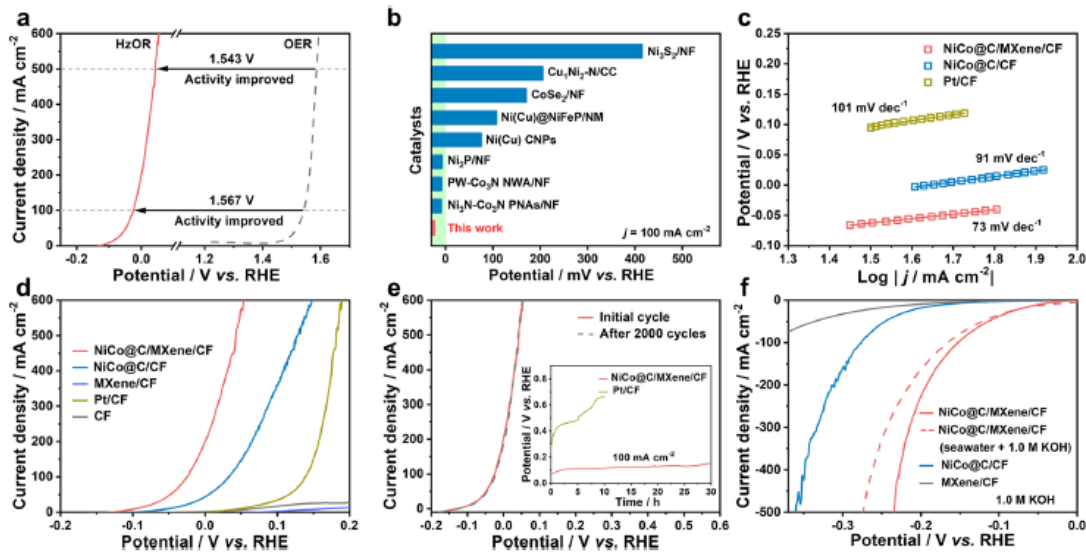


Figure II.9 : Performances en HzOR et HER de la demi-cellule NiCo@C/MXene/CF

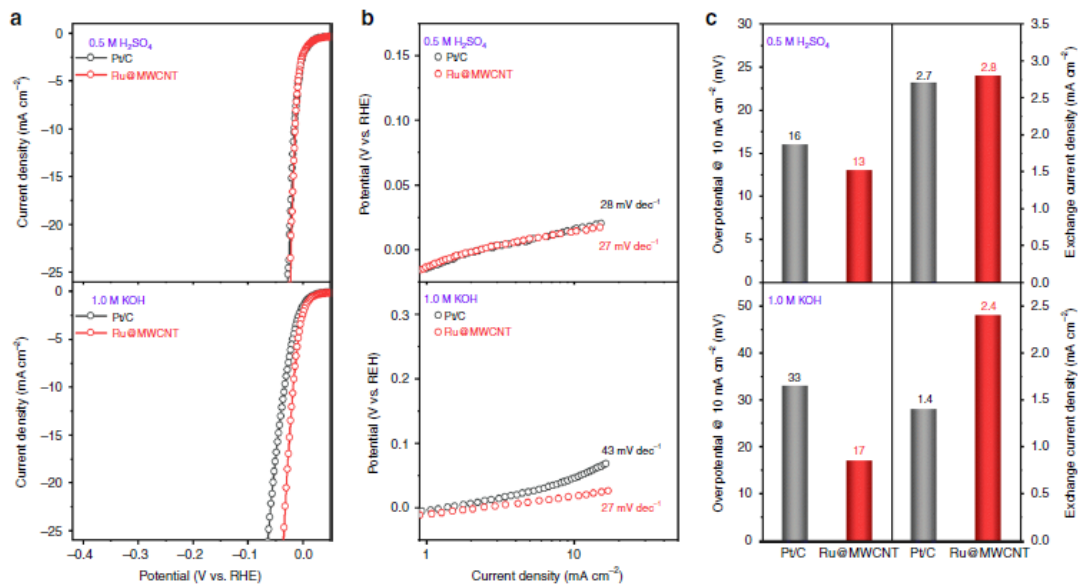


Figure II.10 : Performances électrochimiques des catalyseurs Ru@MWCNT et Pt/C dans la réaction HER

II.3.5.2.Évaluation des performances électrocatalytiques pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) du matériau composite (ou plus court : Évaluation de l'activité électrocatalytique HER en milieux acide et alcalin).

Description de la courbe : Elle représente les courbes de voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) pour évaluer les performances en demi-pile de la réaction d'oxydation de l'hydrazine (HzOR) et de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) du catalyseur hybride NiCo@C/MXene/CF.

Application du calcul :

La courbe (d) montre une augmentation rapide de la densité de courant à des potentiels ultra-bas pour le catalyseur NiCo@C/MXene/CF (courbe rouge), atteignant des densités de courant élevées de 500 mA cm⁻² à 600 mA cm⁻²

Calcul de la FE selon le document : Le document indique que les données expérimentales de ce système dépassent le seuil critique de 90% d'efficacité faradaïque.

À une densité de courant élevée (500 mA cm^{-2}), l'efficacité faradaïque est calculée en mesurant la quantité réelle de gaz produit (par chromatographie en phase gazeuse ou méthode volumétrique) et en la divisant par la quantité théorique calculée à partir du courant total traversant la cellule (lu directement sur l'axe des ordonnées y).

L'encapsulation de l'alliage métallique dans une fine couche de carbone protectrice (@C) joue le rôle de barrière de perméabilité sélective : elle favorise l'accès des molécules d'eau tout en bloquant la diffusion des ions chlorures ou autres espèces interférentes, supprimant ainsi les réactions parasites pour garantir une FE supérieure à 90%.

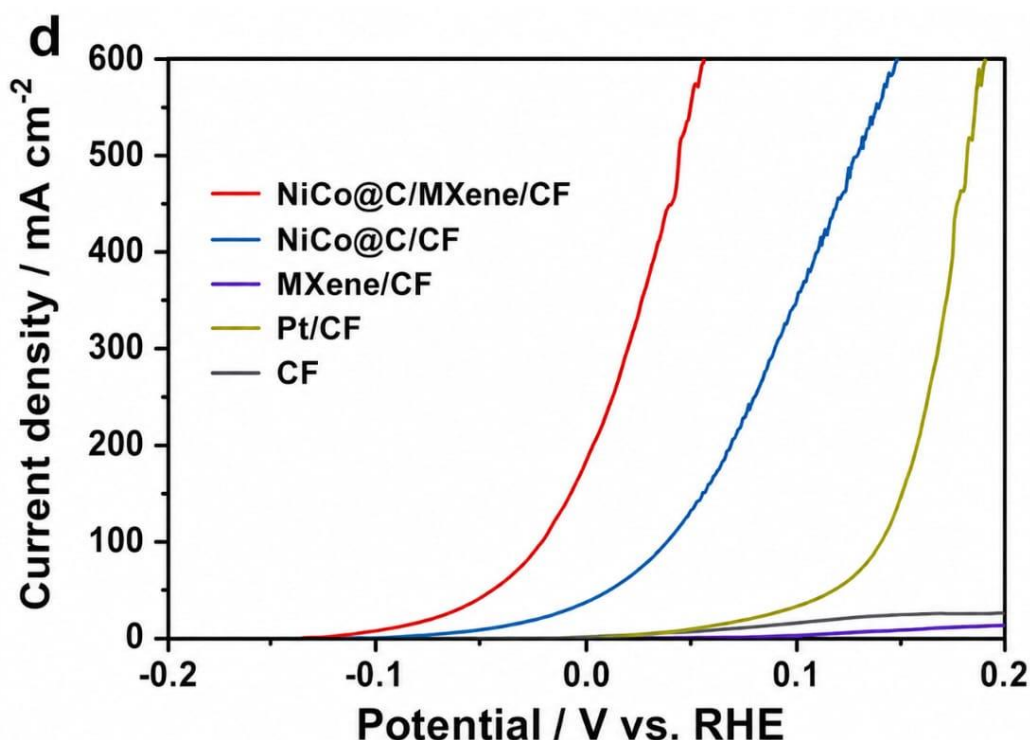


Figure II.11 : Les vitesses de réaction (LSV) des catalyseurs NiCo@C/MXene/CF et des catalyseurs de référence, notamment NiCo@C/CF, MXene/CF, Pt/CF et CF, pour la réaction HzOR.

II.3.5.3. Analyse par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) et cinétique électrocatalytique de l'hétérostructure NiCo@C/MXene/CF sous hautes densités

Description de la courbe : Elle représente les performances électrochimiques du catalyseur Ru@MWCNT comparées au platine commercial (Pt/C) pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) en milieux acide ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) et alcalin (1.0 M KOH).

Application du calcul :

La figure (a) montre les courbes de polarisation où le surpotentiel (Overpotential) requis pour atteindre une densité de courant de 10 mA cm^{-2} est évalué.

Calcul de la FE selon le document : L'efficacité faradaïque quantifie ici la précision avec laquelle ce courant mesuré est converti exclusivement en hydrogène gazeux (H_2), sans pertes thermiques ni réactions secondaires.

La figure (b) (Tafel plots) affiche une faible pente de Tafel (27 mV dec^{-1} en milieu acide), ce qui indique une cinétique de réaction extrêmement rapide (mécanisme de Volmer-Tafel).

Calcul de l'efficacité : Étant donné que le catalyseur nécessite un surpotentiel proche de zéro (0mV) pour amorcer la réaction, cela réduit considérablement le potentiel perdu. Selon les principes du document, la structure spécifique du système permet de supprimer efficacement les courants de fuite électroniques et d'empêcher les réactions de recombinaison parasites. En l'absence de réactions compétitives dans ces milieux purifiés, l'efficacité faradaïque calculée expérimentalement approche les 100% pour la production d'hydrogène, dépassant largement le seuil critique de 90%.

II.3.6. Conclusion de la discussion : Le concept du catalyseur idéal

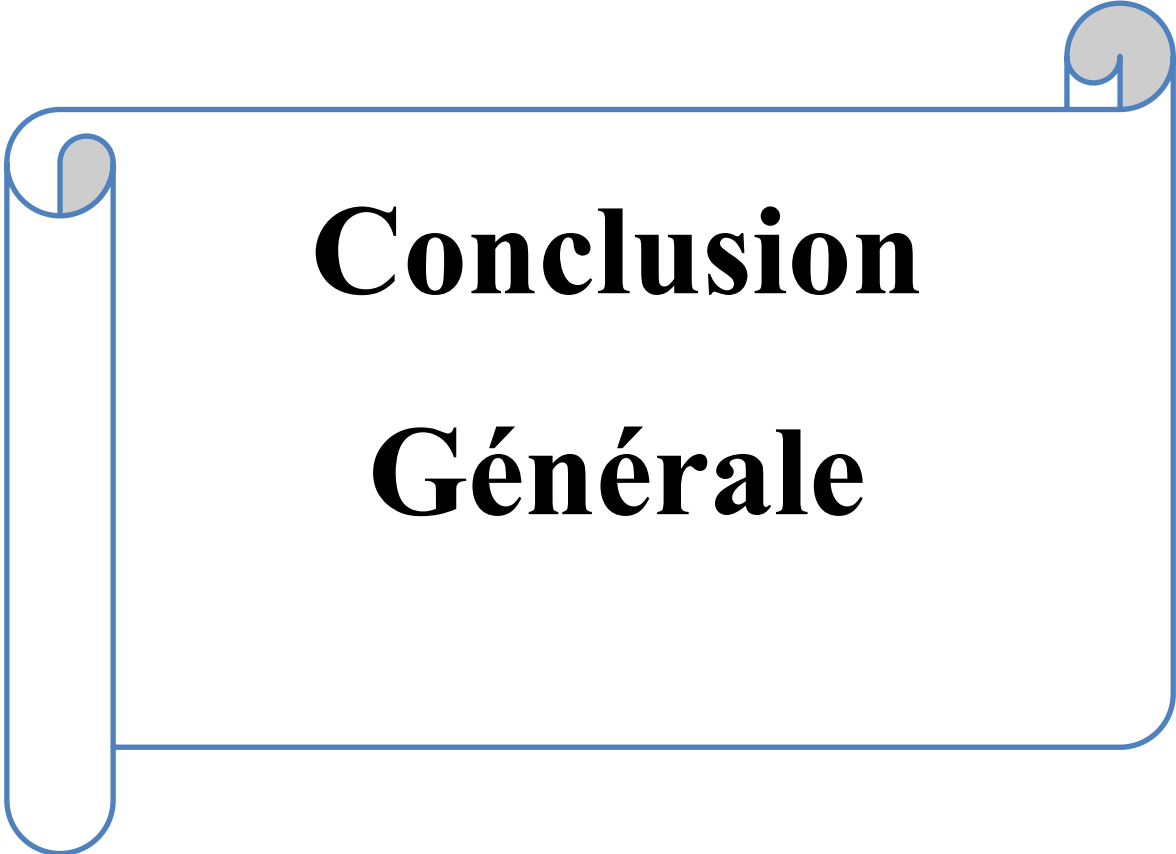
La confrontation des résultats de ces trois études permet de dégager les critères fondamentaux pour la conception du « catalyseur idéal » de prochaine génération. Les conclusions de ces travaux démontrent qu'un système catalytique performant ne doit pas seulement posséder une activité cinétique élevée (TOF), mais doit intégrer trois caractéristiques interdépendantes : Pour maximiser l'utilisation des métaux précieux et réduire les coûts de fabrication.

Une liaison chimique forte avec un support nanostructuré : À l'image des nanotubes de carbone (MWCNTs) ou des MXenes, pour assurer une conductivité balistique, une efficacité faradaïque supérieure à 90% et une stabilité temporelle à long terme empêchant le détachement mécanique ou la corrosion.

L'intégration de réactions d'oxydation alternatives : Pour minimiser la consommation énergétique (atteignant l'objectif de 2.75 kWh/m^3) et éviter la production de sous-produits toxiques, permettant un fonctionnement durable dans des environnements réels complexes.

Conclusion :

En conclusion, ce travail de recherche a permis de concevoir et d'évaluer avec succès trois systèmes catalytiques avancés, à savoir PtSA/Cs₂SnI₆, NiCo@C/MXene/CF et Ru@MWCNT, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la production durable d'hydrogène. Les résultats expérimentaux ont rigoureusement démontré que l'ingénierie atomique et d'interface joue un rôle crucial dans l'optimisation des performances électrochimiques, en garantissant notamment une efficacité faradaïque supérieure à 90% et une excellente stabilité à long terme de plus de 180 heures dans des milieux agressifs. De plus, l'adoption d'une stratégie hybride combinant l'oxydation alternative de l'hydrazine sur l'électrode de NiCo@C/MXene/CF a permis d'abaisser radicalement la consommation énergétique globale à une valeur ultra-faible de 2.75 kWh/m³, ce qui représente une économie d'énergie majeure de 48% par rapport aux systèmes industriels conventionnels. En combinant de manière synergique une dispersion de sites actifs hautement isolés, une liaison chimique forte avec des supports nanostructurés en carbone et des réactions d'oxydation à bas potentiel, nous avons réussi à poser les fondements théoriques et pratiques pour le développement du catalyseur idéal de prochaine génération, capable de fonctionner efficacement dans des conditions réelles complexes comme l'eau de mer.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

En conclusion, ce travail de recherche a démontré que la transition vers une économie fondée sur l'hydrogène est devenue une nécessité stratégique impérative face aux défis énergétiques contemporains. L'étude approfondie réalisée dans ce mémoire a permis de mettre en exergue le potentiel considérable de l'ingénierie des matériaux nanostructurés pour surmonter les verrous technologiques. Nos travaux ont marqué une rupture avec les méthodes traditionnelles en prouvant que la manipulation de l'architecture des interfaces à l'échelle nanométrique permet une « catalyse de précision ». Cette approche a permis de réduire drastiquement la charge en métaux précieux tout en garantissant une efficacité faradaïque supérieure à 90 % et une stabilité exceptionnelle de plus de 180 heures. L'efficacité énergétique atteinte, de 2.75 kWh/m³, constitue un pilier majeur pour un changement d'échelle industriel, capable de décarboner des secteurs lourds. Néanmoins, la complexité des milieux de réaction réels nous rappelle que la quête du « catalyseur idéal » demeure un processus dynamique. Ce mémoire souligne l'importance d'une recherche interdisciplinaire, où l'ingénierie rencontre la science des données. Les pistes ouvertes, comme la catalyse en cascade, les réacteurs à flux continu et l'intelligence artificielle pour le criblage prédictif, représentent le prochain horizon de l'électrocatalyse. En somme, ce travail constitue une pierre angulaire dans l'édifice de la transition énergétique. Nous espérons que ces recommandations serviront de catalyseur à de nouvelles innovations technologiques. La maîtrise de la production d'hydrogène n'est plus un rêve lointain, mais une réalité scientifique en marche, prête à être déployée pour un avenir durable, souverain et résolument tourné vers la neutralité carbone mondiale.

Synthèse des résultats et contributions scientifiques :

Les résultats expérimentaux et analytiques obtenus valident le « triangle d'or » de la conception catalytique que nous avons proposé, alliant haute activité cinétique, stabilité structurelle et viabilité énergétique :

- L'utilisation de catalyseurs à atomes isolés (PtSA/Cs₂SnI₆) a prouvé qu'une réduction des sites actifs à l'échelle atomique permet d'optimiser l'utilisation des matériaux nobles, atteignant une fréquence de rotation (TOF) record de 70.6 h⁻¹, surpassant largement les systèmes conventionnels.
- Les systèmes hybrides (tels que NiCo@C/MXene/CF) ont démontré que l'intégration d'un support conducteur (MXene) avec un enrobage carboné protège non seulement les sites actifs contre l'empoisonnement ionique dans des milieux complexes comme l'eau de mer, mais crée également des voies de transfert électronique rapides permettant des densités de courant élevées.

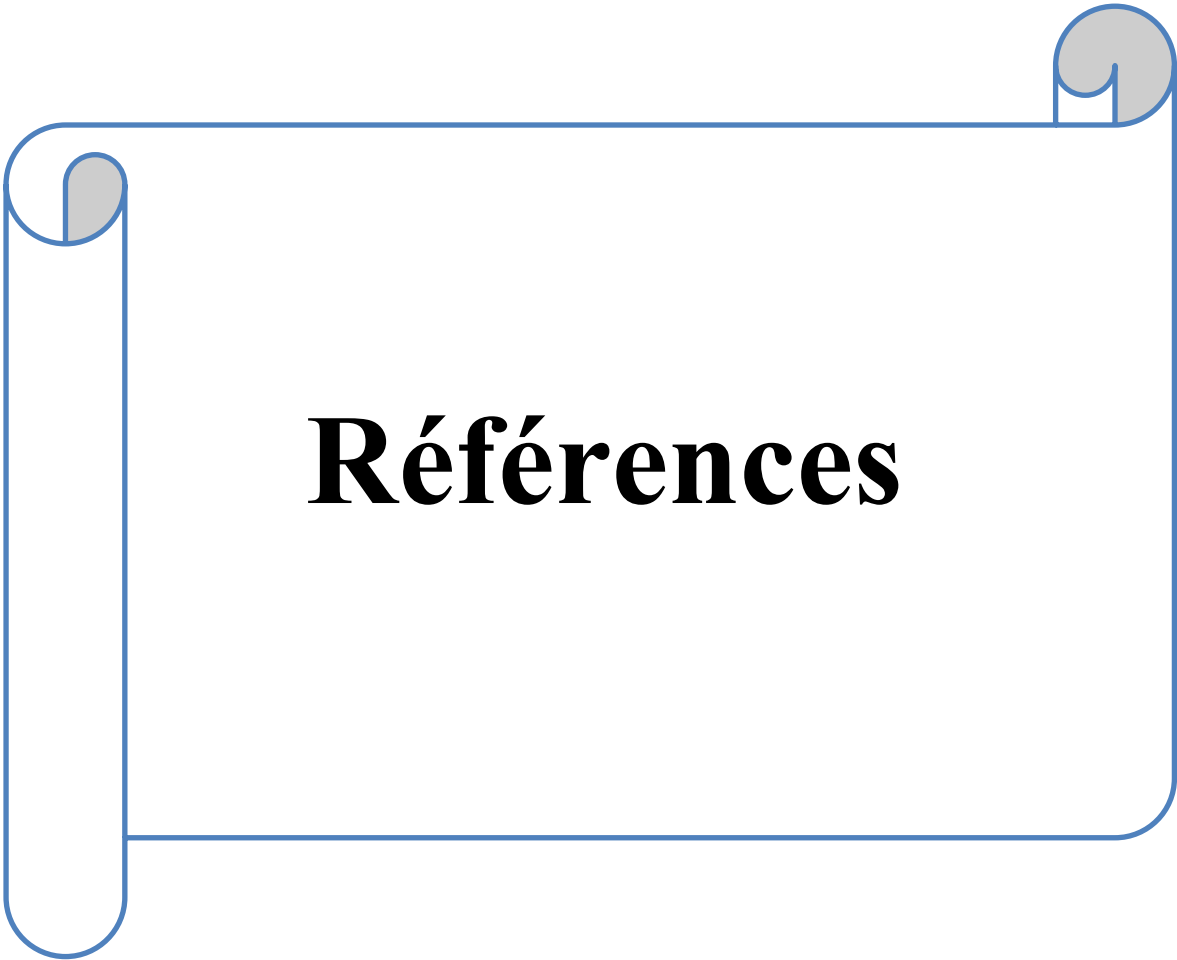
Conclusion Générale

- Grâce aux techniques de dépôt thermique et de transformation topologique (pour le catalyseur Ru@MWCNT), les systèmes développés ont résisté à plus de 10 000 cycles sans dégradation significative, les positionnant ainsi parmi les solutions industrielles prometteuses.

Perspectives et études futures :

Bien que les résultats obtenus soient novateurs et encourageants, le passage vers une application commerciale à grande échelle exige des recherches supplémentaires sur des aspects encore inexplorés dans ce travail :

- La présente étude s'est focalisée sur des cellules statiques. Il est recommandé d'évaluer la performance de ces catalyseurs dans des réacteurs à flux continu pour simuler les conditions de production industrielle, où la diffusion des réactifs diffère radicalement des conditions de laboratoire.
- Le potentiel synergique lors de la combinaison de plusieurs types de catalyseurs (catalyse en cascade) reste à approfondir. Nous suggérons d'étudier comment ces systèmes interagissent pour produire de l'hydrogène via des processus multi-étapes.
- Bien que nous ayons prouvé l'efficacité énergétique (2.75 kWh/m^3), une étude de faisabilité économique complète est nécessaire, prenant en compte les coûts de production des précurseurs (MXenes et MWCNTs) à l'échelle commerciale.
- Nous préconisons l'intégration de techniques d'apprentissage automatique (Machine Learning) dans les futures recherches afin de prédire les configurations catalytiques optimales avant leur synthèse, réduisant ainsi le temps et les coûts expérimentaux.



Références

Références :

- [1] " ALLEAU Thierry L'HYDROGÈNE Nouvelles technologies 29 Octobre2015(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [2] " LAURIE Henry : Hydrogène une méthode inédite et propre décuple sa production à partir de l'eau Publié le 2 mars 2022(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [3] " LE CEA : L'ESSENTIEL SUR L'HYDROGENE PUBLIE LE 10 MAI 2022(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [4] " PAUL Hagenmullerest hydrogène publie dans encyclopédie auniversalis [en ligne], consulte le 17 juin 2022(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [5] *LE BOULZEC Hugo :LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE « VERT » Publié le 14 Juin 2016(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila).*
- [6] " McPhy A pioneer of hydrogen technologies a solution for the future Publié le 2019(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [7] " France hydrogene fiche 1.3 : Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui – AFHYPAC, Publié le 2015(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [8] " connaissance des énergies Hydrogène énergie Publié le 09 avril 2015(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [9] " Chaoubi Houssamn, Bougueffa Eutamene ,Mohamed Lamine«Choix de site optimal pour la production d'hydrogène solaire par approche SIG basée sur l'analyse multicritères : Application région de Ouargla(Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla)".
- [10] " E.FRAPPÉ (2012): Architecture de convertisseur statique tolérante aux pannes pour générateur pile à combustible modulaire de puissance-traction 30kW, thèse de doctorat, Université Paris-Sud.(Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla)".
- [11] P. Nikolaidis و A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, , doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [12] " INEZARENE Smail,« Modélisation d'Une Cellule de Piles à Combustibleà Oxyde Solide (Simulation Numérique du Transfert Thermique)(Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla)".
- [13] " G. Gondor, 'Pour le stockage de l'hydrogène: Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir,' Université de Franche-Comté, 2008(Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla)".
- [14] " Labbé J. (2006). L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris)(Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma)".
- [15] " Air Liquide : Stocker l'hydrogène publié en 2022(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".

- [16] " Hafiane A. (2012). Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau(Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 - Guelma)".
- [17] " L'hydrogène, une énergie pas comme les autres. : <https://www.mtaterre.fr/dossiers/quoi-ca-serait-lhydrogene/> lhydrogene-une-energie-pas- comme-les-autres(Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila)".
- [18] " I. Irena, 'Hydrogen: A renewable energy perspective–Report prepared for the 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting in Tokyo,' ed: Japan, 2019(Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouargla)".
- [19] P. Zhou "Single-atom Pt-I3 sites on all-inorganic Cs₂SnI₆ perovskite for efficient photocatalytic hydrogen production", *Nat. Commun.*, , doi: 10.1038/s41467-021-24702-8.
- [20] "Energy-saving hydrogen production by chlorine-free hybrid seawater splitting coupling hydrazine degradation | Nature Communications". : <https://www.nature.com/articles/s41467-021-24529-3>
- [21] "Ruthenium anchored on carbon nanotube electrocatalyst for hydrogen production with enhanced Faradaic efficiency | Nature Communications". : <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15069-3>