

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH

OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire MASTER ACADEMIQUE

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté Par :

Mlle Djebbas Djouhaina

Mlle Malak Djaout

Thème :

Amélioration de la production d'hydrogène vert à
l'aide d'un système photoélectrochimique basé sur
des nano catalyseurs composites
(g-C₃N₄ /N-ZnO)

Soutenue le 11 /06/2026

Devant le jury :

Dr. Menouche Djamal	POF	U KM Ouargla	Président
Dr. RAHMANI Abdelatif	MCA	U KM Ouargla	Encadreur
Dr. TABCHOUCHE AHMED	MCA	U KM Ouargla	Examineur

L'année universitaire 2025 /2026

Remercîments

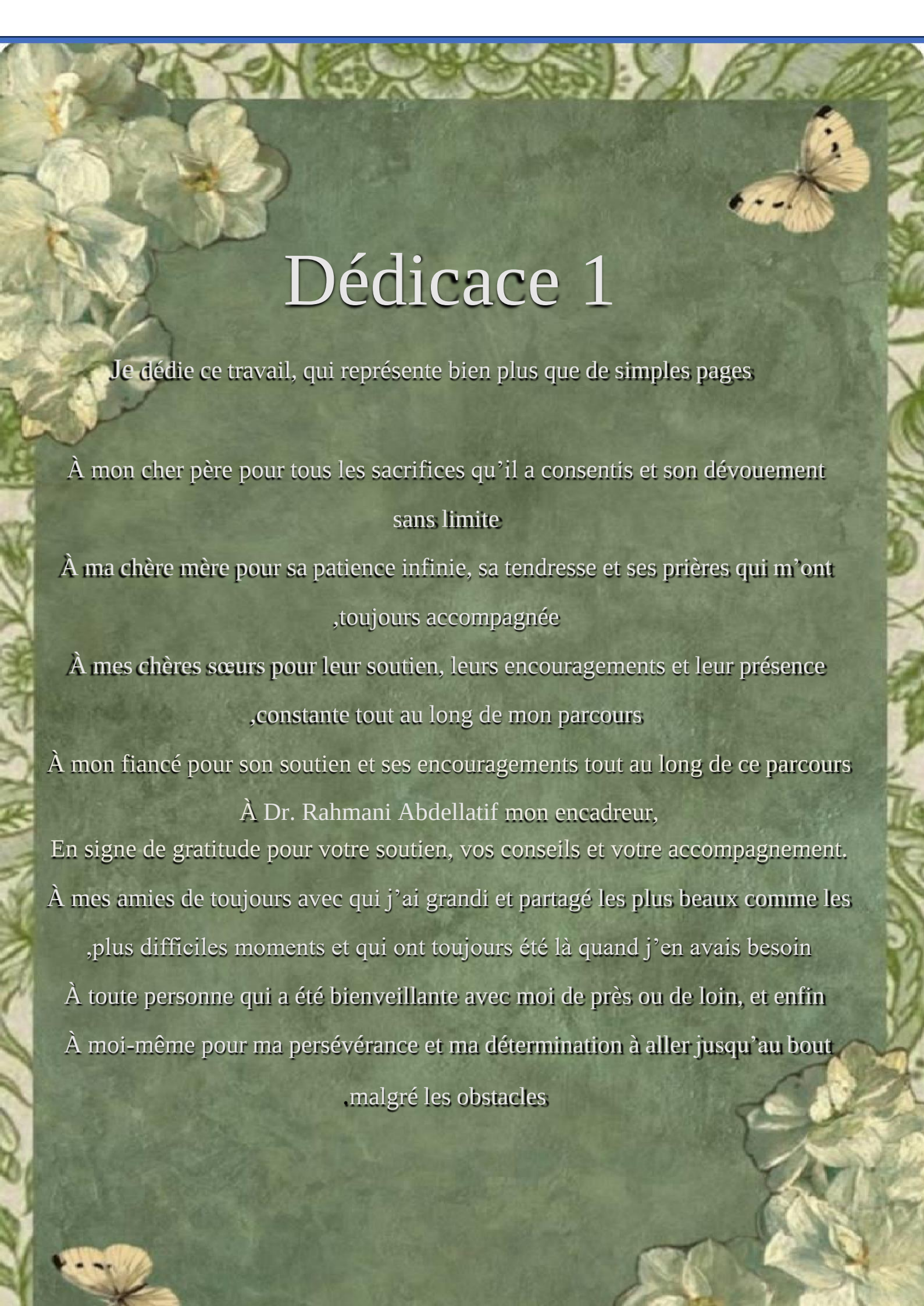
Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour accomplir ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur pour son accompagnement, ses précieux conseils et son soutien tout au long de la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier sincèrement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de l'évaluer.

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements constants



Dédicace 1

Je dédie ce travail, qui représente bien plus que de simples pages

À mon cher père pour tous les sacrifices qu'il a consentis et son dévouement
sans limite

À ma chère mère pour sa patience infinie, sa tendresse et ses prières qui m'ont
,toujours accompagnée

À mes chères sœurs pour leur soutien, leurs encouragements et leur présence
,constante tout au long de mon parcours

À mon fiancé pour son soutien et ses encouragements tout au long de ce parcours

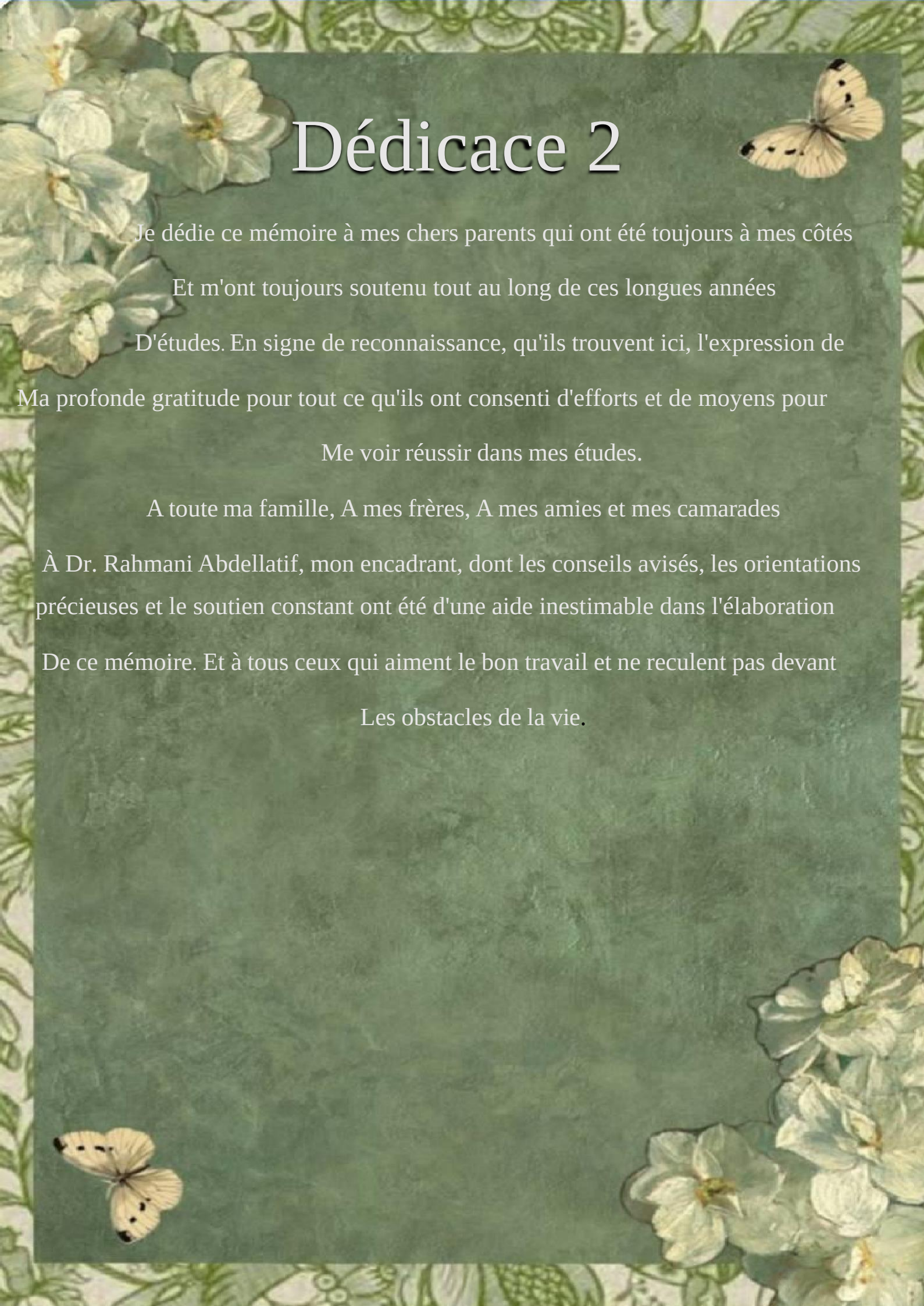
À Dr. Rahmani Abdellatif mon encadreur,

En signe de gratitude pour votre soutien, vos conseils et votre accompagnement.

À mes amies de toujours avec qui j'ai grandi et partagé les plus beaux comme les
,plus difficiles moments et qui ont toujours été là quand j'en avais besoin

À toute personne qui a été bienveillante avec moi de près ou de loin, et enfin

À moi-même pour ma persévérance et ma détermination à aller jusqu'au bout
,malgré les obstacles



Dédicace 2

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés

Et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années

D'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de

Ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour

Me voir réussir dans mes études.

A toute ma famille, A mes frères, A mes amies et mes camarades

À Dr. Rahmani Abdellatif, mon encadrant, dont les conseils avisés, les orientations précieuses et le soutien constant ont été d'une aide inestimable dans l'élaboration

De ce mémoire. Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant

Les obstacles de la vie.

• Résumé

Ce travail porte sur l'amélioration de la production de l'hydrogène vert par procédé photoélectrochimique. L'étude repose sur l'utilisation de nanocatalyseurs afin d'améliorer l'activité photoélectrochimique et d'augmenter les performances du système. Des électrodes à base de carbone ont été utilisées dans l'électrolyseur en raison de leur bonne conductivité électrique, de leur stabilité et de leur faible coût. L'objectif principal de cette étude est d'augmenter le rendement de production de l'hydrogène tout en réduisant la consommation énergétique grâce à l'utilisation de matériaux performants. Les résultats obtenus montrent que les nanocatalyseurs jouent un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité du système photoélectrochimique et dans l'augmentation de la production d'hydrogène vert.

• Abstract

. The work presented here is aimed at improving the production of green hydrogen by a photoelectrochemical process. The study is based on the use of nanocatalysts, for the improvement of the photoelectrochemical activity and system performance. Carbon-based electrodes were employed in the electrolyzer, because they have good electrical conductivity, stability and low cost. The main objective of this study is to increase the efficiency of hydrogen production and to reduce the energy consumption by using high-performance materials. The results obtained indicate that nanocatalysts are important for improving the efficiency of the photoelectrochemical system and improving the green hydrogen production.

• ملخص

تتجه الجهود العالمية نحو تطوير مصادر طاقة مستدامة كبديل للوقود الأحفوري. تهدف هذه الدراسة إلى تعزيز كفاءة إنتاج الهيدروجين الأخضر عبر نظام تحليل كهروضوئي، وذلك من خلال دمج محفزات نانوية g-C₃N₄/N-ZnO لتحسين النشاط الكهروضوئي ورفع أداء النظام. اعتمدنا على تعديل وتطوير أقطاب المحلل الكهربائي باستخدام أقطاب كربونية من بطارية جافة مستعملة، نظراً لما تتميز به من موصلية كهربائية عالية، استقرار كيميائي، وانخفاض تكلفتها الاقتصادية. أظهرت النتائج التجريبية أن استخدام

المحفزات النانوية ساهم بشكل ملحوظ في خفض استهلاك الطاقة وزيادة مردود إنتاج الهيدروجين بنسبة بلغت %مقارنة بالأقطاب

غير المعدلة. تخلص الدراسة إلى أن هذا النظام الهجين يمثل حلاً واعداً ومنخفض التكلفة لرفع كفاءة تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كيميائية نظيفة.

الكلمات المفتاحية: الهيدروجين الأخضر؛ المحفزات النانوية g-C₃N₄/N-ZnO؛ التحليل الكهروضوئي-الكهروكيميائي؛ الأقطاب الكربونية؛ كفاءة الطاقة.

SOMMAIRE

N °	Titre	Page
	Remerciements	I
	Dédicaces	II
	Résumé	III
	Sommaire	VI
	Liste des tableaux	VII
	Liste des figures	VIII
	Nomenclature	IX
	Introduction générale	X

Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène vert

I.1	Introduction	03
I.2	Histoire de l'hydrogène-énergie	03
I.3	Définition d'hydrogène	04
I.4	L'hydrogène vert	04
I.5	L'hydrogène vecteur énergétique	04
I.6.	Classification et couleurs de l'hydrogène	06
I.7	Caractérisation de l'hydrogène	06
I.7.1	Propriétés physico-chimiques	06
I.7.2	Propriétés Energétiques de L'hydrogène	07
I.8	Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène vert	08
I.8.1	Les avantages	08
I.8.2	Les inconvénients	08
I.9	Utilisation de l'hydrogène	09

Chapitre II : les catalyseurs

II.1	Introduction	11
II.2	Définition du catalyseur	11
II.3	Classification Des Catalyseurs	11
II.4	Les caractéristiques d'un catalyseur	12
II.5	Utilisation des catalyseur	13
II.6	Les Nano-Catalyseur	13

II.6.1	Propriétés des nano catalyseurs	14
II.6.1.1	Propriétés thermique et électrique	14
II.6.1.2	Propriétés magnétiques	14
II.6.1. 3	Propriétés d'optique	14
II.6.2	Avantages et inconvénients du nanocatalyseurs	14
II.6.2.1	Avantages	14
II.6.2.2	Inconvénient	15

Chapitre III : Production d'hydrogène vert

III.1	Introduction	17
III.2	Techniques de production d'hydrogène	18
III.3	Production d'hydrogène par électrolyse	19
III.3.1	Principe de l'électrolyse	19
III.3.2	Mécanisme de l'électrolyse de l'eau	19
III.4	Les diverses technologies de l'électrolyseur	20
III.4.1	Électrolyseur alcalin	20
III.4.2	Electrolyseur à membrane échangeuse protons (PEM)	22
III.4.3	Électrolyseur à haute température (EHT)	23
III.5	Comparaison entre les différentes technologies	25
III.6	Couplage de l'électrolyse avec l'Energie solaire	25

Chapitre IV: Partie Pratique

IV1	Introduction	27
IV2	L'objectif de l'étude	27
IV3	Cadre de l'étude	27
IV4	Les produits et matériels utilisés	28
IV.5. Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux sans catalyseur		29
IV.5.1. Production d'hydrogène par électrolyse en milieu basique (NaOH 1 mol·L ⁻¹)		29
IV. 5.1.1	Objectif	29
IV. 5.1.2	Préparation de la solution	29
IV. 5.1.3	Dispositif expérimental et conditions opératoires (version finale)	29
IV.5.2	Production d'hydrogène par électrolyse d'une eau issue de procédés pétroliers	29

IV521	Objectif	29
IV522	Nature de la solution étudiée	30
IV523	Dispositif expérimental et conditions opératoires	30
IV524	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau produite du puits HTZ4 avant traitement	31
IV.5.3	Observations avec électrodes charbon normal	31
IV.6	Préparation du g-C ₃ N ₄	31
IV.7	Préparation d'oxyde de zinc dopé à l'azote (N-ZnO)	32
IV.8	Préparation des électrodes	33
IV.9	Préparation de la solution d'alginate (1 %)	34
IV.10	Préparation de la solution de chlorure de calcium (2 %)	34
IV.11	Protocole réparation de la pâte de revêtement de la photocathode	35
IV.12	Revêtement de la photocathode par technique de masquage longitudinal	35
IV.13	Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux avec catalyseur	37
IV.14.1	Production d'hydrogène par électrolyse en milieu basique sur cathode nano-catalysée	37
IV.14.1.1	Objectif de l'expérience	37
IV.14.1.2	Préparation de la solution	37
IV.14.1.3	Dispositif expérimental et conditions opératoires	37
IV.14.2	Production d'hydrogène à partir d'une eau pétrolière par électrolyse assistée par nano-catalyseurs	38
IV.14.2.1	Objectif de l'expérience	38
IV.14.2.2	Préparation du système expérimental	38
IV.14.2.3	Dispositif expérimental et conditions opératoires	38
IV.14.3	Observation des résultats avec électrodes modifiées par nanocatalyseurs	38
IV.15	Résultats et discussion	39
IV.15.1	Equations chimiques se produisant à la cathode et à l'anode	39
IV.15.2	Caractérisation des matériaux	41
IV.15.2.1	Analyse par spectroscopie FTIR des nanocatalyseurs	41
IV.15.3.	Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux avec catalyseur	44
IV.15.3.1	Comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode de charbon normal et une électrode de charbon activée en utilisant eau alcaline	44

IV.15.3.2.	Comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode de charbon conventionnel et une électrode de charbon actif utilisant de l'eau produite du pétrole	45
IV.15.3.3	Effet du milieu électrolytique dans la production d'hydrogène	46
IV.154	Comparaison entre des électrodes de carbone activé revêtues de g-C ₃ N ₄ /Ni-ZnO/N-ZnO dans le cas de l'eau produite par électrolyte et de l'eau alcaline	47
IV.1541	Effet du nano-catalyseur g-C ₃ N ₄ /N-ZnO	48
IV.15.5.	Effet de l'irradiation lumineuse LED	49
	Conclusion Générale	51
	Référence	54

LISTE DES TABLEAU

Chapitre 1 : Généralités sur l'hydrogène vert

Tableau I.1. : Classification et « couleurs d'hydrogène »	06
Tableau I.2. : Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène	07

Chapitre II : Les Catalyseurs

Tableau II.3. : Les caractéristiques d'un catalyseur	12
--	----

Chapitre III : Production d'hydrogène vert

Tableau III.4. : Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.....	25
---	----

Chapitre IV : Partie pratique

Tableau IV.5. : Les équipements et les matériaux utilisés	28
Tableau IV.6. : Résultats de l'analyse physico-chimique de l'eau produite du puits HTZ4.....	31
Tableau IV.7. : Attributions des bandes d'absorption infrarouge (FTIR) du nanocatalyseur N-ZnO	41
Tableau IV.8. : Attribution des bandes de vibrations infrarouges caractéristiques du photocatalyseur g-C ₃ N ₄	42
Tableau IV.9. : Attribution des bandes de vibrations infrarouges caractéristiques du photocatalyseur N-ZnO.....	43

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène vert

Figure I.1: Cycle de l'hydrogène vecteur énergétique	05
--	----

Chapitre III : Production d'hydrogène vert

Figure III.2: schémas du système de Production de l'hydrogène.....	17
Figure III.3: Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène	18
Figure III.4 : Schéma d'un électrolyseur	20
Figure III.5: Principe schématique de l'électrolyse alcaline.....	21
Figure III.6 : Principe schématique de l'électrolyse PEM.....	22
Figure III.7 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type de l'électrolyte	24

Partie Pratique

Figure IV.8: Électrodes de carbone après activation.....	33
Figure IV.9 : Nano-catalyseurs N-ZNO, g-C ₃ N ₄ synthétisés	35
Figure IV.10 : Électrolyse de l'eau alcaline à l'aide d'électrodes en carbone (NaOH comme électrolyte).....	39
Figure IV.11 : Production de gaz par électrolyse l'eau issue des procédés pétroliers.....	39
Figure IV.12 : Spectre FTIR du nanocatalyseur N-ZnO.....	41
Figure IV.13 : Spectre FTIR du nanocatalyseur g-C ₃ N ₄	42
Figure IV.15 : Représente une comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode normale et une électrode activée en eau alcaline	44
Figure IV.16 : Comparaison de la production d'hydrogène vert à l'aide d'une électrode de carbone normal et d'une électrode de carbone activé, avec de l'eau dérivée du pétrole	45
Figure IV.17 : Illustre la différence de production d'hydrogène selon le type d'eau.....	46
Figure IV.18 : Représente une comparaison entre une électrode de carbone activé revêtue de g-C ₃ N ₄ /N-ZnO dans l'état électrolytique de l'eau produite et de l'eau alcaline	47
Figure IV.19 : Illustration de l'effet des photocatalyseurs sur la production d'hydrogène vert.	48
Figure IV.20 : Représente l'effet de l'irradiation lumineuse sur la production d'hydrogène vert.....	49

NOMENCLATURE

CCS : Captage et stockage du CO₂

H₂ : Dihydrogen

SPR : Résonance plasmonique de surface

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

AgNPs : Nanoparticules d'argent

AuNPs : Nanoparticules d'or

PEM : Proton Exchange Membrane

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

LD : Longueur de diffusion

τ : Temps de vie des porteurs minoritaires

UV-visible → Ultraviolet-visible

MJ/kg : Mégajoule par kilogramme

KWh → Kilowattheure

PAC → Pile À Combustible

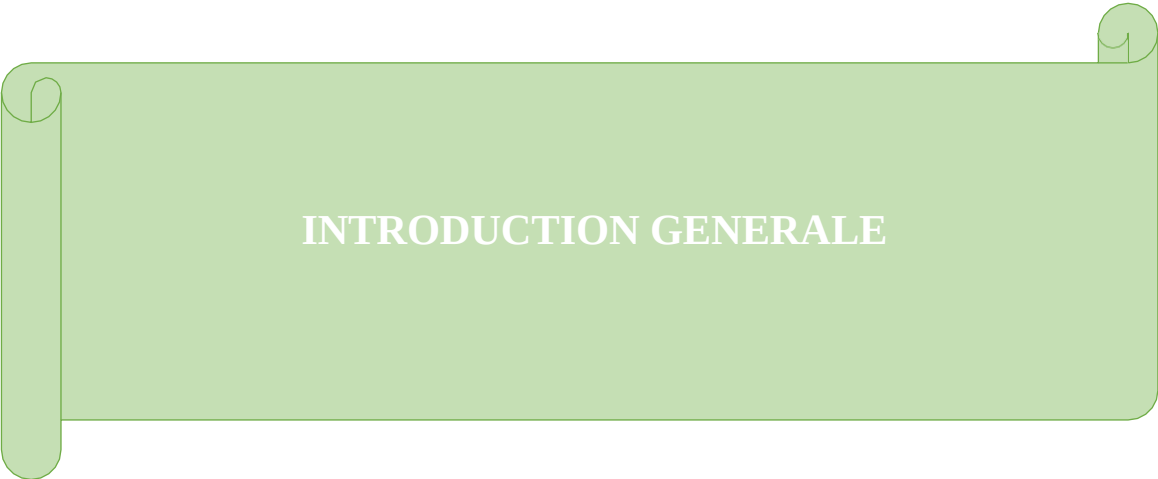
Fe₂O₃ → Oxyde de fer (hématite)

H₂O₂ → Peroxyde d'hydrogène

EHT : Électrolyse à haute température

KOH : Hydroxyde de potassium

NaOH : Hydroxyde de sodium



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

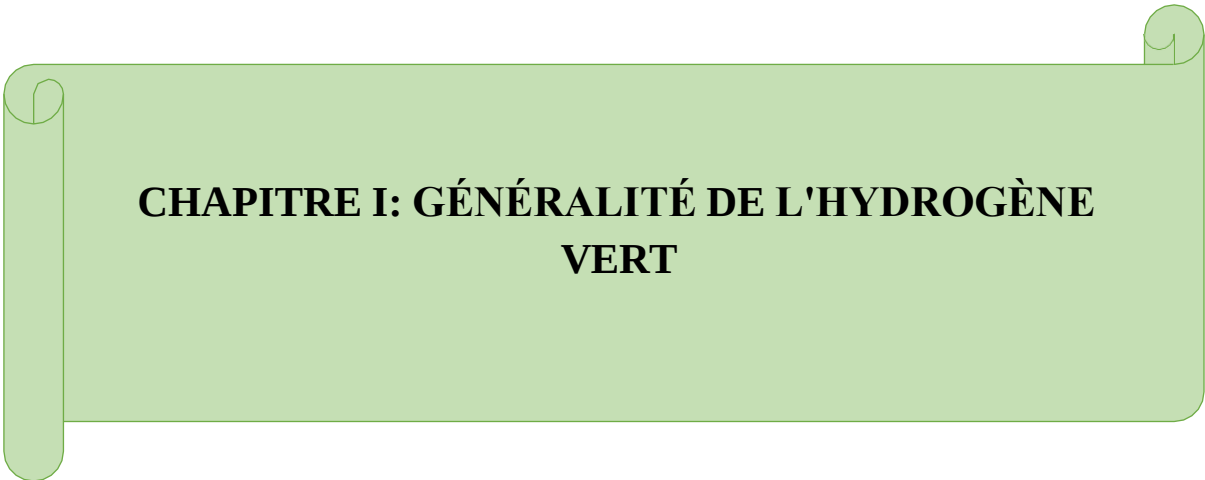
Actuellement, notre monde connaît une profonde transition énergétique, avec la réduction des émissions de gaz à effet de serre comme une priorité absolue. L'hydrogène vert apparaît alors comme une solution particulièrement prometteuse pour répondre aux défis environnementaux et énergétiques auxquels nous sommes confrontés [1]. Comme vecteur énergétique propre, il offre des perspectives réelles pour remplacer peu à peu les combustibles fossiles et participer activement à un développement durable [2]. En pratique, la production d'hydrogène vert consiste essentiellement à utiliser des procédés écologiques, notamment l'électrolyse de l'eau lorsqu'elle est alimentée par des énergies renouvelables. Toutefois, améliorer ce processus est un défi majeur, notamment en raison des exigences relatives au rendement, à la consommation énergétique et aux coûts des matériaux utilisés.

C'est exactement pour cette raison que l'utilisation de matériaux innovants, notamment des catalyseurs et des électrodes performants, constitue une voie essentielle pour accroître l'efficacité du processus. Des composés tels que le g-C₃N₄, le ZnO, offrent un potentiel réel pour optimiser les réactions électrochimiques en jeu.

Le travail que nous présentons ici a été effectué au centre de recherche de l'Université Kasdi Merbah Ouargla. L'objectif principal était d'augmenter la production d'hydrogène vert en optimisant le procédé d'électrolyse, en mettant l'accent sur l'utilisation de catalyseurs spécifiques et d'électrodes en carbone. Pour cela, nous avons mené une approche expérimentale rigoureuse, étudiant divers matériaux catalytiques et analysant leur impact réel sur le rendement de production d'hydrogène.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- le premier chapitre propose une étude générale de l'hydrogène vert, ses modes de production et son importance dans la transition énergétique ;
- Le chapitre deux étudie les divers catalyseurs employés et leur fonction dans l'optimisation des performances du procédé ;
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de la production d'hydrogène, avec présentation, analyse et discussion des résultats obtenus.

A horizontal green banner with rounded corners and decorative scroll-like details on the left and right sides.

CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉ DE L'HYDROGÈNE VERT

I.1 Introduction :

De nos jours, environ 80 % de l'énergie consommée par nos sociétés provient des sources fossiles, à savoir le gaz naturel, le pétrole et le charbon. Les 20 % restants proviennent des énergies dites renouvelables, incluant la biomasse, le nucléaire, l'hydraulique, et, dans une moindre mesure, les énergies solaires et éoliennes. Sans une transformation significative des modes de production et de consommation énergétique, le développement durable et la pérennité des sociétés humaines à long terme pourraient se retrouver compromis [3]. Dans ce chapitre, nous explorerons plus en détail l'hydrogène vert ainsi que d'autres types d'hydrogène.

I.2 Histoire de l'hydrogène-énergie :

L'histoire de l'hydrogène témoigne d'une progression scientifique jalonnée d'avancées majeures, tant expérimentales que conceptuelles. Dès le XVI^e siècle, Paracelse observe qu'un gaz se forme lors de réactions entre métaux et acides, posant ainsi les premières bases empiriques autour de ce phénomène. Au XVII^e siècle, Robert Boyle approfondit l'étude des gaz, engageant leur caractérisation systématique. Toutefois, c'est en 1766 que Henry Cavendish parvient à isoler l'hydrogène et à décrire ses propriétés essentielles, notamment son inflammabilité et sa faible densité.

À partir de 1783, Antoine Lavoisier révolutionne la chimie en démontrant que l'eau est un composé constitué d'hydrogène et d'oxygène. Il introduit par ailleurs le terme hydrogène, un jalon qui marque la naissance officielle de la chimie moderne. Durant cette période, Jacques Charles illustre les propriétés physiques de ce gaz en le mettant en œuvre dans les premiers ballons aérostatiques, tandis que des approches industrielles de production commencent à émerger.

Le XIX^e siècle représente un tournant crucial avec l'avènement des procédés électrochimiques. En 1800, William Nicholson et Anthony Carlisle découvrent l'électrolyse de l'eau, une technique qui offre une méthode innovante de production d'hydrogène grâce à l'électricité. Quelques décennies plus tard, en 1839, Christian Friedrich Schönbein dévoile le principe de la conversion électrochimique de l'énergie, exploré plus concrètement par William Grove en 1845 avec l'invention de la première pile à combustible opérationnelle.

Ainsi, entre les XVIII^e et XIX^e siècles, l'hydrogène évolue pour devenir bien plus qu'un simple sujet d'investigation scientifique. Il s'affirme comme un pilier des premières applications industrielles et des technologies électrochimiques naissantes. Ces découvertes fondamentales ont pavé la voie à son utilisation actuelle comme vecteur énergétique, s'inscrivant dès lors comme un acteur central des systèmes énergétiques durables de demain [4].

I.3. Définition de l'hydrogène :

L'hydrogène tire son nom des mots grecs hydro (eau) et gènes (engendrer), signifiant « générateur d'eau ». Il constitue l'élément chimique le plus abondant dans l'univers, représentant environ 75 % de la masse baryonique des étoiles et des galaxies.

Sous sa forme moléculaire la plus courante (H_2), l'hydrogène est un gaz diatomique occupant la première position dans le tableau périodique des éléments. Sa structure atomique est la plus simple de tous les éléments, composée d'un proton dans le noyau et d'un seul électron.

Parmi ses principales propriétés physico-chimiques, on distingue :

- Gaz incolore, inodore et non toxique.
- Hautement inflammable au contact de l'air, avec une plage d'inflammabilité comprise entre 4 % et 74,5 % en volume à 20 °C et sous pression atmosphérique.
- Combustion produisant une flamme quasi invisible, pouvant entraîner des risques de détonation.
- Densité très faible, nettement inférieure à celle de l'air.

Fort pouvoir réducteur, lui permettant d'intervenir dans de nombreuses réactions chimiques [5].

I.4. L'hydrogène vert :

L'hydrogène vert désigne un hydrogène produit principalement par électrolyse de l'eau en utilisant des sources d'énergie renouvelable. Ce vecteur énergétique peut être mobilisé dans un large éventail d'applications. Il est possible de l'employer directement sous sa forme initiale ou de le convertir en divers dérivés pour des usages ciblant l'industrie, le secteur énergétique ou les transports. Cette flexibilité en fait un levier clé pour accélérer la décarbonation de secteurs particulièrement complexes, comme l'industrie lourde, le transport maritime longue distance, les transports terrestres et l'aviation [6].

I.5 L'hydrogène vecteur énergétique :

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques les plus prometteurs pour l'avenir, particulièrement dans le contexte actuel qui favorise le développement des énergies renouvelables telles que le solaire et l'éolien. L'électricité générée par ces sources peut être transformée en hydrogène par électrolyse de l'eau, offrant ainsi une solution de stockage énergétique et une utilisation flexible dans divers secteurs, notamment industriels et de mobilité. De plus, sa production peut également s'appuyer sur des ressources telles que l'eau ou la biomasse grâce à différentes approches technologiques. Ce vecteur énergétique présente plusieurs avantages distincts. Tout d'abord, sa ressource de base, l'eau, est abondante. Ensuite, son pouvoir calorifique élevé (120 MJ/kg) en fait une source particulièrement dense en énergie. Par ailleurs, l'hydrogène se distingue comme une solution énergétique propre : sa combustion ne produit que de l'eau, ce qui contribue significativement à la réduction des émissions de

gaz à effet de serre. Lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, il permet une conversion très efficace de l'énergie chimique en énergie électrique. Dans ce contexte, le concept d'« économie de l'hydrogène » s'affirme progressivement comme une alternative solide aux énergies fossiles, avec un rôle clé à jouer dans les futurs systèmes énergétiques. L'hydrogène a déjà des applications industrielles bien établies, comme la fabrication d'ammoniac et de méthanol, les secteurs électronique et agroalimentaire étant également des domaines où son usage est largement répandu. Face à ses nombreux atouts, l'intérêt pour l'hydrogène ne cesse de croître à l'échelle mondiale. Une multitude de programmes de recherche et développement ont vu le jour pour optimiser chaque étape de sa chaîne de valeur, qu'il s'agisse de la production, du transport, du stockage ou des usages finaux. Ces efforts prennent en compte les enjeux de sécurité et les cadres réglementaires associés, renforçant ainsi sa position comme un élément central dans la transition vers un système énergétique durable, décarboné et basé sur des technologies de pointe [7] (voir figure 1.1).

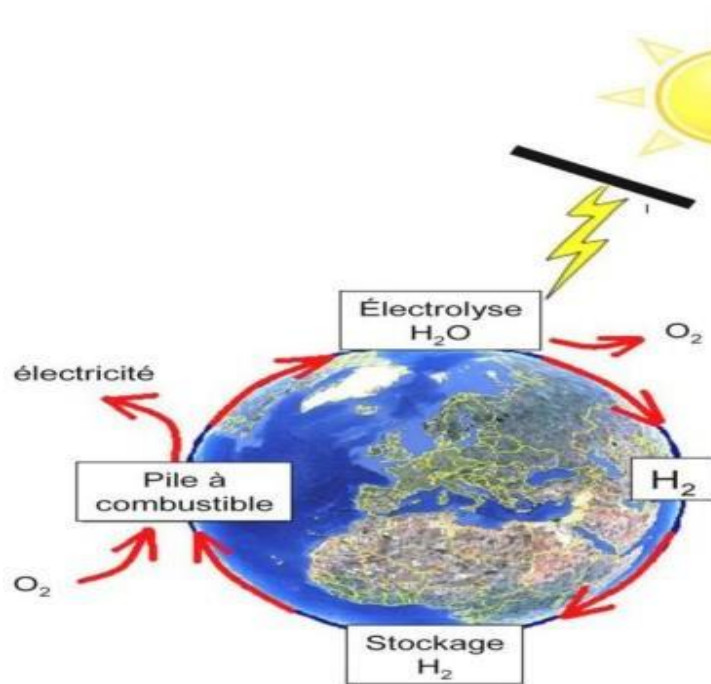


Figure I.1 : Cycle de l'hydrogène vecteur énergétique.

I.6. Classification et couleurs de l'hydrogène :

L'hydrogène peut être classé selon sa méthode de production, ce qui a conduit à l'usage de différentes « couleurs » pour le distinguer. Cette classification reflète à la fois la source d'énergie utilisée et l'impact environnemental associé (voir Tableau I.1) [8] :

Tableau I.1: Classification et « couleurs d'hydrogène ».

Type d'hydrogène	Source d'énergie	Caractéristiques
Vert	Énergie renouvelable (solaire, éolien)	Production propre, zéro émission de CO ₂
Gris	Gaz naturel ou charbon	Production polluante, émissions de CO ₂
Bleu	Gaz naturel + captage CO ₂ (CCS)	CO ₂ capté et stocké, impact environnemental réduit
Jaune	Électricité nucléaire	Electrolyse via nucléaire, émissions minimales
Turquoise	Méthane (pyrolyse)	Production de carbone solide, faible émission de CO ₂
Rose	Nucléaire haute température	Electrolyse thermique, production propre

Cette classification permet de comprendre rapidement les enjeux environnementaux et énergétiques liés à chaque type d'hydrogène. Elle met en évidence le rôle central de l'hydrogène vert comme vecteur énergétique durable, en cohérence avec les objectifs de décarbonation et de transition énergétique.

I.7. Caractérisation de l'hydrogène :

I.7.1. Propriétés physico-chimiques :

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple du tableau périodique. Son isotope le plus courant est constitué d'un proton et d'un électron, ce qui en fait l'atome le plus léger connu. En raison de cette structure, il possède une grande réactivité chimique et intervient dans de nombreuses liaisons covalentes.

Sur Terre, l'hydrogène est très abondant sous forme combinée, notamment dans l'eau et les composés organiques, mais il est rarement présent à l'état libre. Dans des conditions normales de température et de pression, il se présente sous forme de dihydrogène (H₂), une molécule constituée de deux atomes liés par une liaison covalente simple.

Le dihydrogène est un gaz incolore, inodore et non corrosif, caractérisé par une très faible densité et un pouvoir calorifique élevé, ce qui lui confère un intérêt particulier en tant que vecteur énergétique.

Les principales propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont présentées dans le tableau I.2.[9]

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.

Désignations	Caractéristiques
Série chimique	Non-métaux
Groupe ; période ; bloc	1;1; S
Masse volumique	0,08988 Kg/ m ³ (à 273 K et 1 atm)
Masse molaire	2,016 g/mol
Masse atomique	1,008 u
Rayon atomique	53 pm (ou 0,53 Å)
Configuration électronique	1s ¹
Structure cristalline	Hexagonale (à l'état solide, en dessous de 14 K)
Densité gazeuse	A 273 K :0,08988 Kg/ m ³
Point de fusion	-259,14°C (dihydrogène)
Point d'ébullition	-252,87°C(dihydrogène)
Energie d'évaporation	445 KJ/Kg
Chaleur spécifique	14,3 KJ/Kg.K
Electronégativité	2,1(Échelle de pauling)
La solubilité dans l'eau	1,6 mg/L (à 20°C,1atm)
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s

I.7.2 PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE L'HYDROGÈNE :

L'hydrogène se distingue par son pouvoir énergétique élevé. À masse équivalente, il libère environ trois fois plus d'énergie que les combustibles fossiles traditionnels. En effet, 1 kg d'hydrogène peut fournir environ 33 kWh d'énergie, contre près de 12 kWh pour 1 kg de pétrole.

Cette énergie est issue de réactions chimiques d'oxydation, notamment lors de sa combustion ou de son utilisation dans les piles à combustible, où il réagit avec l'oxygène pour produire de l'eau.

Cependant, malgré cette densité énergétique massique élevée, l'hydrogène présente une faible densité volumique, ce qui constitue un défi majeur pour son stockage et son transport. À quantité d'énergie équivalente, son volume est significativement plus élevé que celui des carburants fossiles :

- Environ 3 000 fois plus important à pression atmosphérique (1 bar) sous forme gazeuse ;
- Environ 6 à 7 fois plus élevé sous forme comprimée à 700 bars ;

- Environ 4 fois plus important sous forme liquide à -253 °C .

Ces caractéristiques illustrent le principal compromis de l'hydrogène : une forte densité énergétique massique associée à une faible densité énergétique volumique [10].

I.8. Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène vert :

I.8.1 Les avantages :

L'hydrogène vert présente plusieurs avantages en tant que vecteur énergétique. Il est non toxique et son utilisation ne génère pas d'émissions de dioxyde de carbone, ce qui en fait une solution respectueuse de l'environnement. Toutefois, en cas de fuite dans un espace confiné, il peut provoquer un risque d'asphyxie par déplacement de l'oxygène.

Sur le plan de la sécurité, l'hydrogène est un gaz hautement inflammable, avec une faible énergie d'inflammation, ce qui signifie qu'une simple décharge électrostatique peut suffire à déclencher une combustion. Lorsqu'il brûle, il produit une flamme presque invisible, atteignant des températures élevées, de l'ordre de 2000 °C .

Cependant, cette flamme présente une faible émission de rayonnement thermique, ce qui peut limiter les effets thermiques à distance en cas d'incendie. Malgré cela, des flux thermiques importants peuvent être générés à proximité de la source, notamment en cas de fuite dans des canalisations.

Ainsi, bien que l'hydrogène présente des avantages environnementaux significatifs, son utilisation nécessite des mesures strictes de sécurité en raison de ses propriétés physico-chimiques [11].

I.8.2 Les inconvénients :

L'hydrogène, étant le gaz le plus léger dans des conditions normales de température et de pression, se présente sous une forme inodore et incolore, avec un faible pouvoir calorifique volumique. Ce faible pouvoir calorifique pose des défis en matière de transport et de stockage sous forme gazeuse. De plus, il a une faible énergie d'inflammation et un domaine d'inflammabilité très étendu, ce qui en augmente les risques associés. Sa densité extrêmement faible ($\rho \approx 0,0899\text{ kg/m}^3$ à 0 °C et 1 atm) permet à l'hydrogène de diffuser facilement à travers certains matériaux, y compris les parois métalliques, ce qui peut compromettre la sécurité des infrastructures utilisées pour son stockage ou son transport. Permet à l'hydrogène de diffuser à travers les parois métalliques, ce qui peut compromettre la sécurité des infrastructures utilisées pour son stockage ou son transport.

Pour toutes ces raisons, bien que l'hydrogène vert représente une solution prometteuse pour les défis énergétiques, ses caractéristiques intrinsèques obligent à relever plusieurs défis techniques et sécuritaires pour bénéficier pleinement de ses avantages [11].

I.9. Utilisation de l'hydrogène :

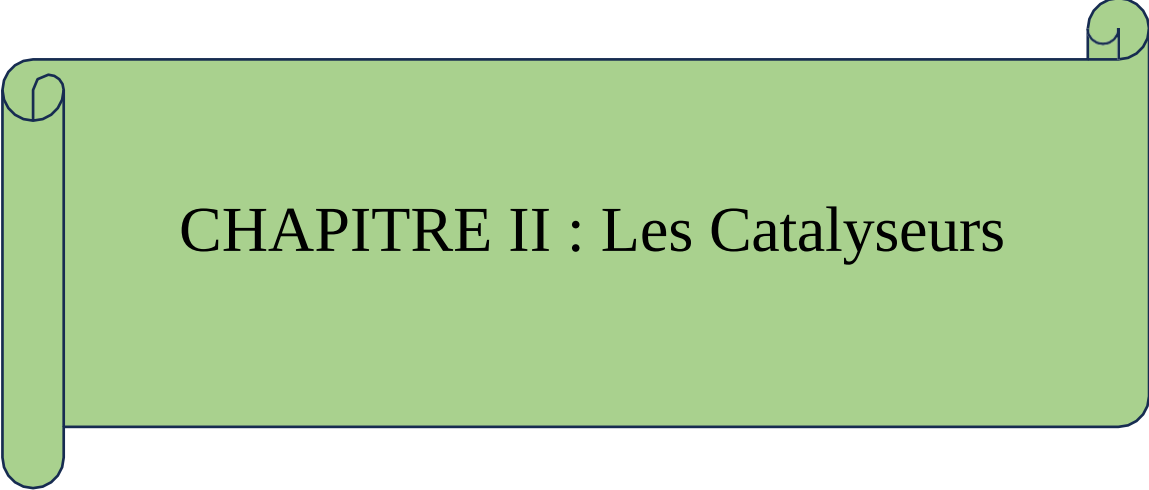
L'hydrogène, notamment lorsqu'il est produit par électrolyse, trouve des applications dans de nombreux secteurs industriels et énergétiques. Il est principalement utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et le raffinage, qui représentent la majorité de la demande mondiale.

Dans l'industrie chimique, l'hydrogène est indispensable à la production d'ammoniac, de méthanol ainsi que de nombreux polymères et résines. Dans le secteur du raffinage, il intervient dans des procédés tels que l'hydrocraquage et l'hydrotraitement, notamment pour la désulfuration des carburants.

Par ailleurs, l'hydrogène suscite un intérêt croissant dans l'industrie sidérurgique, où il est envisagé comme agent réducteur dans les procédés de réduction directe du fer, contribuant ainsi à la décarbonation de ce secteur. D'autres applications incluent la fabrication de semi-conducteurs, l'industrie alimentaire (hydrogénation des graisses), ainsi que son utilisation comme fluide de refroidissement dans les générateurs électriques.

Au-delà des usages industriels, l'hydrogène est également utilisé comme vecteur énergétique dans les transports (véhicules à pile à combustible) et dans le secteur aérospatial. À l'échelle mondiale, la demande en hydrogène est en constante augmentation et dépasse actuellement 90 millions de tonnes par an, principalement couverte par des sources fossiles.

Ainsi, les secteurs industriels existants constituent un levier stratégique pour le déploiement de l'hydrogène vert, en facilitant la transition vers des procédés plus durables sans modification majeure des infrastructures existantes [12].



CHAPITRE II : Les Catalyseurs

II.1. INTRODUCTION :

Les catalyseurs sont au cœur de nombreux processus industriels et environnementaux. Ils permettent d'accélérer les réactions chimiques tout en abaissant l'énergie d'activation, sans être consommés lors de la réaction. Leur utilité est de pouvoir rediriger les réactions vers des voies plus efficaces et plus sélectives permettant de diminuer la consommation d'énergie et d'en empêcher la formation de sous-produits, voire de tous les produits souhaités [13].

Les catalyseurs sont classés en homogènes, hétérogènes et biologiques (enzymes), chacun possédant ses propres caractéristiques et mécanismes d'actions. De plus, la structure de surface, la distribution de sites actifs, la nature d'acidité ou basicité, l'état électronique de ses éléments constitutifs conditionnent son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Un bon contrôle de ces paramètres permettra aux chercheurs d'imaginer des catalyseurs plus efficaces et plus durables répondant aux exigences actuelles des industries modernes et aux défis énergétiques et environnementaux croissants.

II.2. Définition du catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui permet d'accélérer une réaction chimique car elle permet de fournir l'énergie d'activation nécessaire à la réaction chimique sans être elle-même consommée et qui ne subit de transformation permanente.

Dans ce contexte le catalyseur contribue non seulement à modifier la vitesse générale du processus, mais aussi sa sélectivité, car il favorise certaines voies réactionnelles au détriment d'autres et tend donc à réduire le coproduit secondaire. Il apparaît donc que rien ne mène à concevoir un catalyseur d'ores et déjà sûr et efficient performant en termes de structure, de nature chimique et de sites actifs disponibles et ne dépendant que de l'assimilation de notions de chimie fondamentale à des applications industrielles et environnementales. La capacité à maîtriser les mécanismes catalytiques favorise la conception de catalyseurs plus efficaces, durables et capables de répondre aux enjeux énergétiques et écologiques contemporains [14].

II.3. Classification Des Catalyseurs :

Les catalyseurs solides présentent une grande diversité en termes de composition et de propriétés. Ils peuvent être classés selon leur nature chimique et les types de réactions qu'ils catalysent, comme indiqué dans le tableau suivant.

II.4. Les caractéristiques d'un catalyseur :

Tableaux II.3 : caractéristiques d'un catalyseur.

Caractéristique	Description	Exemple
Non-consummation	Le catalyseur n'est pas consommé lors de la réaction et peut être réutilisé.	Platine dans l'hydrogénation ; acide sulfurique dans l'estérification.
Abaissement de l'énergie d'activation	Facilite la réaction en réduisant l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition.	Nickel pour l'hydrogénation des huiles.
Sélectivité	Orienté la réaction vers un produit spécifique, limitant les sous-produits.	Catalyseurs enzymatiques dans la synthèse spécifique de composés organiques.
Activité	Capacité du catalyseur à accélérer une réaction, dépend de la surface et des sites actifs	Oxydes métalliques poreux avec une grande surface spécifique.
Nature	Homogène (même phase que les réactifs) ou hétérogène (phase différente, souvent solide).	Hétérogène : platine sur support pour catalyse automobile. Homogène : acide en solution
Surface spécifique	Grande surface et structure poreuse augmentant le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction.	Catalyseurs supportés Ni/Al ₂ O ₃ , Pt/C.

Capacité d'activation spécifique	Présence de groupes fonctionnels ou ions métalliques conférant des propriétés particulières pour certaines réactions	Métaux nobles pour l'hydrogénation,
---	--	-------------------------------------

II.5. Utilisation des catalyseurs :

Les catalyseurs accélèrent les réactions chimiques tout en réduisant l'énergie et les matières premières nécessaires.

- **Industrie chimique** : fabrication d'acides, polymères, hydrogénation des huiles, craquage du pétrole.
- **Énergie** : transformer le charbon, le gaz naturel ou la biomasse en carburants à haute valeur ajoutée.
- **Environnement** : pots catalytiques pour diminuer les émissions de CO, de NO_x et d'hydrocarbures ; traitement des rejets industriels.
- **Biotechnologie et pharmacie** : utilisation d'enzymes pour des réactions ciblées, synthèse de médicaments et fabrication de biocarburants.

II.6 Les Nano-Catalyseur :

Les nano-catalyseurs sont des matériaux catalytiques à l'échelle nanométrique qui offrent à la fois les avantages de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène. Ces catalyseurs catalysent les réactions chimiques rapidement, de façon sélective et efficace, et ce en plus de permettre la séparation et la récupération du catalyseur. Les nano-catalyseurs, du fait de leur grande surface spécifique et de leurs propriétés physicochimiques particulières, imitent souvent le comportement catalytique des enzymes naturelles et sont couramment employés dans les procédés industriels de la chimie verte. [15].

II.6.1 Propriétés des nano catalyseurs :

II.6.1.1. Propriétés thermique et électrique : Les nano-catalyseurs se caractérisent par une conductivité thermique et électrique élevée, due à leur taille nanométrique et à leur grande surface spécifique. Ils présentent également une baisse du point de fusion par rapport aux matériaux en masse, ce qui améliore leur réactivité et leurs performances catalytiques. Ces propriétés font que les nano-catalyseurs sont très utilisés dans les procédés électrochimiques et les applications énergétiques. [15].

II.6.1.2. Propriétés magnétiques : Certains nano-catalyseurs ont des propriétés magnétiques qui proviennent de leur structure électronique particulière. Grâce à ces propriétés et à leur petite taille, il est facile de les séparer et de les récupérer une fois les réactions catalytiques terminées. De cette manière, ils ont des usages dans des applications variées dans des domaines allant de la catalyse homogène et hétérogène, jusqu'à différentes applications industrielles et biomédicales.

II.6.1.3. Propriétés d'optique : Les nanocatalyseurs possèdent également des propriétés optiques remarquables, en particulier le phénomène de résonance plasmonique de surface (SPR, Surface Plasmon Resonance). Ce phénomène résulte de l'interaction entre la lumière et les électrons à la surface des nanoparticules métalliques. La SPR est couramment employée dans les techniques de détection de molécules organiques, biologiques ou de micro-organismes, par fixation d'un ligand sur une surface donnée.

II.6.2 Avantages et inconvénients des nanocatalyseurs :

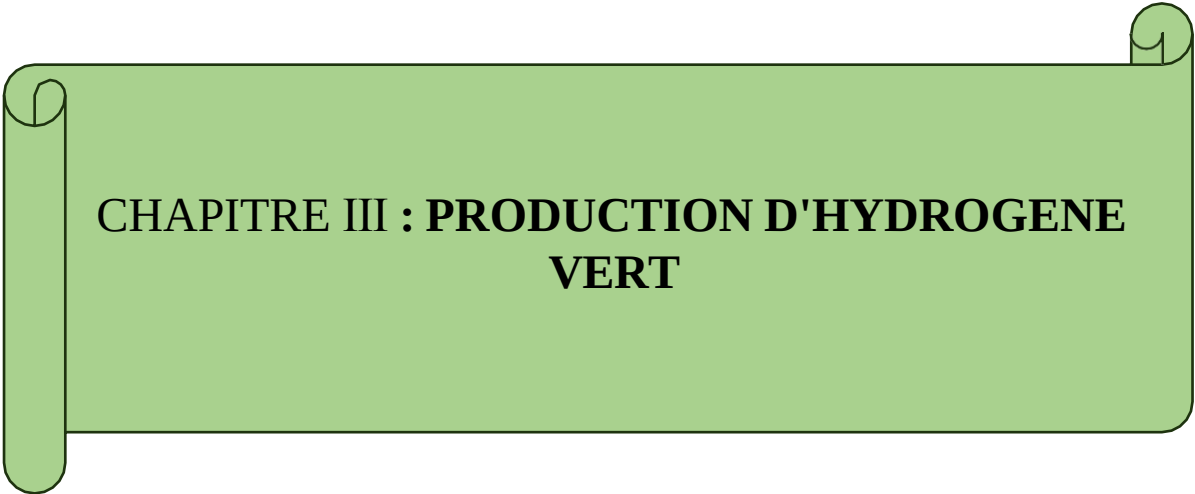
II.6.2.1. Avantages :

- Grande surface spécifique favorisant l'augmentation de l'activité catalytique.
- Accélération des réactions chimiques et amélioration du rendement catalytique.
- Excellentes propriétés optiques, électriques et plasmoniques.
- Possibilité de contrôler certaines propriétés chimiques à l'échelle nanométrique.
- Utilisation dans plusieurs domaines tels que l'énergie, l'environnement, l'électrochimie et les applications biomédicales.
- Facilité de récupération et de réutilisation pour certains nanocatalyseurs magnétiques.

II.6.2.2. Inconvénient :

- Risques de toxicité et de contamination environnementale liés à certaines nanoparticules.
- Difficulté de contrôler parfaitement la taille et la dispersion des nanocatalyseurs en solution.
- Tendance à l'agrégation des nanoparticules, ce qui peut réduire leur efficacité catalytique.
- Coût parfois élevé des méthodes de synthèse et de caractérisation.

Grâce à leurs propriétés physicochimiques spécifiques, notamment leur grande surface spécifique et leur forte activité catalytique, les nanocatalyseurs jouent un rôle important dans le domaine de la catalyse. Les matériaux nanostructurés ouvrent de nombreuses perspectives dans plusieurs domaines scientifiques et industriels.



CHAPITRE III : PRODUCTION D'HYDROGENE VERT

I.1.Introduction:

La fabrication de l'hydrogène revêt une importance majeure dans le cadre de la transition énergétique. Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes pour générer ce vecteur énergétique, certaines sont déjà utilisées à l'échelle industrielle, d'autres sont encore à l'état de recherche et de développement.

En général, on peut distinguer trois paramètres principaux sur lesquels dépend la production d'hydrogène : Le point de départ de la réaction, qui peut être l'eau ou des hydrocarbures comme le méthane ou le méthanol, la source d'énergie utilisée, d'origine fossile, nucléaire ou renouvelable, et enfin le procédé employé, qui peut faire appel à l'énergie électrique (électrolyse), à l'énergie lumineuse (photolyse) ou à l'énergie thermique par des procédés thermochimiques.

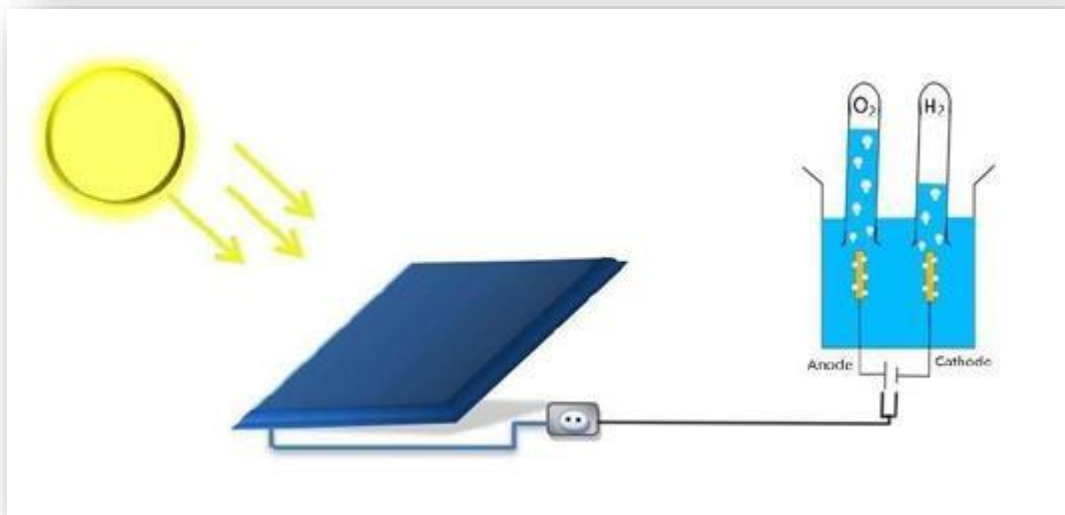


Figure III.2 : schémas du système de Production de l'hydrogène.

III.2. Techniques de production d'hydrogène :

La technique la plus utilisée est le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau. On fait réagir du méthane avec de l'eau, et on obtient un mélange qui contient de l'hydrogène et du CO₂. Ce procédé pourrait éventuellement permettre de capter et stocker le CO₂ émis pour produire un hydrogène décarboné. A la place du gaz naturel, l'utilisation du biométhane (méthane issu de la fermentation de la biomasse) est aussi une solution pour produire un hydrogène décarboné

L'hydrogène peut également être fabriqué à partir d'eau et d'électricité : c'est ce qu'on appelle l'électrolyse de l'eau. L'électrolyseur dissocie la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène. Cette voie reste encore marginale, car elle est beaucoup plus chère (2 à 3 fois plus chère que le reformage du gaz naturel) et est réservée aujourd'hui à des usages très spécifiques, comme l'électronique, qui demandent un très haut niveau de pureté

La gazéification permet de produire par combustion un mélange de CO et d'H₂ à partir de charbon (solution très émettrice de CO₂) ou de biomasse. La gazéification de la biomasse possède le 18 % de la production mondiale d'hydrogène.

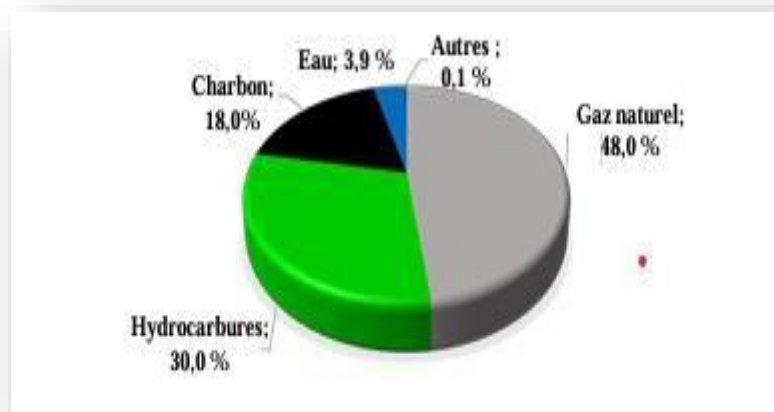


Figure III.3: Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène.

III.3. Production d'hydrogène par électrolyse :

La dénomination de l'hydrogène dépend de sa source de production lorsqu'il est issu de combustibles fossiles comme le charbon, le fuel lourd ou le gaz, il est qualifié d'hydrogène gris. En revanche, lorsque l'électricité utilisée provient de sources renouvelables et décarbonées, telles que l'énergie hydraulique, éolienne ou solaire, on parle d'hydrogène vert. Ce dernier présente un intérêt majeur dans la transition énergétique, car l'électrolyse de l'eau permet de stocker l'énergie sous forme de dihydrogène, particulièrement pour les sources intermittentes, avant de la restituer ultérieurement via une pile à combustible ou un moteur.

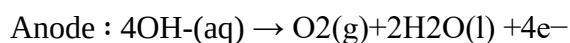
Par ailleurs, l'électrolyse, qui consiste en la décomposition de l'eau sous l'effet d'un courant électrique, est largement utilisée dans l'industrie chimique malgré son coût énergétique élevé. ainsi que dans des applications variées comme la protection contre la corrosion ou la conservation d'objets anciens, notamment en archéologie. [16].

III.3.1. Principe de l'électrolyse :

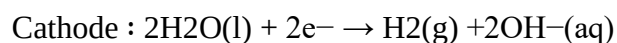
L'électrolyse consiste à passer un courant électrique à travers un milieu liquide conducteur, afin d'y provoquer des réactions chimiques. Ce système comprend deux électrodes plongées dans une solution conductrice : l'anode (pôle positif) et la cathode (pôle négatif). Quand elles sont connectées à une source d'alimentation, les électrons circulent dans le circuit, ce qui permet les réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode. [16].

III.3.2. Mécanisme de l'électrolyse de l'eau :

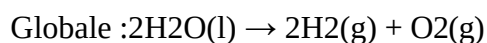
Dans l'électrolyse de l'eau, le champ électrique provoque le déplacement des espèces chargées. Les protons (H^+) migrent vers la cathode où ils sont réduits en dihydrogène (H_2), tandis que les ions hydroxyde (OH^-) migrent vers l'anode où ils sont oxydés en dioxygène (O_2). L'eau est donc décomposée en ses deux éléments gazeux. Cette transformation ne peut s'effectuer qu'avec une tension minimum d'environ 1,23 V.



$$E_a^0 = +0,40 \text{ V vs.ESH}$$



$$E_a^0 = -0,83 \text{ V vs.ESH}$$



$$\Delta E^0 = +1,23 \text{ V vs.ESH}$$

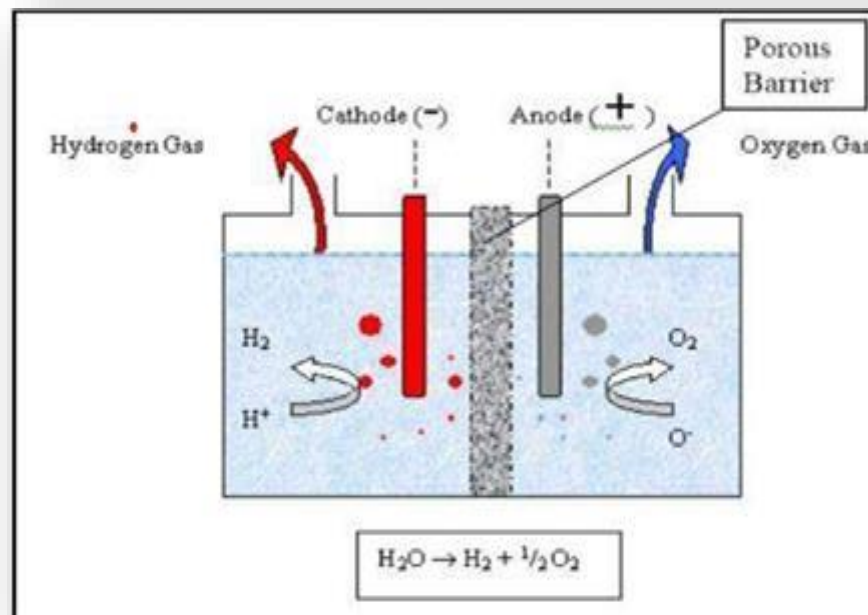


Figure III.4 : Schéma d'un électrolyseur.

III.4. Les diverses technologies de l'électrolyseur :

III.4.1. Électrolyseur alcalin :

L'électrolyse alcaline est une des technologies les plus anciennes et les plus utilisées pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau. En raison de sa maturité industrielle et de son coût relativement faible, elle reste une solution couramment utilisée dans divers procédés industriels.

Dans ces électrolyseurs, l'électrolyte est une solution aqueuse fortement concentrée en hydroxyde de potassium (KOH) ou en hydroxyde de sodium (NaOH). Les ions hydroxyde (OH⁻) assurent principalement le transport des charges électriques. Les deux compartiments de la cellule sont séparés par un diaphragme qui empêche le mélange de l'hydrogène et de l'oxygène et permet le passage des ions. [16]

Les réactions électrochimiques utilisées sont les suivantes :

À l'anode : $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$

À la cathode : $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

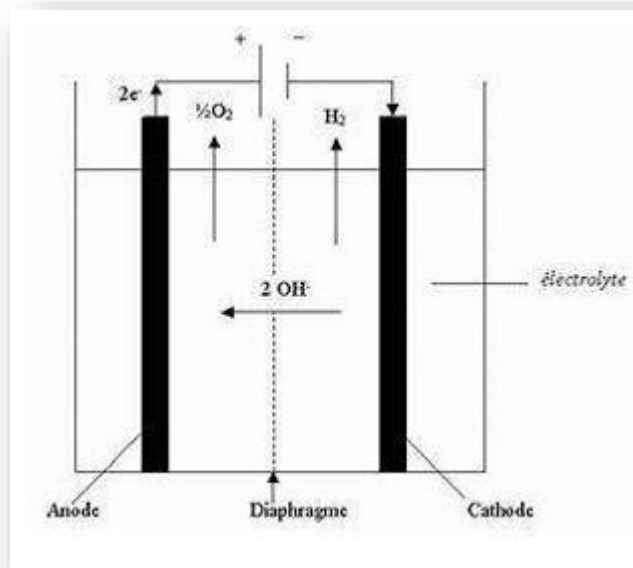


Figure III.5: Principe schématique de l'électrolyse alcaline .

✓ **Les matériaux :**

Les électrolyseurs alcalins utilisent le plus souvent des électrodes faites de métaux comme le nickel ou l'acier nickelé, car ces matériaux restent stables dans un milieu alcalin. Des couches catalytiques peuvent être déposées sur la surface des électrodes afin d'améliorer leurs performances électrochimiques, notamment en diminuant les surtensions.

Le diaphragme est un élément essentiel de la cellule électrolytique. Il permet la conduction ionique tout en assurant la séparation des gaz produits. L'amiante a été utilisée dans le passé, mais elle a été progressivement remplacée par des matériaux polymères plus sûrs et plus stables. L'électrolyte utilisé est généralement une solution aqueuse de KOH, préférée au NaOH car elle possède une conductivité ionique supérieure et des performances plus stables dans les conditions opératoires.

L'électrolyse alcaline offre plusieurs avantages, notamment l'utilisation de catalyseurs non nobles à base de nickel, ce qui permet de réduire considérablement les coûts de production. Elle se caractérise en outre par sa solidité et sa longue durée de vie en service [17]. Cette technologie n'est toutefois pas sans limites, on retrouve des phénomènes de corrosion, la carbonatation de l'électrolyte par absorption du CO₂ ou encore des contraintes de sécurité dues aux fortes pressions ou températures de fonctionnement [18].

III.4.2. Electrolyseur à membrane échangeuse protons (PEM) :

Un électrolyseur à membrane d'échange de protons (PEM) fonctionne selon un principe semblable à celui d'une pile à combustible PEM, mais dans le sens inverse de conversion de l'énergie. Cette technologie utilise une membrane polymère solide qui fait office d'électrolyte. Cette membrane autorise le passage des protons (H^+) produits à l'anode et sépare physiquement les gaz produits, à savoir l'hydrogène et l'oxygène, pour éviter tout mélange entre eux.

Les réactions électrochimiques utilisées sont les suivantes :



Les propriétés de la membrane échangeuse de protons ainsi que la nature des catalyseurs utilisés aux électrodes influencent fortement les performances d'un électrolyseur PEM. Ces deux points sont encore aujourd'hui les principaux défis technologiques de ce secteur, notamment en termes de coût, de durabilité et de stabilité en fonctionnement. [16]

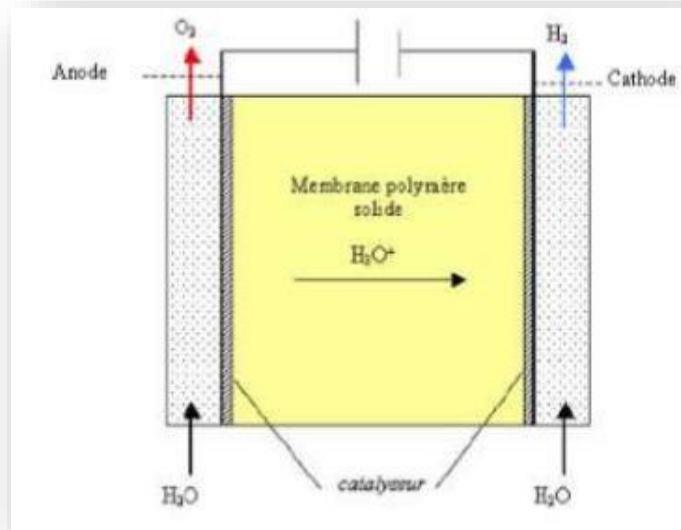


Figure III.6 : Principe schématique de l'électrolyse PEM.

✓ Les matériaux :

Dans un électrolyseur à membrane PEM, les matériaux employés ont une influence décisive sur les performances globales de la cellule.

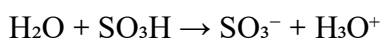
L'anode est généralement faite d'un support en graphite combiné à un treillis métallique en Iton, et le collecteur de courant est en titane pour une bonne résistance à la corrosion. Les catalyseurs employés à l'anode sont principalement des oxydes de métaux nobles à base

D'iridium (Ir) et de ruthénium (Ru) pour leur forte activité électrochimique en milieu acide.

La cathode est constituée par un support en graphite poreux, recouvert d'un catalyseur tel que le platine ou certains oxydes métalliques.

Cependant, le prix élevé du platine incite à de nombreuses recherches actuelles pour développer des alternatives catalytiques plus économiques.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM est une membrane polymère solide qui assure à la fois la conduction protonique et la séparation des gaz. Cette membrane est faite de fluor polymères qui portent des groupements acides sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$). Sous l'action du champ électrique et en présence d'eau, ces groupements facilitent la formation d'ions hydronium et permettent la conduction des protons selon le mécanisme suivant :



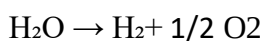
La membrane assure donc la migration des ions H^+ par l'intermédiaire des groupements sulfoniques et joue ainsi le rôle de conducteur protonique. Pour fonctionner, il a besoin d'être constamment hydraté afin de conserver une bonne conductivité ionique.

Le Nafion, commercialisé par DuPont de Nemours, est l'une des membranes les plus utilisées. Bien qu'elle soit performante, des recherches sont en cours pour développer des matériaux de substitution plus performants et moins coûteux. [16]

III.4.3. Électrolyseur à haute température (EHT) :

L'électrolyse à haute température repose sur la décomposition de la vapeur d'eau, généralement au niveau de la cathode. Une fraction de l'énergie électrique requise pour la réaction est remplacée par de l'énergie thermique, ce qui améliore le rendement global du procédé. La nature de l'électrolyte détermine si la conduction ionique est assurée par des ions oxydes (O^{2-}) ou par des protons (H^+), influençant ainsi le mécanisme électrochimique.

Pour la conduction protonique, on peut résumer les réactions globales par :



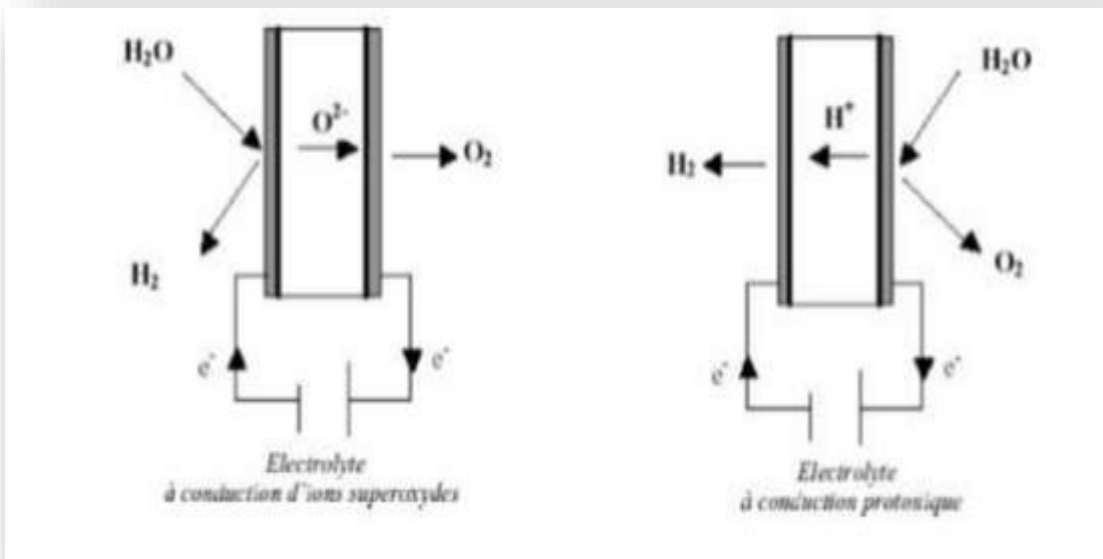


Figure III.7 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type de l'électrolyte.

✓ **Les matériaux :**

Les électrodes sont généralement constituées de céramiques à base de manganites ou de chromites de lanthane. Les catalyseurs incluent des matériaux comme Nickel-doped ZirconiaNi–ZrO₂ à la cathode et le nickel ou le cobalt, ce dernier étant moins utilisé en raison de sa forte réactivité.

L'électrolyte est une céramique solide, soit à conduction d'ions oxydes (zircone stabilisée), Soit à conduction protonique (oxydes de cérium et de zirconium). Ces matériaux permettent le fonctionnement à haute température tout en améliorant l'efficacité énergétique. [16]

III.5. Comparaison entre les différentes technologies :

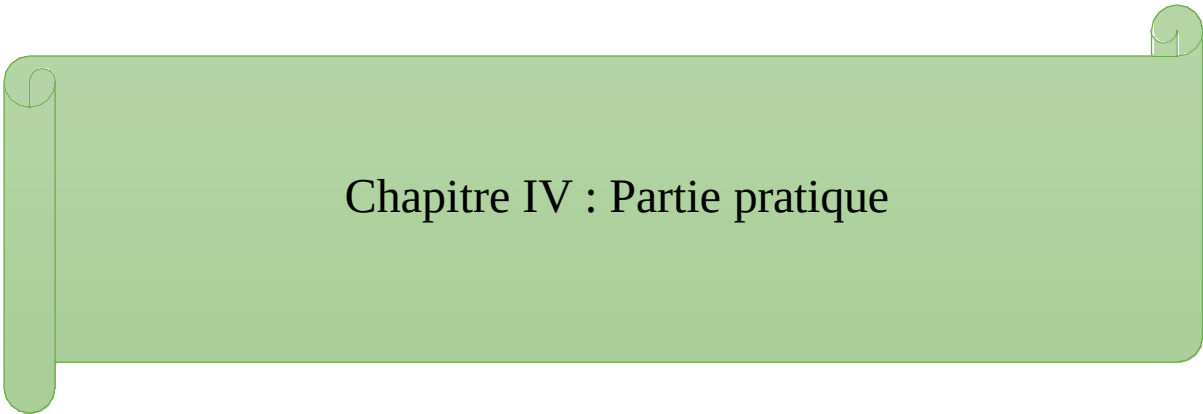
Tableau III.4 : Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.

Technologie	Electrolyte	Température de fonctionnement	Avantage	Inconvénients
Electrolyse alcaline	Solution de KOH ou NaOH	60_90 C°	Faible cout, Technologie Mature, Bonne stabilité	Faible densité de courant, Rendement limité
Electrolyse PEM	Membrane Polymérique	50_ 80 C°	Haute efficacité, H ₂ Pur	Cout élevé, Utilisation de métaux nobles
Electrolyseur à haute température	Electrolyte Céramique Conducteur d'ions O ₂ -	700_1000C°	Très bon Rendement énergétique, faible consommation électrique	Température très élevée stabilité des matériaux limitée, cout important

III.6. Couplage de l'électrolyse avec l'Energie solaire :

L'association de l'électrolyse de l'eau avec l'énergie solaire est une méthode innovante et durable pour produire de l'hydrogène vert. Ce procédé consiste à capter l'énergie solaire au moyen de panneaux photovoltaïques afin de la transformer en énergie électrique, qui sera utilisée pour alimenter la réaction d'électrolyse permettant de dissocier l'eau en hydrogène et en oxygène.

Cette association est particulièrement intéressante dans le contexte de la transition énergétique, car elle permet de produire de l'hydrogène propre, sans émission directe de gaz à effet de serre, contrairement aux procédés conventionnels reposant sur les combustibles fossiles. Elle participe donc largement à la diminution de l'empreinte carbone et à la promotion des énergies renouvelables [19].



Chapitre IV : Partie pratique

IV1. Introduction :

La recherche de sources d'énergie propres et durables constitue aujourd'hui l'un des principaux défis, en raison de l'augmentation constante de la demande énergétique et des impacts négatifs des énergies fossiles sur l'environnement. Dans ce contexte, l'hydrogène vert représente une solution prometteuse, puisqu'il peut être produit par électrolyse de l'eau en utilisant des sources d'énergie renouvelables, notamment l'énergie solaire, ce qui en fait une énergie propre et respectueuse de l'environnement [20]

Cependant, le rendement du procédé d'électrolyse classique reste faible, ce qui limite le développement de cette technologie à grande échelle. Ainsi, ce travail vise à améliorer la production d'hydrogène grâce à l'utilisation de catalyseurs efficaces.

Cette étude s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif la production d'hydrogène vert par électrolyse à l'aide d'électrodes en carbone, tout en améliorant le rendement par l'utilisation de catalyseurs de type g-C₃N₄, et N-ZnO, en raison de leurs propriétés favorisant l'accélération des réactions électrochimiques [21]

L'énergie solaire a été utilisée comme source d'alimentation afin de garantir un procédé durable. L'étude expérimentale a été réalisée en deux étapes : la première sans catalyseurs, en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium et une eau issue d'un procédé pétrolier avant traitement, tout en étudiant l'effet de la lumière et de l'obscurité. La deuxième étape consiste à répéter les mêmes expériences après le dépôt des catalyseurs sur les électrodes, afin de comparer les résultats avant et après amélioration.

Les résultats seront analysés et comparés afin de déterminer les conditions optimales permettant d'améliorer la production d'hydrogène vert, en étudiant l'influence du milieu, de la lumière et de l'énergie solaire sur le rendement du procédé.

IV2. Objectif de l'étude :

L'objectif de ce travail est d'augmenter la production d'hydrogène vert en développant un système photoélectrochimique performant basé sur des nano-catalyseurs composites (g-C₃N₄/N-ZnO), permettant une meilleure absorption de la lumière et une séparation efficace des charges.

IV3. Cadre de l'étude :

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire (DIRS) « Dynamique des Interactions et Réactivité des Systèmes », au Centre de Recherche – Pôle 3 de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla.

IV4. Les produits et matériels utilisés :

Tableau IV.5 : Les équipements et les matériaux utilisés.

Équipements	Matériaux
Électrodes en carbone	Eau distillée
Voltmètre	Eau issue du pétrole avant traitement
Agitateur magnétique avec chauffage	Hydroxyde de sodium (NaOH)
Sonicateur à ultrasons	Acétate de zinc
Fer à souder	Urée
Four	
Étuve	Hydroxyde de calcium
Source lumineuse LED blanche	Alginate de sodium
Panneau solaire	/
Fils de connexion	/
Balance électronique	/
Seringues en plastique	/
Centrifugeuse	/
Bac en plastique	/
Bac en verre	/
Éprouvette graduée 1000 ml	/
Éprouvette graduée 250 ml	/
Éprouvette graduée 50 ml	/
Éprouvette graduée 10 ml	/
Bécher 500 ml	/
Bécher 250 ml	/
Bécher 10 ml	/

IV5. Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux sans catalyseur :

IV51. Production d'hydrogène par électrolyse en milieu basique (NaOH 1 mol·L⁻¹) :

IV.5.1.1 Objectif :

Étudier la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau en milieu basique, en mettant en évidence l'effet de la conductivité ionique apportée par NaOH sur les performances du système électrochimique.

IV512 Préparation de la solution :

Une solution électrolytique d'hydroxyde de sodium a été préparée à une concentration de 1 mol/L. À cet effet, une masse de 40 g de NaOH a été dissoute dans 1 L d'eau distillée. Ce choix de concentration permet d'assurer une conductivité ionique suffisante tout en maintenant des conditions expérimentales contrôlées.

IV513 Dispositif expérimental et conditions opératoires (version finale) :

Le montage expérimental repose sur une cellule d'électrolyse équipée de deux électrodes inertes, reliées à une source de courant continu à travers un circuit électrique.

Un voltmètre et un ampèremètre ont été intégrés au circuit afin d'assurer l'alimentation électrique du système et de fixer les paramètres de fonctionnement. Dans cette configuration, ces appareils ont été utilisés pour établir les conditions opératoires nécessaires à l'électrolyse plutôt que pour une mesure analytique détaillée.

Les conditions expérimentales ont été fixées comme suit :

- Tension appliquée : $U = 3 \text{ V}$
- Intensité du courant : $I = 0.3 \text{ A}$

La puissance électrique fournie au système est donnée par la relation :

$$P = U * I = 0.9 \text{ W}$$

Par ailleurs, une source lumineuse de type LED blanche a été utilisée et dirigée spécifiquement vers la cathode, siège de la formation du dihydrogène. Cette irradiation a été appliquée dans le but d'examiner son éventuelle influence sur le processus électrochimique. Toutefois, en l'absence de photo-catalyseur, son rôle reste secondaire et ne constitue pas le facteur principal gouvernant la réaction.

IV52 Production d'hydrogène par électrolyse d'une eau issue de procédés pétroliers :

IV521. Objectif :

Évaluer la capacité d'une eau issue de procédés pétroliers, non traitée, à produire du dihydrogène par électrolyse, et analyser l'influence de sa composition sur le comportement électrochimique du système.

IV522 Nature de la solution étudiée :

Dans cette deuxième série d'expériences, l'électrolyse a été réalisée à partir d'une eau issue de procédés pétroliers, prélevée avant toute étape de traitement. Ce type d'eau est généralement caractérisé par la présence d'impuretés, de composés organiques résiduels ainsi que de diverses espèces ioniques susceptibles d'influencer les propriétés électrochimiques du milieu.

Contrairement à la première expérience, aucun électrolyte supplémentaire n'a été ajouté, ce qui permet d'évaluer directement le comportement intrinsèque de cette eau dans un processus d'électrolyse.

IV523 Dispositif expérimental et conditions opératoires :

Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui mis en œuvre dans la première expérience, afin de garantir la comparabilité des résultats.

Le montage comprend :

- Une cellule d'électrolyse,
- Deux électrodes inertes,
- Un circuit électrique alimenté en courant continu.

Un voltmètre et un ampèremètre ont été intégrés au circuit afin d'assurer l'alimentation électrique du système et de fixer les paramètres de fonctionnement.

Une source lumineuse de type LED blanche a également été utilisée et dirigée vers la cathode, zone de formation du dihydrogène

IV.5.2.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau produite du puits HTZ4 avant traitement :

Tableau IV.6 : Résultats de l'analyse physico-chimique de l'eau produite du puits HTZ4.

Paramètre	Valeur
Salinité	44 g/L
Densité	1.028
BSW (Basic Sediment and Water)	0.5%

IV53 Observations avec électrodes charbon normal :

Au cours de l'électrolyse, un dégagement de bulles gazeuses a été observé au niveau des électrodes, indiquant la production d'un gaz pendant la réaction. Le volume du gaz recueilli a augmenté progressivement avec le temps. Cependant, la quantité de gaz produite est restée relativement faible dans les conditions

expérimentales adoptées. Aucune modification significative de l'aspect général du milieu n'a été observée durant l'expérience.

IV6 Préparation du g-C₃N₄ : [19]

6.1. Matériaux et méthodes :

Matériaux :

-Urée CO(NH₂)₂

Équipement :

-Creuset en céramique

-Four à moufle

Étapes :

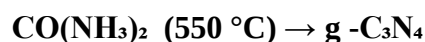
- Introduire 20 g d'urée directement dans un creuset en céramique.
- Placer le creuset dans le four, couvercle non hermétique.
- Chauffer progressivement jusqu'à : 550 °C, Vitesse de chauffage : 3 °C/min, Durée de stabilisation : 3 heures et demie à 550 °C
- Laisser refroidir dans le four.

6.2. Résultat :

- Poudre jaune clair. Le g-C₃N₄ est prêt à l'emploi.

Que se passe-t-il ensuite ?

L'urée se décompose, Libère NH₃ et CO₂ , Forme une structure C₃N₄ riche en azote,



IV7 Préparation d'oxyde de zinc dopé à l'azote (N-ZnO) : [20]

-Préparation de ZnO dopé à l'azote à partir d'acétate de zinc et d'urée.

7.1. Matériaux utilisés :

1. Acétate de zinc dihydraté : Zn(CH₃COO)₂·2H₂O
2. Urée : CO(NH₂)₂
3. Eau distillée

7.2. Étapes de préparation (Méthode correcte) :

Préparation de la solution :

- Dissoudre 2,2 g d'acétate de zinc dans 100 ml d'eau distillée.
- Agiter jusqu'à dissolution complète, puis ajouter 1,8 g d'urée.
- Rapport idéal :

- Zn : Urée = 1 : 2

- Bien agiter jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Chauffage et agitation
- Chauffer à : 85 °C, pendant : 2 heures
- Vous observerez :
 - Formation d'une solution visqueuse ou d'un gel
- Séchage :
 - Placer le produit dans un four à : 95 °C Pendant : 12 heures
 - Produit : Précurseur
- Calcination :
 - Chauffer dans un four à : 450 °C pendant : 3 heures
- Produit final : ZnO dopé à l'azote (N-ZnO).

IV.8. Préparation des électrodes :

Le carbone étant naturellement hydrophobe, un traitement préalable est nécessaire avant le dépôt du catalyseur et du revêtement d'alginate afin d'éviter la séparation des couches en cours de fonctionnement :



Figure IV.8 : Électrodes de carbone après activation .

Étape 1 : Prétraitement mécanique

1. Ponçage à sec : Poncer soigneusement l'électrode avec du papier de verre (grain 400 ou 600 de préférence) jusqu'à disparition de la couleur ternie et apparition de l'éclat du graphite d'origine. Cette étape augmente la surface et élimine la couche d'oxydation isolante.

Étape 2 : Nettoyage en profondeur

2. Immersion dans de l'eau distillée : Plonger les électrodes dans de l'eau distillée bouillante pendant 20 minutes. (Cette étape ouvre les pores et élimine les sels chimiques déposés par la batterie.)
3. Lavage avec un solvant organique (acétone) : Après un léger séchage des électrodes, les immerger dans de l'acétone (ou de l'éthanol) pendant 10 minutes, en remuant délicatement pour éliminer tout

résidu cireux ou huileux résultant du contact. Étape 3 : Activation chimique – « Essentielle pour les performances électriques »

4. Acidification par gravure : Immerger les tiges propres dans de l'acide nitrique 3 M (HNO_3) pendant 12 heures.

L'acide provoque une nécrose microscopique du graphite (augmentant la porosité) et ajoute des groupements fonctionnels oxygénés, rendant l'électrode chimiquement active pour la liaison avec le nanocatalyseur et l'alginate.

5. Rinçage final : Laver les tiges plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit neutre (environ 7).

6. Stabilisation finale

7. Séchage à chaud : Placer les tiges dans une étuve à 100 °C pendant une heure.

IV.10. Préparation de la solution d'alginate (1 %) :

Une solution d'alginate de sodium à 1 % a été préparée en introduisant 20 ml d'eau distillée dans un bécher de 25 ml placé sous agitation magnétique.

Ensuite, 0,2 g d'alginate de sodium ont été ajoutés progressivement afin d'éviter la formation d'agglomérats, tout en maintenant une agitation continue accompagnée d'un chauffage à 40 °C.

Mélange progressif : Commencez par agiter le solvant (liquide), puis ajoutez très lentement la poudre d'alginate (goutte à goutte) en suivant le vortex formé.

Justification : L'alginate est très hygroscopique ; un ajout trop rapide crée des masses solides à l'extérieur et des masses liquides à l'intérieur, difficiles à dissoudre par la suite.

Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 30 à 60 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution homogène, transparente et visqueuse, sans présence de particules solides visibles.

IV.11. Préparation de la solution de chlorure de calcium (2 %) :

Une solution de chlorure de calcium à 2 % a été préparée en introduisant 100 ml d'eau distillée dans un bécher de 125 ml.

Ensuite, 2 g de chlorure de calcium (CaCl_2) ont été ajoutés à l'eau distillée, puis le mélange a été agité manuellement jusqu'à dissolution complète du sel et obtention d'une solution homogène.

IV.12. Protocole de préparation du revêtement de la photocathode : [21]

La pâte destinée au revêtement de la photocathode a été préparée en introduisant 0,050 g de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, et 0,050 g de N-ZnO dans un petit bécher en verre de 5 ml.

Ensuite, 1 ml d'éthanol a été ajouté comme solvant afin de faciliter la dispersion des poudres. Le mélange obtenu a été soumis à un traitement par ultrasons (sonication) pendant 20 minutes à une température de 40 °C, afin d'assurer une dispersion homogène des nanoparticules et de favoriser l'interaction entre les différentes phases à l'échelle microscopique.

Cette étape permet d'établir un contact étroit entre les matériaux, améliorant ainsi le transfert des charges et les propriétés électrochimiques du dépôt.

Par la suite, 1,5 ml de la solution d'alginate (1 %) ont été ajoutés au mélange, puis l'ensemble a été agité manuellement à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène et visqueuse prête au dépôt sur les électrodes.

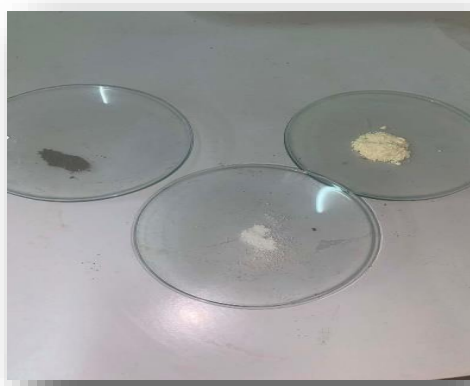


Figure IV.9: Nano-catalyseurs N-ZnO, g-C₃N₄ synthétisés.

IV.13. Revêtement de la photocathode par technique de masquage longitudinal :

Le dépôt du revêtement photo-catalytique sur les électrodes en carbone a été réalisé par une technique de masquage longitudinal, consistant à recouvrir uniquement une moitié longitudinale de l'électrode.

1. Masquage de l'électrode :

Un ruban en Téflon ou un ruban adhésif papier mince a été utilisé afin de recouvrir longitudinalement la moitié de l'électrode. Une longueur d'environ 2 cm a été laissée non recouverte à l'extrémité supérieure de la tige afin de permettre la connexion électrique ultérieure avec le fil conducteur et d'éviter tout risque de court-circuit ou de dégradation au niveau du contact électrique.

2. Dépôt de la pâte photo-catalytique :

L'électrode a été placée horizontalement sur une surface plane. La pâte photo-catalytique a ensuite été appliquée à l'aide d'une brosse fine synthétique ou d'une micropipette, en étalant le dépôt du centre vers les bords afin d'obtenir une répartition homogène.

Le dépôt a été réalisé en deux couches successives. Une première couche mince a été appliquée puis laissée au repos pendant environ une minute avant l'application de la seconde couche. Cette méthode permet de limiter l'absorption excessive de la pâte par le graphite et de maintenir une concentration élevée du catalyseur à la surface.

3. Séchage initial et retrait du masque :

Après le dépôt, les électrodes ont été laissées à l'air libre pendant 15 minutes jusqu'à disparition de l'aspect brillant du revêtement.

Le ruban de masquage a ensuite été retiré délicatement avec un angle d'environ 45°, afin d'éviter l'endommagement ou le décollement des bords du film déposé.

Les électrodes ont ensuite été séchées dans une étuve à 80 °C pendant 30 minutes.

4. Réticulation du revêtement :

Les électrodes ont été immergées partiellement, uniquement au niveau de la face revêtue, dans une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à 2 % pendant une minute.

Cette étape permet la réticulation de l'alginate et améliore la stabilité mécanique du film déposé.

5. Lavage et séchage final :

Les électrodes ont été rincées délicatement à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de sels de calcium, puis séchées à 60 °C pendant 20 minutes.

Le revêtement d'une seule face de l'électrode favorise une génération efficace des paires électron-trou au niveau de la couche photo-catalytique, tandis que la face arrière en graphite nu assure un transfert rapide des électrons vers le circuit externe.

IV.14 Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux avec catalyseur :

IV.14.1 Production d'hydrogène par électrolyse en milieu basique sur cathode nano-catalysée :

IV.14.1.1 Objectif de l'expérience :

L'objectif de cette expérience est d'étudier l'influence d'une cathode modifiée par un système multi catalytique nano structuré (N-ZNO /g-C₃N₄) sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau en milieu basique.

IV.14.1.2 Préparation de la solution :

Une solution électrolytique d'hydroxyde de sodium a été préparée en dissolvant 40 g de NaOH dans 1 L d'eau distillée.

Cette concentration assure un milieu fortement basique favorisant une bonne conductivité ionique et un transfert efficace des charges électriques.

IV.14.1.3 Dispositif expérimental et conditions opératoires :

Le montage expérimental est constitué d'une cellule d'électrolyse comprenant deux électrodes en carbone reliées à une source de courant continu.

Cathode : électrode de carbone recouverte d'un nano-revêtement (N-ZNO / g-C₃N₄)

Anode : électrode de carbone non modifiée

Un voltmètre et un ampèremètre sont intégrés au circuit afin de contrôler les paramètres électriques du système.

Les conditions expérimentales sont fixées comme suit :

- Tension appliquée : 3 V
- Intensité du courant : 0,3 A

La puissance électrique fournie au système est donnée par la relation :

$$P = V * I = 0.9 \text{ W}$$

IV.142 Production d'hydrogène à partir d'une eau pétrolière par électrolyse assistée par nano-catalyseurs :

IV.1421 Objectif de l'expérience :

L'objectif de cette expérience est d'étudier la production d'hydrogène par électrolyse d'une eau issue de procédés pétroliers non traitée, en utilisant une cathode modifiée par un nano-catalyseur (N-ZnO / g-C₃N₄), afin d'évaluer son efficacité dans un milieu complexe.

IV.1422 Préparation du système expérimental :

Nous avons utilisé de l'eau issue de procédés pétroliers avant traitement comme milieu électrolytique.

Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée.

IV.1423 Dispositif expérimental et conditions opératoires :

Le système est constitué d'une cellule d'électrolyse avec deux électrodes en carbone :

La cathode est recouverte d'un nano-catalyseur (N-ZnO / g-C₃N₄), l'anode n'est pas recouverte.

Les électrodes sont connectées à un voltmètre et un ampèremètre utilisé uniquement pour la surveillance du système.

IV.14.3 Observation des résultats avec électrodes modifiées par nanocatalyseurs :

Lors de la répétition des expériences d'électrolyse en utilisant des électrodes de carbone recouvertes de nanocatalyseurs (g-C₃N₄ et ZnO), un dégagement gazeux plus important a été observé au niveau des électrodes par rapport aux essais précédents. Le volume d'hydrogène produit a augmenté de manière significative au cours du temps, indiquant une amélioration nette du rendement de production. Dans les deux milieux étudiés (solution de NaOH et eau produite issue du pétrole), la présence du nanocatalyseur a favorisé la formation d'hydrogène en quantité beaucoup plus élevée, ce qui confirme l'effet positif du revêtement catalytique sur l'efficacité du processus d'électrolyse.



Figure IV.10 : Électrolyse de l'eau alcaline à l'aide d'électrodes en carbone (NaOH comme électrolyte).



Figure IV.11 : Production de gaz par électrolyse l'eau issue des procédés pétroliers.

IV.15 Résultats et discussion :

IV.15.1 Équations chimiques se produisant à la cathode et à l'anode :

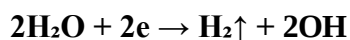
Que se passe-t-il à la cathode et à l'anode dans les deux cas (milieu alcalin et eau de production pétrolière) ?

Lorsqu'une tension électrique est appliquée et qu'une cathode en carbone activé, revêtue d'un nanophotocatalyseur perméable ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{N-ZnO}$), est utilisée sous une intensité lumineuse appropriée ($h\nu$), le nanomatériau subit une photoactivation. Cette activation génère des charges supplémentaires qui accélèrent les réactions d'électrolyse photo-assistées. Les électrons (e^-) migrent vers la bande de conduction (BC) pour participer aux réactions de réduction à la cathode, tandis que les trous positifs (h^+) restent dans la bande de valence (BV) pour participer aux réactions d'oxydation à l'anode.

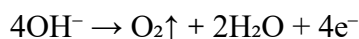
les équations chimiques à l'anode et à la cathode dans les deux cas :

Cas 1 : Électrolyse en milieu alcalin (NaOH 1 M, pH > 13) Dans ce milieu, les ions hydroxyde (OH^-) sont très abondants et le dihydrogène est produit par la décomposition directe des molécules d'eau selon les réactions suivantes :

À la cathode : Réduction de l'eau (RDE) Le nanocomposite photocatalysé reçoit des électrons du circuit externe, ainsi que des électrons photoexcités dans la bande de conduction (CB^-), pour réduire les molécules d'eau et produire du dihydrogène :

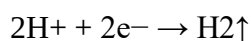


À l'anode : Oxydation des ions hydroxyde Les ions hydroxyde libres, abondants en solution, sont oxydés pour produire du dioxygène et régénérer l'eau. Molécules :



Cas 2 : Électrolyse des eaux de production en milieu acide (pH < 7) Les eaux de production présentent des conditions complexes ; elles contiennent une forte concentration d'ions hydronium (H^+ ou H_3O^+) en raison du faible pH, ainsi que des polluants organiques, des hydrocarbures et une salinité très élevée due à la concentration d'ions chlorure (Cl^-). Les réactions se déroulent comme suit :

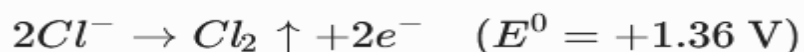
À la cathode : Réduction directe des protons (HER) En raison du milieu acide et de l'abondance de protons libres (H^+), ces derniers sont réduits directement et rapidement à la surface du nanocomposite photocatalysé. Ce processus est cinétiquement plus rapide que la réduction des molécules d'eau entières :



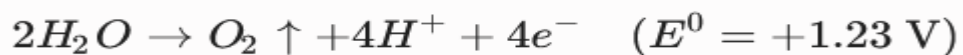
À l'anode : En milieu acide et salin, une forte compétition s'exerce entre trois réactions d'oxydation :

1. Oxydation de l'eau pour produire de l'oxygène (O_2).
2. Oxydation des polluants organiques.
3. Oxydation des ions chlorure pour produire du chlore gazeux (Cl_2).

Le potentiel d'électrode standard pour l'oxydation des chlorures est :



Tandis que le potentiel d'oxydation de l'eau est :



Le phénomène de surtension provoque la libération d'oxygène à la surface de certaines surfaces. En raison de la très forte concentration d'ions chlorure dans l'eau de pétrole, l'oxydation cinétique du chlorure est facilitée et accélérée, ce qui entraîne inévitablement le dégagement de chlore gazeux ou la formation de composés chlorés actifs (tels que le chlore dissous ou l'hypochlorite ClO^-).

IV.152 Caractérisation des matériaux :

IV.15.2.1. Analyse par spectroscopie FTIR des nanocatalyseurs :

1- Analyse par spectroscopie FTIR de N-ZnO

La figure ci-dessous présente le spectre FTIR du nanocatalyseur N-ZnO :

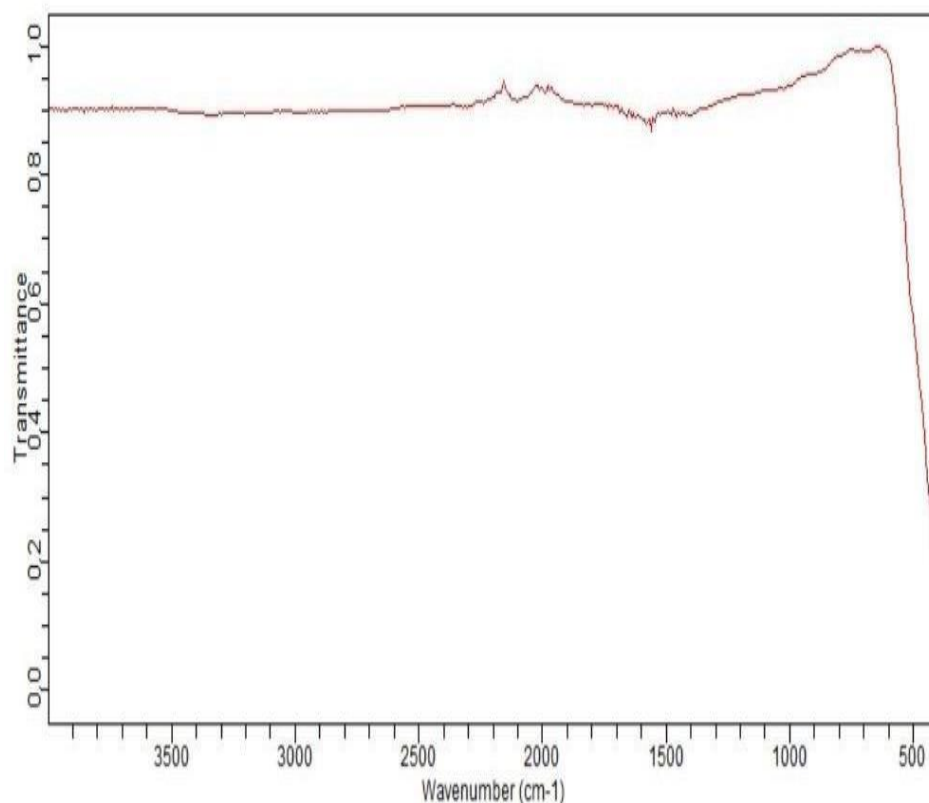


Figure IV.12: Spectre FTIR du nanocatalyseur N-ZnO.

Les principales bandes d'absorption du spectre FTIR du N-ZnO sont résumées dans le tableau ci-dessous, avec leur attribution aux différentes liaisons chimiques.

Tableau IV.7 : Attributions des bandes d'absorption infrarouge (FTIR) du nanocatalyseur N-ZnO.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution (Liaison)	Observation
400-600	Vibration Zn-O	Pic intense caractéristique confirmant la formation de la structure cristalline du ZnO.
1500-1600	Vibration liées à l'azote (N)	Bandes de faible intensité indiquant l'incorporation de l'azote dans le réseau (dopage).
~ 2300	CO ₂ atmosphérique	Absorption mineure due au dioxyde de carbone présent dans l'air lors de la mesure.
3200-3600	Groupements O-H	Absence de bande : indique une surface anhydre (sèche) et une calcination réussie

2- Analyse par spectroscopie FTIR de g-C₃N₄ :

La figure ci-dessous présente le spectre FTIR du nanocatalyseur g-C₃N₄,

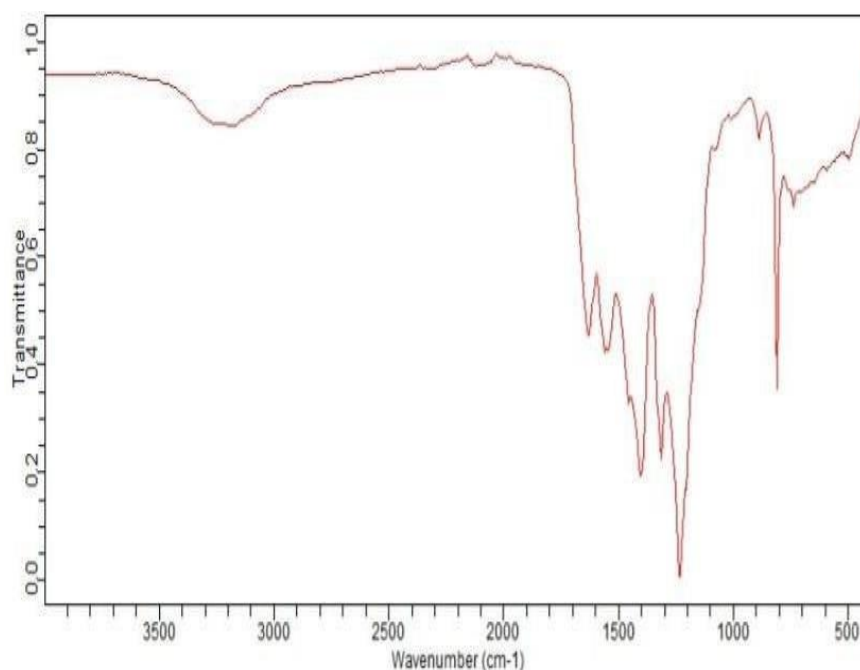


Figure IV.13. : Spectre FTIR du nanocatalyseur g-C₃N₄.

Les principales bandes d'absorption observées dans le spectre FTIR du g-C₃N₄ sont résumées dans le tableau ci-dessous, avec l'identification des groupes fonctionnels correspondants.

Tableau IV.8 : Attribution des bandes de vibrations infrarouges caractéristiques du photocatalyseur g-C₃N₄.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution (Liaison)	Observation
810	Unités tri-s-triazine	Pic de respiration cyclique, confirme la structure de base du g-C ₃ N ₄ .
1200-1650	Vibrations C-N et C=N	Plusieurs pics intenses confirmant le réseau hétérocyclique aromatique.
~ 2300	CO ₂ atmosphérique	Pic mineur dû au dioxyde de carbone présent lors de l'analyse.
3100-3300	Groupements N-H / O-H	Bande large liée aux fonctions amines terminales et à l'eau adsorbée.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution (Liaison)	Observation
450	Vibration Zn-O / Ni-O	Bande intense confirmant la structure oxyde ; le dopage influence la position du pic.
~ 880	Modes induits par Ni	Signature de l'interaction entre le Nickel et le réseau de ZnO.
1400-1500	Résidus organiques	Présence de traces de précurseurs ou de carbonates de surface
2300	CO ₂ atmosphérique	.Absorption du dioxyde de carbone environnant

IV153. Étude comparative de la production de dihydrogène par électrolyse dans différents milieux aqueux avec catalyseur :

IV1531. Comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode de normale et une électrode activée en utilisant eau alcaline :

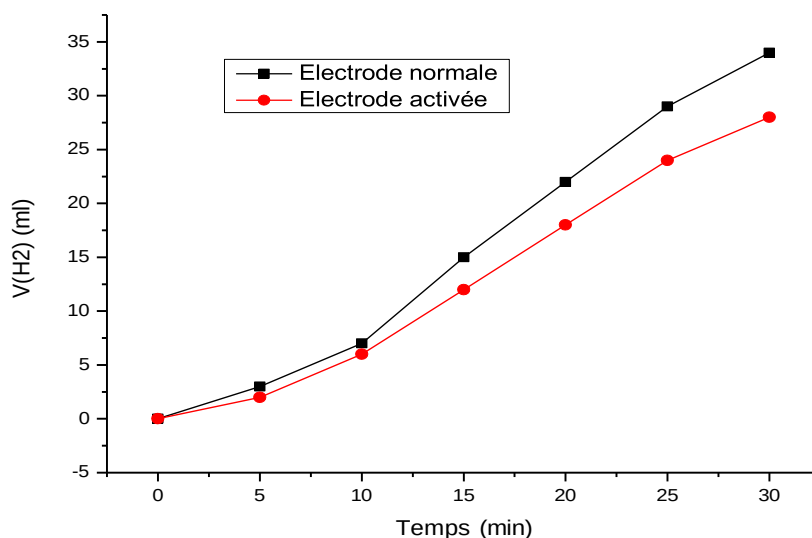


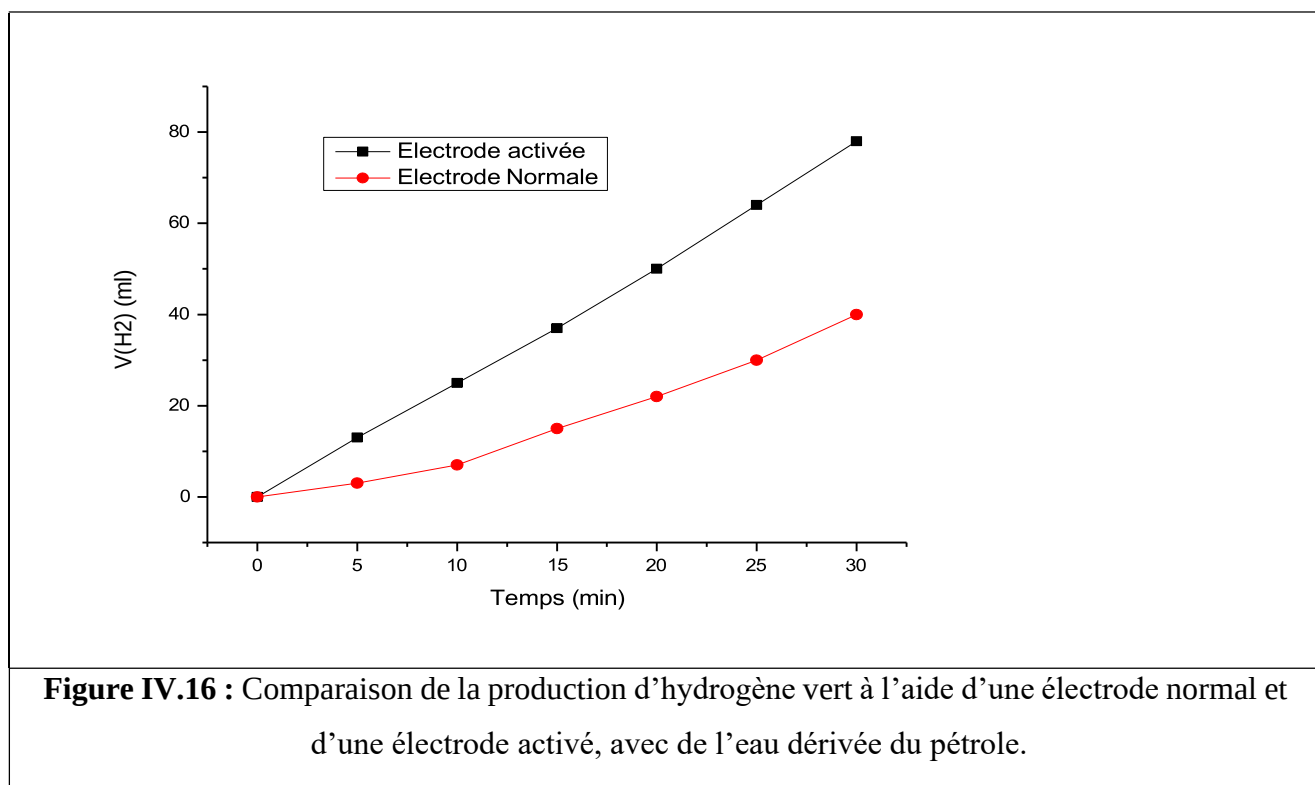
Figure IV.15 : Représente une comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode normale et une électrode activée en eau alcaline.

"La figure illustre l'évolution cinétique du volume d'hydrogène vert produit (VH₂ en ml) en fonction du temps (en min) sur deux types d'électrodes de carbone en milieu eau alcaline. Les profils obtenus révèlent une relation linéaire croissante de la production de H₂ au cours du temps pour les deux configurations. Cependant, l'électrode de carbone activée affiche des performances électrochimiques nettement supérieures dès le début du processus, se traduisant par une cinétique de réaction beaucoup plus rapide que celle de l'électrode normale.

Cette amélioration remarquable de la productivité est directement corrélée au protocole rigoureux de prétraitement mécanique et chimique appliqué à l'électrode de carbone. En effet, le lavage et l'immersion dans l'eau distillée bouillante pendant 20 minutes, suivis d'un séchage, ont permis d'éliminer efficacement les impuretés de surface. De plus, le polissage mécanique rugueux a considérablement augmenté la rugosité de l'électrode, multipliant ainsi la surface active électrochimique disponible pour le transfert de charge.

D'autre part, l'activation chimique par immersion dans l'acide nitrique (HNO₃) pendant 12 heures a joué un rôle crucial. Ce traitement d'oxydation acide induit la formation de groupements fonctionnels oxygénés en surface et crée de nouveaux sites catalytiques hautement actifs. Ces modifications synergiques (mécaniques et chimiques) réduisent de manière significative la surtension (Overpotential) requise pour la réaction de dégagement d'hydrogène, facilitant ainsi la désorption des bulles de gaz H₂ et optimisant le rendement énergétique global du procédé d'électrolyse alcaline."

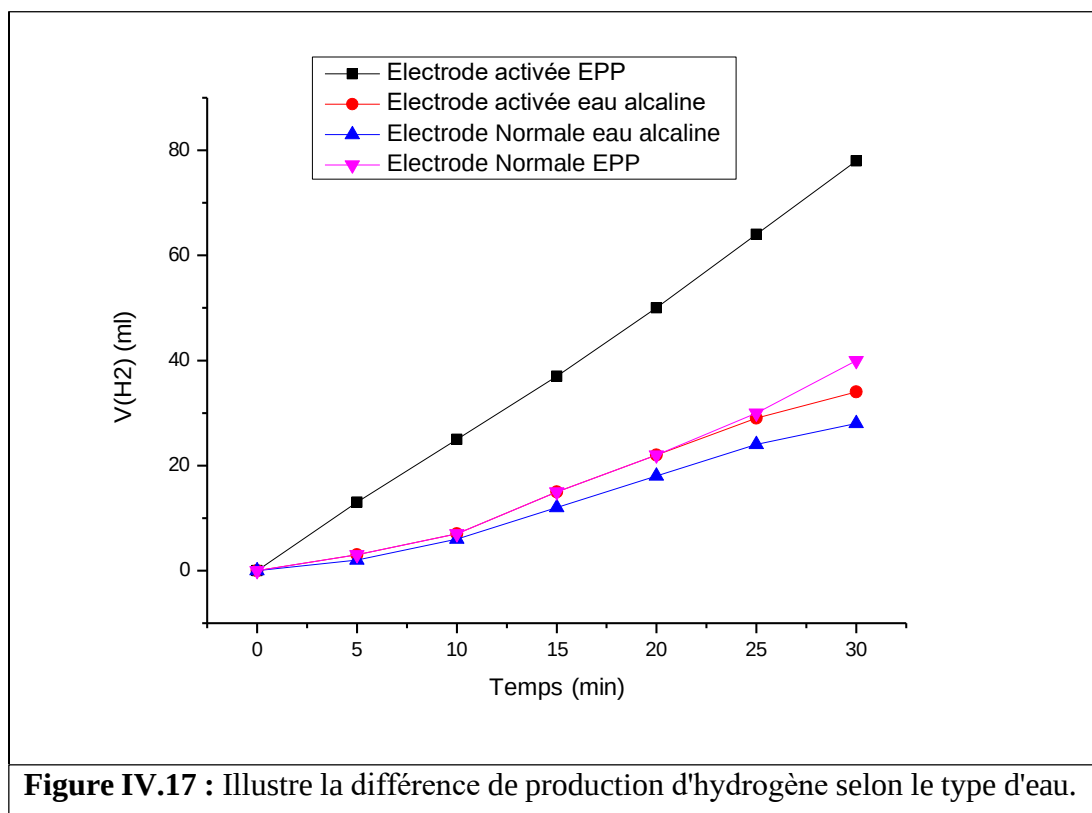
IV1532 Comparaison de la production d'hydrogène vert entre une électrode normale et une électrode activée utilisant de l'eau produite du pétrole :



La figure illustre l'évolution cinétique du volume d'hydrogène vert produit (V_{H_2} en mL) au cours du temps (minutes) en utilisant l'eau produite comme solution électrolytique, en comparant le comportement de deux configurations d'électrodes de carbone différentes : une électrode standard et une électrode activée. Les résultats montrent une augmentation linéaire de la production d'hydrogène au cours du temps dans les deux cas. Cependant, l'électrode de carbone activée présente d'emblée des performances électrochimiques nettement supérieures, se traduisant par une cinétique de réaction beaucoup plus rapide et une production volumique plus élevée que l'électrode standard. Cette nette amélioration de la productivité, malgré la complexité chimique et la teneur en minéraux et en matières organiques de l'eau produite, est directement liée au protocole de traitement micromécanique et chimique appliqué à l'électrode de carbone. Ce traitement a doublé la surface électrochimiquement active (ECSA) disponible pour le transfert de charge. De plus, l'activation chimique par immersion dans l'acide nitrique (HNO_3) a joué un rôle crucial dans la formation de groupes fonctionnels en surface et de nouveaux sites catalytiques hautement actifs. Ces modifications synergiques de l'électrode de carbone réduisent significativement la surtension requise pour la réaction de production d'hydrogène (HER). Par conséquent, ce prétraitement s'avère particulièrement efficace pour

surmonter les limitations cinétiques liées à la composition complexe de l'eau de pétrole, améliorant ainsi l'efficacité de la cellule d'électrolyse pour les applications de récupération d'énergie environnementale.

IV.1533. Effet du milieu électrolytique dans la production d'hydrogène :



La figure composite présente quatre courbes cinétiques distinctes illustrant l'évolution du volume d'hydrogène vert produit (V_{H_2} en millilitres) au cours du temps (minutes) sur des électrodes de carbone. Le graphique permet d'évaluer simultanément l'effet du traitement d'activation des électrodes et le rôle crucial du type d'électrolyte (eau alcaline ou eau dérivée du pétrole).

Globalement, l'analyse des courbes montre une augmentation linéaire du volume d'hydrogène au cours du temps pour les quatre systèmes. Cependant, une hiérarchie claire des performances électrochimiques se dégage, classées par ordre décroissant de productivité comme suit :

Électrode standard / Milieu aqueux alcalin

Électrode activée / Milieu aqueux alcalin

Électrode standard / Milieu aqueux dérivé du pétrole

Électrode activée / Milieu aqueux dérivé du pétrole

Le rôle crucial de la nature de l'électrolyte :

La nette supériorité de l'eau associée au pétrole (EPP) sur l'eau alcaline repose sur deux facteurs clés :

Conductivité ionique élevée : L'eau associée au pétrole se caractérise par sa structure volumétrique complexe et ses fortes concentrations en sodium, chlore, calcium et autres sels dissous. Cette abondance ionique augmente considérablement la conductivité électrique de la solution, bien au-delà de celle d'une solution alcaline standard.

Chute de résistance ohmique : Conformément à la loi d'Ohm, une augmentation intrinsèque de la conductivité de l'électrolyte (EPP) entraîne une forte diminution de la résistance ohmique (R_{int}) de la cellule. Cette diminution facilite un flux rapide de charges entre les électrodes, réduisant la surtension nécessaire pour initier la réaction et accélérant directement la réduction des protons de l'eau à la surface de la cathode et augmentant le volume de H_2 produit.

IV.15.4. Comparaison entre des électrodes de carbone activé revêtues de $g-C_3N_4/N-ZnO$ dans le cas de l'eau produite par électrolyte et de l'eau alcaline :

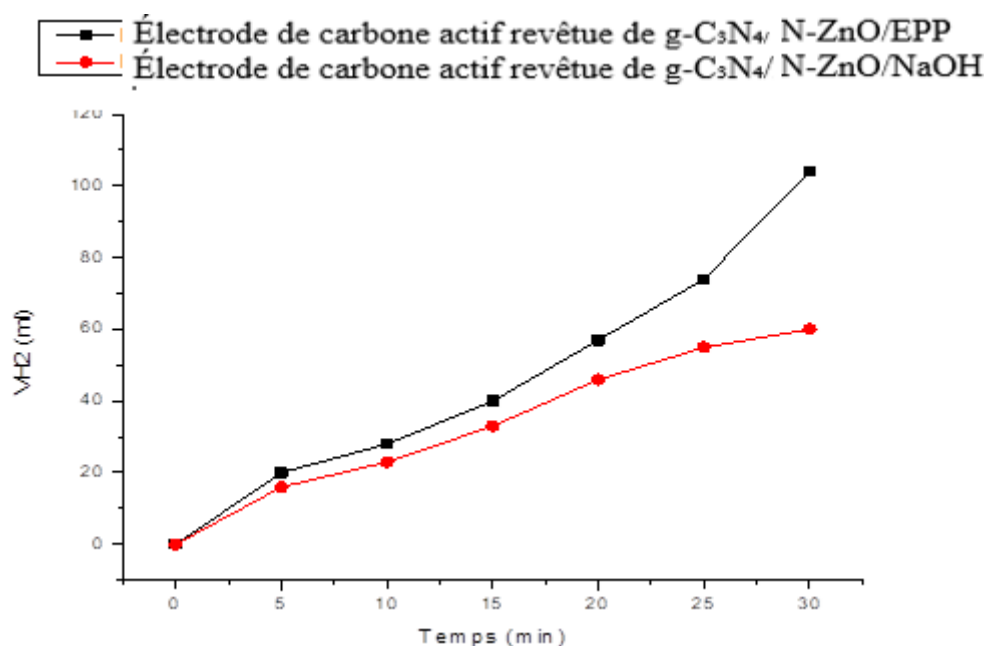


Figure IV.18 : Représente une comparaison entre une électrode de carbone activé revêtue de $g-C_3N_4/N-ZnO$ dans l'état électrolytique de l'eau produite et de l'eau alcaline.

IV.15.4.1. Effet du nano-catalyseur $g-C_3N_4/N-ZnO$:

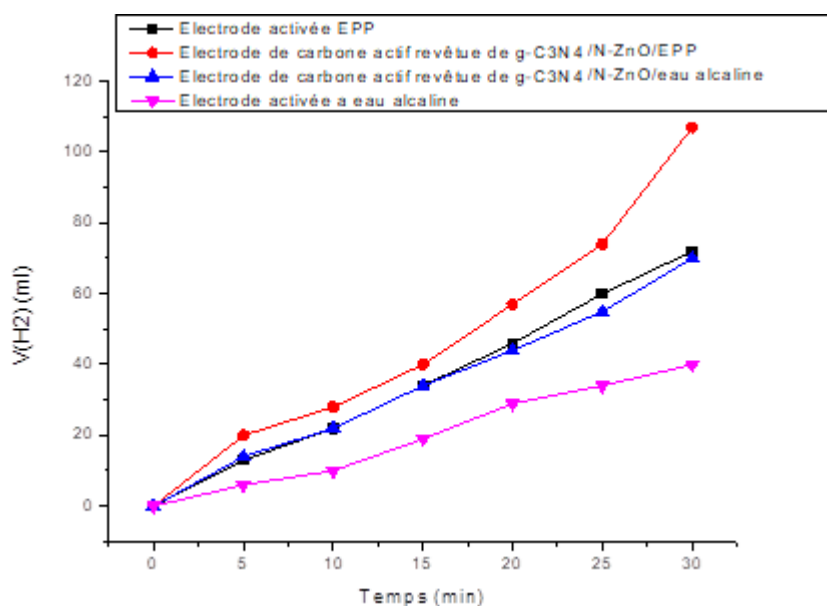


Figure IV.19 : Illustration de l'effet des photocatalyseurs sur la production d'hydrogène vert.

Nous observons que les électrodes revêtues du mélange composite (g-C₃N₄/N-ZnO) présentent des rendements supérieurs à ceux des électrodes non revêtues. Lorsqu'une électrode de carbone activé est revêtue de ce mélange spécifique (courbe rouge), le volume d'hydrogène produit ($V(H_2)$) atteint un pic supérieur à 100 mL en seulement 30 minutes. Les résultats, illustrés par les graphiques, confirment que ce mélange composite agit comme un catalyseur très efficace, accélérant la réaction d'hydrolyse et réduisant l'énergie requise, ce qui permet de doubler la vitesse de production d'hydrogène vert dans le même laps de temps.

IV.155. Effet de l'irradiation lumineuse LED :

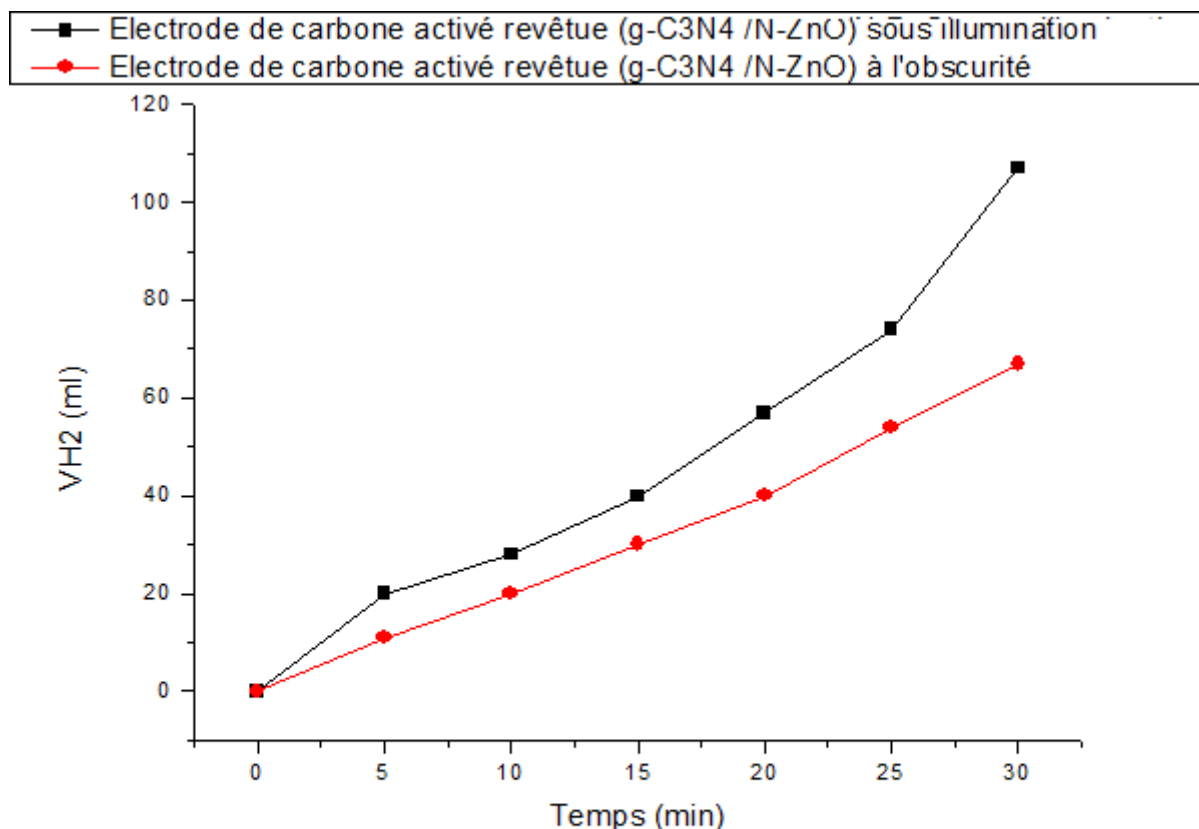


Figure IV.20 : Représente l'effet de l'irradiation lumineuse sur la production d'hydrogène vert.

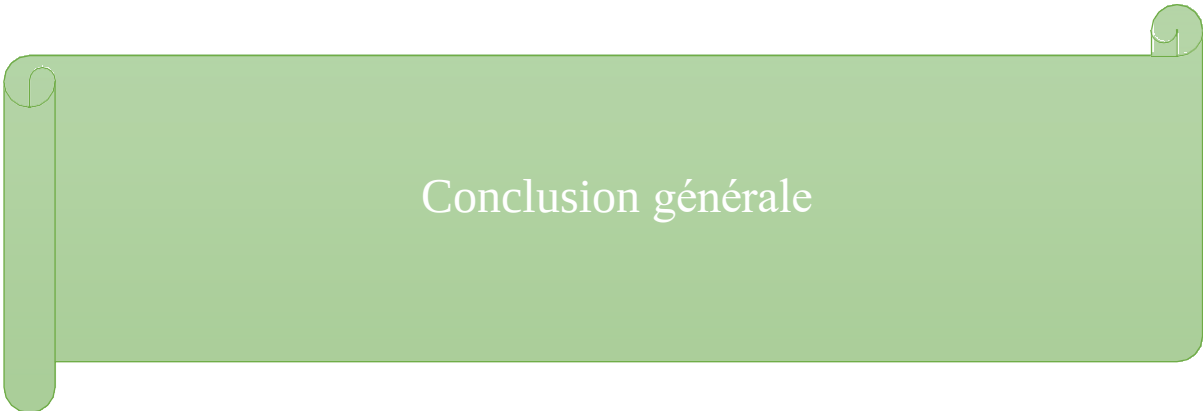
La courbe présente une comparaison directe de la production d'hydrogène obtenue avec la même électrode intelligente $g-C_3N_4/N-ZnO$ dans deux conditions : sous illumination (courbe noire) et à l'obscurité (courbe rouge).

Production sous illumination : La courbe noire montre une efficacité de production très élevée et une augmentation rapide au fil du temps, le volume d'hydrogène produit (V_{H_2}) atteignant environ 107 mL en 30 minutes.

Production à l'obscurité : La production chute significativement en l'absence de lumière (courbe rouge), se stabilisant à seulement 67 mL environ pour la même durée.

La lumière joue un rôle crucial de photocatalyseur ; l'illumination active le mélange réactionnel et génère des charges électriques supplémentaires (paires électron-trou), augmentant ainsi l'efficacité de la réaction et

conduisant à une augmentation de la production d'hydrogène vert d'environ 60 % par rapport à une production à l'obscurité.



Conclusion générale

Conclusion générale :

Face aux défis énergétiques et environnementaux actuels, la recherche de sources d'énergie propres et durables est devenue une nécessité mondiale absolue. Dans ce contexte, l'hydrogène vert apparaît comme l'une des solutions les plus prometteuses, grâce à son fort potentiel énergétique et à son faible impact environnemental. La production de dihydrogène (H_2) par électrolyse de l'eau constitue ainsi une voie particulièrement intéressante, notamment lorsqu'elle est couplée à des matériaux nanostructurés capables d'optimiser les performances électrochimiques et photocatalytiques du système.

Le présent travail de recherche a été consacré à l'étude et à l'amélioration de la production de dihydrogène vert par électrolyse assistée, en utilisant un nanocomposite photocatalytique à base de g-C₃N₄/N-ZnO sous irradiation lumineuse LED blanche. L'objectif principal de cette étude était d'évaluer l'effet du milieu électrolytique ainsi que l'influence du revêtement catalytique sur le rendement de production du dihydrogène.

Dans une première étape, des expériences d'électrolyse ont été réalisées dans deux milieux distincts : une solution alcaline de NaOH à 1 M ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et une eau brute issue des procédés pétroliers (eau de production avant traitement). Les essais ont d'abord été effectués sans revêtement catalytique afin d'évaluer le comportement électrochimique intrinsèque de chaque milieu. Par la suite, des expériences similaires ont été menées en utilisant une cathode revêtue du nanocomposite synthétisé.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la production de dihydrogène augmente progressivement en fonction du temps dans toutes les configurations étudiées. Toutefois, des disparités importantes ont été observées selon la nature du milieu électrolytique et la présence ou non du nanocatalyseur.

Dans le cas de la solution de NaOH sans revêtement catalytique, un volume de 28 mL d'hydrogène a été recueilli après 30 minutes d'électrolyse. Cette production est principalement corrélée à la bonne conductivité ionique du milieu alcalin, assurée par les ions OH^- , favorisant ainsi le passage du courant électrique et les réactions de réduction à la cathode. Après le dépôt du nanocatalyseur g-C₃N₄/N-ZnO sur la cathode, une amélioration notable des performances a été enregistrée dans le même milieu, avec un volume final atteignant 37 mL après 30 minutes. Cette augmentation confirme l'effet bénéfique du matériau synthétisé sur l'activité électrocatalytique globale du système.

Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec l'eau issue des procédés pétroliers. Sans l'utilisation du nanocatalyseur, la production d'hydrogène a atteint 37 mL après seulement 15 minutes d'électrolyse. Cependant, en présence de la cathode revêtue du nanocomposite, le volume final produit a culminé à 106 mL après 30 minutes, représentant ainsi la meilleure performance cinétique obtenue au cours de cette étude.

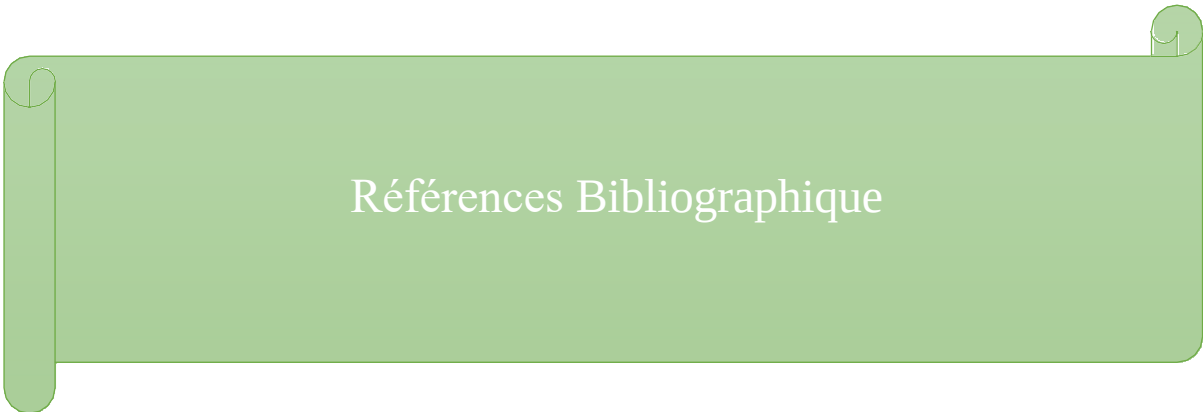
Cette amélioration remarquable s'explique par les propriétés physico-chimiques synergiques du nanocomposite élaboré. Le ZnO est un semi-conducteur possédant une activité photocatalytique reconnue, tandis que le dopage et l'association en hétérojonction avec le g-C₃N₄ favorisent le transfert de charge, réduisent le taux de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) et améliorent l'efficacité globale des réactions de dissociation de l'eau.

Par ailleurs, l'irradiation par la lumière blanche LED a joué un rôle crucial dans l'activation photocatalytique du matériau. Sous l'effet des photons, des paires électron-trou sont générées à la surface du semi-conducteur, participant directement aux réactions d'oxydoréduction interfaciales et exaltant ainsi la cinétique de production du dihydrogène.

Cette étude a également permis de mettre en évidence le potentiel majeur des eaux de production pétrolières comme milieu alternatif viable pour la génération d'hydrogène vert. La valorisation de cet effluent industriel pourrait contribuer simultanément à la production d'une énergie propre et à la réduction des impacts environnementaux liés aux rejets de l'industrie pétrolière.

En somme, les résultats obtenus démontrent que l'association de l'électrocatalyse, de la photocatalyse et de la nanotechnologie constitue une stratégie hautement efficace pour maximiser les rendements en hydrogène vert. Le nanocomposite g-C₃N₄/N-ZnO a fait preuve d'une activité catalytique prometteuse et d'une excellente stabilité dans les différents milieux explorés.

En conclusion, ce travail expérimental confirme l'intérêt stratégique des matériaux nanostructurés dans le domaine des énergies renouvelables et ouvre des perspectives encourageantes pour le développement futur de systèmes de production d'hydrogène plus performants, économiques et éco-responsables.



Références Bibliographique

- [1] Dincer, I., & Acar, C. (2015). A review on clean hydrogen production options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11018-11032.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.142>
- [2] Kumar, S. S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- [3] Soldi, B., et al. "Conception et réalisation d'un système de production d'hydrogène à l'aide d'un dispositif de catalyse." *Journal of Renewable Energies* 12.1 (2009): 149-162.
- [4] Hijmans, S. (2023). From Lavoisier to Mendeleev: The Identification of Chemical Elements and the Construction of the Periodic Table (1789–1869). Thèse de doctorat, Université Paris Cité.
- [5] Rossi, P. (2022). L'hydrogène : Propriétés, production et applications énergétiques. Éditions Dunod, Paris. ISBN: 978-2-10-084512-5
- [6] International Energy Agency (IEA). (2023). Global Hydrogen Review 2023. Paris: IEA. Disponible sur : <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>
- [7] L'Héritier, M.-S. (2021). Évaluation environnementale et thermodynamique des chaînes de valeur de l'hydrogène pour la transition énergétique (Thèse de doctorat, Université de Lorraine). Base de données des thèses françaises. NNT : 2021LORR0264.
- [8] Sgouridis, L. (2021). Analyse systémique et environnementale de l'intégration de l'hydrogène dans le système énergétique français à l'horizon 2050 (Thèse de doctorat, IMT Atlantique). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2021IMTA0276.
- [9] KORBAA, Fatima. Étude de l'influence de la température d'hydrogène sur la tension de la pile à combustible (PAC). Mémoire de Master, Filière Chimie, Option Chimie des Matériaux, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj, 2019, p.6.

- [10] Châtelon, R. (2021). Modélisation et optimisation thermodynamique des systèmes de stockage d'hydrogène liquide et comprimé pour les applications de transport (Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2021GRALI084.
- [11] Belmokhtar, Z. (2022). Fragilisation par l'hydrogène des aciers de pipelines : modélisation et simulation numérique de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène (Thèse de doctorat, Université de Lorraine). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2022LORR0086.
- [12] BOUAZIZ, N., & ALLAM, A. (2023). Dimensionnement d'un Système photovoltaïque Orienté pour alimenter l'électrolyseur pour produire de l'hydrogène vert. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, pp. 15-16.
- [13] Souchon, A. (2021). Développement de catalyseurs hétérogènes innovants pour l'optimisation cinétique et la sélectivité des réactions de valorisation chimique (Thèse de doctorat, Université de Lyon). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2021LYSE1204.
- [14] Gerbelot, G. (2021). Conception rationnelle de catalyseurs d'hydrogénation sélective : ingénierie des sites actifs par chimie organométallique de surface (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2021LYSE1277.
- [15] Rey, C. (2021). Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour des applications en chimie verte : de la préparation au recyclage (Thèse de doctorat, Université de Lyon). Base de données des thèses françaises HAL. NNT : 2021LYSE1094.
- [16] De la Brunière, G. (2022). Intégration de l'hydrogène vert dans les systèmes électriques décarbonés : modélisation de l'électrolyse de l'eau et du stockage de l'énergie à grande échelle (Thèse de doctorat, Sorbonne Université). NNT : 2022SORUS228.
- [17] Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

Références Bibliographique

- [18] Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J., & Few, S. (2017). Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30470-30492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>
- [19] Mme KELLER Valérie M. EL KHAKANI My Ali . Conversion de l'énergie solaire en carburant H₂ par photoélectrolyse de l'eau sur des nanomatériaux hybrides à base de TiO₂/nanoparticules Thomas_Favet_2019_ED222.pdf
- [20] (Dincer, I., & Acar, C. (2015). A review on clean hydrogen production options.
- [21] *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11018-11032.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.018>)
- [22] Ismael, M. (2020). Recent advances in based photocatalysts for hydrogen evolution: A review. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(10), 4833-4865.
<https://doi.org/10.1039/D0SE00713A>), (Di, T., Zhu, B., Zhang, J., & Yu, J. (2018). Review on -based heterojunction photocatalysts. *Journal of Materiomics*, 4(4), 299-317.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.09.00>)