

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Développement d'une anode Argent/PET pour
l'électrooxydation de l'éthanol en vue d'une
application dans les piles à combustible**

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par :

Smail TOUMI

Chouaib MEBIROUK

Rahil MALLEM

Encadré par :

Charif DEHCHAR

Année Universitaire 2022-2023



Dédicace

*Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :
Mon cher père Remdan pour tout ce qu'il a fait pour moi durant
toute ma vie.*

Ma mère Rachida pour son sacrifice et sa patience.

Mes sœurs Bayane et Nada pour ses encouragements.

Mon frère Aymen je lui souhaite la réussite.

*Mes amis Mohamed Yahia, Younes, Aymen, Haitem pour leurs
aides*

Mes binôme Rahil et Chouaib pour leurs soutiens.

À toute ma promo génie chimique 2018/2023

Je n'oublie pas de dédie tous les enseignants de ma carrière.

TOUMI SMAIL





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mon très cher père Mebírouk Nor-Eddín pour tous ce qu'il a fait pour moi durant toutes mes années d'études, pour ses encouragements et ses orientations.*
- *Ma très chère mère Nadía Sahlí pour son sacrifice, son aide, ses conseils et sa patience.*
 - *Mes grands-parents « que Dieu les garde ».*
- *Mes très chers sœurs : Imane, Sara, Khadíja et Meriem, je leur souhaite la réussite.*
- *Mon frère Yahía pour son encouragements et son aide.*
 - *Mes tantes ainsi leurs maries et mes oncles.*
 - *Mes cousins et cousine.*
- *Mes Amis Abd-Errahím, Oussama, Housseem pour leurs soutiens*
 - *Mes binômes Smaíl et Rahíl*

A toute la promo Génie chimique 2018/2023

Je n'oublie pas de dédier tous les enseignants et travailleurs du la faculté de Technologie.

Enfin, je dédie ardemment tous ce qui a contribué de prêt ou de loin directement Ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Mebírouk Chouaíb





Dédicace

J'ai le plaisir de remercier :

Mes chers parents, ma mère Benini Medjda et mon père Mallem Fethi Pour leur patience, leur conseil avisé et leur écoute bienveillante, vous êtes toujours là pour moi.

Mes frères Mohamed Ayoub et Abd-El Wadoud pour leurs amours.

Ma sœur Randa pour ces encouragements.

Mes amies Asma, Amira, Dounia-Zed, Aida et Loulou. Loulou, merci d'avoir été à mes côtés. Ta présence m'a été et restera indispensable. Merci d'avoir cru en moi.

Mes binômes Smail et Chouaib pour leurs soutiens.

Ma professeur de coran Saadi Nacira

Sans oublier tout les professeurs que ce soit primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur

MALLEM RAHIL



Remerciements

Au nom d'Allah le clément et le miséricordieux, nous remercions le bon Dieu, de nous avoir donné la santé, la volonté, la patience et les moyens afin que nous puissions accomplir ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement du docteur Charif Dehchar, que nous remercions beaucoup pour son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience, ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui nous a permis de réaliser ce travail dans une atmosphère des plus agréables. Merci beaucoup

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir de leurs connaissances.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de génie des procédés.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous toujours en courage au cours de la réalisation de ce mémoire.

ملخص: تهدف هاته الأطروحة إلى تطوير أقطاب كهربائية مبتكرة تتكون من طبقة ميكرومسامية من الفضة متوضعة على قاعدة بلاستيكية من PET والتي يمكن الحصول عليها من قارورات المياه المعدنية. تم استخدام طريقة الترسيب الكيميائي (CBD) في درجة حرارة المحيط لتصنيع هذا القطب الموسوم باسم Ag/PET. حيث تم استخدام هذا القطب كمصعد لأكسدة الإيثانول في وسط قاعدي بهدف تطبيقه في خلية وقود الإيثانول المباشر (DEFC) مع تقييم النشاط التحفيزي الكهربائي للقطب الكهربائي باستخدام تقنيات كهروكيميائية تقليدية، بما في ذلك القياس الدوري للكومن. أظهرت اختبارات DEFC أداءً واعدًا، حيث تبلغ قيمة الجهد المفتوح 0.81 فولت مع كثافة طاقة قصوى تبلغ 26.8 ميجاوات/سم² عند 60 درجة مئوية.

كلمات مفتاحية: الفضة ، الترسيب الكيميائي ، المحفز ، خلية وقود الإيثانول المباشر.

Résumé : Ce mémoire porte sur le développement d'un nouveau matériau d'électrode à base d'un film microporeux d'argent métallique déposé sur un substrat en plastique PET, récupéré à partir de bouteilles d'eau minérale. Le procédé de dépôt par bain chimique (CBD) à température ambiante a été utilisé pour élaborer cette électrode, appelée Ag/PET. Cette électrode a été utilisée comme anode pour la réaction d'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin, dans le but d'une application dans une pile à combustible à éthanol direct (DEFC). L'activité électrocatalytique de l'électrode a été évaluée à l'aide de techniques électrochimiques conventionnelles, telles que la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les essais de la pile DEFC ont démontré des performances prometteuses, avec un potentiel à circuit ouvert de 0,81 V et une densité de puissance maximale de 26,8 mW/cm² à 60 °C.

Mots-clés : Argent, dépôt chimique, catalyseur, pile à combustible à éthanol direct.

Abstract: This work is focused on the development of a novel electrode material based on a microporous film of metallic silver deposited on a PET plastic substrate, obtained from mineral water bottles. The chemical bath deposition (CBD) method was employed at ambient temperature to fabricate this electrode, known as Ag/PET. This electrode was employed as an anode for the alkaline oxidation of ethanol with the aim of its application in a direct ethanol fuel cell (DEFC). The electrocatalytic activity of the electrode was assessed using conventional electrochemical techniques, including cyclic voltammetry and chronoamperometry. DEFC tests exhibited promising performance, showing an open circuit potential of 0.81 V and a maximum power density of 26.8 mW/cm² at 60 °C.

Key-words: Silver, chemical deposition methods, catalyst, direct ethanol fuel cell.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Liste des avantages et inconvénients des différents types de PaC.....	8
Tableau III.1 : Performances électriques de la pile DEFC pour différentes températures.....	37
Tableau III.2 : Performances de certains matériaux d'anode utilisés dans des piles DEFC....	38

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Expérience de Sir William Grove en 1839.....	4
Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une PàC.....	5
Figure I.3 : Vue éclatée d'une cellule élémentaire de PàC.....	6
Figure I.4 : Différents constituants d'une cellule unitaire d'une PàC.....	10
Figure I.5: Structure et exemples de Stack.....	10
Figure II.1 : Plaques en plastique PET obtenues à partir de bouteilles de l'eau minérale.....	16
Figure II.2 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate (PET).....	16
Figure II.3 : Formation d'un précipité brun d'AgOH suite à l'ajout du NaOH à la solution d'AgNO ₃	17
Figure II.4 : Disparition du précipité d'AgOH suite à l'ajout de l'ammoniaque.....	18
Figure II.5 : Bain de sensibilisation des substrats de PET.....	19
Figure II.6 : Séchage à l'air libre des substrats en PET après dépôt chimique de l'argent.....	20
Figure II.7 : Interaction rayonnement-matière : (a) interaction entre un faisceau d'électrons incidents et l'échantillon ; (b) poire de diffusion illustrant le degré de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon.....	21
Figure II.8 : MEB modèle JCM-5000 NeoScope utilisé pour caractériser nos films d'argent.....	21
Figure II.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre X.....	22
Figure II.10 : Allure typique d'un voltammogramme cyclique.....	23
Figure II.11 : Variation du potentiel (E) et forme typique de la courbe obtenue courant-temps en chronoampérométrie.....	24
Figure II.12 : Dispositif électrochimique utilisé dans notre travail.....	25
Figure II.13 : Cellule électrochimique à deux compartiments.....	25
Figure III.1 : Substrats en PET revêtus d'un film d'argent obtenu par le procédé de déposition chimique (CBD) : (a) aspect général ; (b) flexion de l'électrode.....	28
Figure III.2 : Image MEB : (a) substrat de PET nu et (b) substrat de PET recouvert d'un film d'argent. (c) Agrandissement de l'image MEB du film d'argent. (d) Distribution de l'aire de la surface des pores du film d'argent.....	29

Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X du dépôt d'argent chimique.....	30
Figure III.4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET dans la solution KOH 5 M en absence et en présence d'éthanol. Vitesse de balayage = 20 mV/s.....	31
Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET et sur l'argent massif dans une solution de KOH 5 M + éthanol. Vitesse de balayage = 20 mV/s.....	32
Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET et sur le platine (Pt) dans une solution de KOH 5 M + éthanol 3 M. Vitesse de balayage = 20 mV/s....	33
Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur deux électrodes Ag/PET préparées à deux durées de déposition différentes (2 et 3 min). Milieu : KOH 5M + éthanol. Vitesse de balayage = 20 mV/s.....	34
Figure III.8 : Images MEB des films d'argent élaborés respectivement à une durée de déposition de (a) 2 min et (b) 3 min.....	35
Figure III.9 : Courbe de polarisation et de puissance de la pile à éthanol direct (DEFC). À l'anode : Ag/PET, KOH 5 M + éthanol 3 M. À la cathode : Pt, H ₂ SO ₄ 1 M + H ₂ O ₂ 3 M. Température de la cellule = 20 °C.....	36
Figure III.10 : (a) Courbes de polarisation et (b) de puissance de la pile à éthanol direct (DEFC) à différentes températures. Températures testées : 40, 50 et 60 °C.....	37

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AFC	Alcaline Fuel Cell ou la pile alcaline
Ag	Argent.
Ag ₂ O	L'oxyde d'argent(I)
AgNO ₃	nitrate d'argent.
AgOH	hydroxyde d'argent
C	Carbone
CA	Chronoampérométrie
CBD	Chemical Bath Deposition.
CO	monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
CV	Voltammétrie cyclique
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell ou pile à combustible à alcool direct
ddp	différence de potentiel
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell ou les piles à éthanol direct
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell ou les piles à méthanol direct
DRX	Diffraction des rayons X.
EtOH	Ethanol
GDL	Gas Diffusion Layers
Glc	Glucose
H ₂	L'hydrogène
H ₂ O	L'eau
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
H ₂ SO ₄	Acide Sulfurique
HCl	Acide Chlorhydrique
KCl	Chlorure de Potassium
KOH	L'hydroxyde de potassium
MCFC	Molten carbonate fuel cell ou les piles à carbonate fondu
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NaOH	L'hydroxyde de Sodium
NH ₄ OH	Solution Aqueuse d'ammoniaque
O ₂	L'oxygène
PàC	Pile à combustible.

PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell ou les piles à acide phosphorique
Pd	Palladium
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou les piles à membranes échangeuses de protons
PET	Polyéthylène Téréphtalate
Pt	Platine
Rh	Rhodium
Ru	Ruthénium
Sn	l'étain
SnCl ₂	Chlorure d'étain
SOFC	Solid oxide fuel cells ou les piles à oxydes solides

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	
I.1. Introduction	3
I.2. La pile à combustible (PàC).....	3
I.2.1. Rappel historique	3
I.2.2. Fonctionnement de la PàC	4
I.2.3. Principales classes des PàC.....	6
a) La pile alcaline (AFC).....	6
b) Les piles à carbonate fondu (MCFC).....	6
c) Les piles à oxydes solides (SOFC).....	7
d) Les piles à acide phosphorique (PAFC).....	7
e) Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC).....	7
f) Les piles à méthanol direct (DMFC).....	8
I.2.4. Composants de la PàC.....	9
a) Cellule unitaire	9
b) Stack (aussi appelé module en français)	10
I.2.5. Applications des PàC	10
a) Les applications portables	11
b) Les applications stationnaires.....	11
c) Les applications de transport.....	11
I.2.6. Limites des PàC actuelles.....	11
I.3. La pile à combustible à éthanol direct (DEFC).....	12
I.3.1. L'éthanol comme combustible	12
I.3.2. Les catalyseurs les plus courants à l'anode.....	13
I.4. Conclusion.....	14

CHAPITRE 2 : Partie expérimentale

II.1. Introduction.....	15
II.2. Elaboration des électrodes argent/PET	15
II.2.1. Choix du substrat	15
II.2.2. Préparation du bain chimique	16
II.2.3. Protocole expérimental	18
II.3. Techniques expérimentales.....	20
II.3.1. Techniques de caractérisation physicochimiques	20
- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
- Diffraction des rayons X (DRX)	22
II.3.2. Techniques de caractérisation électrochimiques.....	22
- Voltammétrie cyclique (CV).....	22
- Chronoampérométrie (CA)	23
- Polarisation linéaire.....	24
- Dispositif électrochimique	24
II.4. Conclusion	26

CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

III.1. Introduction	27
III.2. Caractérisation des dépôts chimiques d'argent	27
III.2.1. Aspect général	27
III.2.2. Morphologie et microstructure	28
III.2.3. Structure cristalline.....	29
III.3. Electrooxydation de l'éthanol sur l'électrode Ag/PET.....	30
III.3.1. Activité de l'électrode Ag/PET pour l'oxydation de l'éthanol.....	31
III.3.2. Comparaison avec l'argent massif (Ag)	32
III.3.3. Comparaison avec le platine (Pt).....	33
III.3.4. Effet de la durée de déposition du film d'argent	34
III.4. Performance de la pile à éthanol direct (DEFC).....	35

III.4.1. Effet de la température	37
III.4.2. Comparaison avec d'autres DEFC	38
III.5. Conclusion	39
Conclusion générale	40
Références bibliographiques.....	41

Introduction générale

Introduction générale

Les piles à combustible à éthanol direct (DEFC), pour *Direct Ethanol Fuel Cell* en anglais, représentent une technologie prometteuse dans la quête d'une source d'énergie propre et durable [1]. En tant que système de conversion électrochimique efficace, elles offrent une alternative respectueuse de l'environnement pour répondre aux besoins énergétiques actuels [2].

Actuellement, les catalyseurs à base de platine sont largement utilisés dans les piles à combustible à éthanol direct en raison de leur excellente activité catalytique. Cependant, ces catalyseurs présentent des inconvénients significatifs qui limitent leur utilisation à grande échelle [3]. Le premier défi est lié au coût élevé du platine, ce qui rend les piles à combustible à éthanol direct économiquement moins viables. De plus, les catalyseurs de platine subissent une perte d'activité progressive due à la contamination et à l'empoisonnement par des espèces présentes dans le carburant, tels que les ions CO, les impuretés organiques, etc. Cette perte d'activité réduit la durée de vie et l'efficacité globale de la pile à combustible [4].

Pour surmonter ces défis, il est essentiel de développer de nouveaux catalyseurs pour l'anode des piles à combustible à éthanol direct. Les catalyseurs à base d'argent émergent comme une solution prometteuse en raison de leurs propriétés catalytiques intéressantes et de leur coût relativement faible, ce qui en fait un choix attrayant pour les applications à long terme [5].

Dans ce mémoire de master, nous explorons les possibilités de développement d'une nouvelle anode à base d'argent métallique pour les piles DEFC. Notre approche repose sur la préparation d'un film d'argent sur un substrat inerte avec une microstructure poreuse, dans le but d'améliorer les performances de cette anode. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser la méthode de déposition par bain chimique (CBD), largement reconnue dans la littérature pour sa capacité à créer des dépôts adhérents et présentant une grande surface spécifique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur la pile à combustible, en mettant l'accent sur la pile à combustible à éthanol direct. Ce chapitre permettra d'établir le

contexte justifiant notre recherche sur le développement d'une nouvelle anode à base d'argent.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons en détail le processus de déposition par bain chimique (CBD) que nous avons choisi pour élaborer notre anode à base d'argent. Nous présenterons également les conditions expérimentales et les méthodes utilisées dans notre étude.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus concernant les caractérisations physicochimiques de notre électrode, ainsi que l'étude électrochimique de son activité pour l'oxydation de l'éthanol.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE 1
Etude bibliographique

I.1. Introduction

On peut considérer une pile à combustible (PàC) comme une "usine" qui utilise le carburant en entrée et produit de l'électricité en sortie. Tout comme une usine, une pile à combustible continuera de produire le produit (électricité) tant que la matière première (carburant) est fournie. C'est là la principale différence entre une PàC et une batterie. Bien que les deux reposent sur l'électrochimie pour fonctionner, une PàC n'est pas consommée lorsqu'elle produit de l'électricité ; elle se contente de convertir l'énergie chimique stockée dans le combustible en électricité [6, 7].

Dans ce premier chapitre qui présente des généralités sur les piles à combustible, nous débutons en abordant brièvement l'évolution historique de ces dispositifs. Ensuite, nous exposons leur principe de fonctionnement, les divers types existants, les composants qui les constituent, leurs applications ainsi que leurs limites. Enfin, nous concluons en abordant spécifiquement la pile à combustible à éthanol direct (DEFC) et en mentionnant quelques exemples de catalyseurs utilisés dans la réaction d'oxydation de l'éthanol, qui est l'objet de notre étude.

I.2. La pile à combustible (PàC)

I.2.1. Rappel historique

Les piles à combustible ont une histoire qui remonte à plus de 180 ans. Leur développement a commencé plus exactement en 1839 lorsque le physicien britannique Sir William Grove a inventé la première pile à combustible basée sur des principes électrochimiques. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine platiné (figure I.1). Cependant, les premières versions de PàC étaient inefficaces et coûteuses à produire. Grove nota l'importance d'une grande surface de contact afin d'augmenter la puissance de sa pile [8].

En 1921, le Suisse Emil Baur améliore le rendement de la pile à combustible en faisant fonctionner cette dernière à haute température (1000 °C). Ensuite, en 1932, l'Anglais Francis Thomas Bacon, de l'université de Cambridge, reprend les travaux de Mond et Langer en remplaçant les éléments de platine par du nickel et de l'acide phosphorique par de l'hydroxyde de sodium. Il s'agira de la première pile de type alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell). En 1933, Emil Baur arriva à la conclusion que la configuration optimale de la pile est

l'association de l'hydrogène comme combustible et d'un composé alcalin comme électrolyte [9].

Le développement des piles à combustible au cours du siècle dernier a été fortement influencé par des facteurs externes. Au départ, les piles à combustible étaient considérées comme une option attrayante pour la production d'énergie, car les autres technologies présentaient des rendements très faibles. Cependant, à mesure que l'efficacité de ces autres technologies s'est rapidement améliorée, l'intérêt pour les piles à combustible a diminué. Par la suite, lorsque la "course à l'espace" a débuté à la fin des années 1950, les piles à combustible ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont abouti aux applications spatiales : alimentation en énergie électrique des capsules Gemini (pile PEM), Apollo (pile alcaline) et de la navette spatiale [10, 11].

Plus récemment, d'importants progrès techniques dans la technologie des PàC ont rendu ces dernières plus viables que jamais pour une variété d'applications [11]. De plus, l'essor des énergies propres et l'intérêt croissant pour la réduction des émissions de carbone ont également accru l'intérêt pour les PàC en tant que source d'énergie propre et durable pour l'avenir [11].

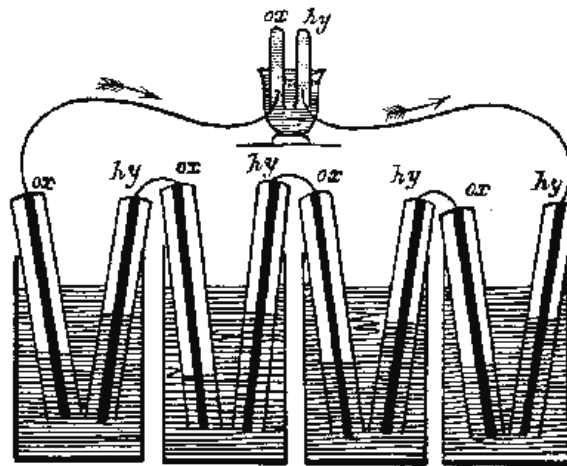


Figure I.1 : Expérience de Sir William Grove en 1839.

I.2.2. Fonctionnement de la PàC

Le principe de la pile à combustible est souvent décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse. En d'autres termes, il s'agit d'une réaction de combustion électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène, qui génère simultanément de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Comme illustré dans la figure I.2, une pile élémentaire se compose de deux

électrodes en contact avec un électrolyte. L'une des électrodes est alimentée en combustible (tel que l'hydrogène, le méthanol ou les hydrocarbures), tandis que l'autre est alimentée en comburant (généralement de l'oxygène ou de l'air) [13].

L'oxydation du combustible produit des électrons qui sont collectés à l'anode :



À la cathode, des électrons sont au contraire prélevés pour la réduction du comburant :

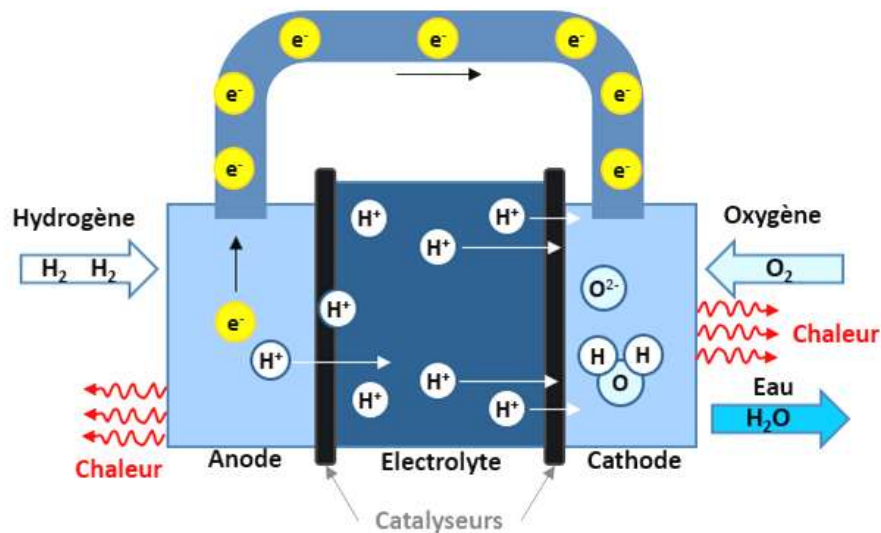
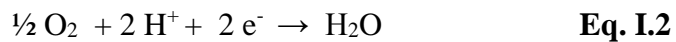


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une PàC.

Les réactions électrochimiques opposées, qui impliquent le transfert d'électrons à l'anode et la consommation d'électrons à la cathode, sont responsables de la création d'une différence de potentiel entre les deux électrodes d'une pile lorsqu'elles sont alimentées en combustible et en comburant. Une PàC moderne est composée d'un empilement de cellules élémentaires, comme illustré dans la figure I.3. Chaque cellule est composée de deux électrodes poreuses (généralement en graphite et contenant des catalyseurs dispersés) séparées par un électrolyte, qui agit à la fois comme isolant électronique et conducteur ionique [14]. Des informations détaillées sur ces composants de la pile seront fournies dans la suite de ce chapitre.

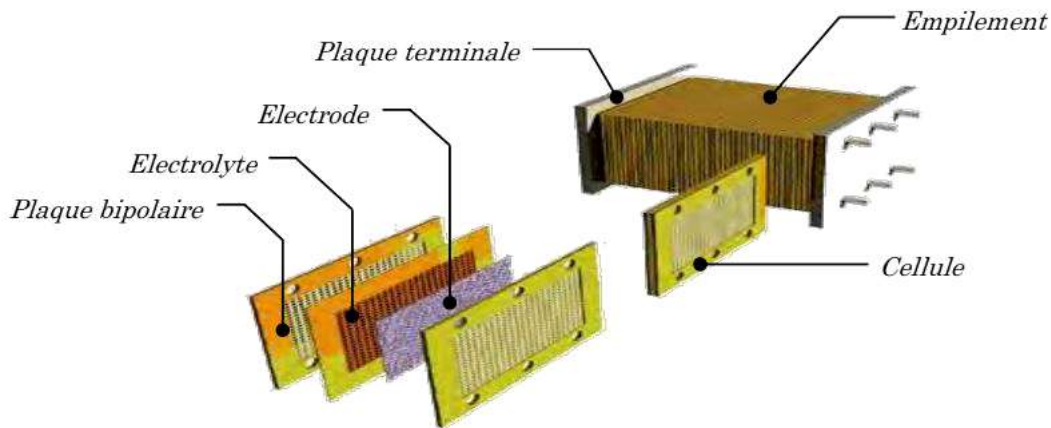


Figure I.3 : Vue éclatée d'une cellule élémentaire de PàC.

I.2.3. Principales classes des PàC

On compte actuellement 6 types de piles à combustible, qui se distinguent par la nature de leur électrolyte, leur plage de température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application spécifiques à chacune. De plus, chaque type de pile a des exigences spécifiques en ce qui concerne le combustible utilisé [14].

a) La pile alcaline (AFC)

La pile à combustible alcaline (AFC) a été l'une des premières piles à combustible modernes à être développée, à partir de 1960. L'application à l'époque était de fournir une alimentation électrique embarquée pour le véhicule spatial Apollo [15].

Un avantage important de cette pile à combustible réside dans la possibilité d'utiliser en tant que catalyseurs des éléments peu coûteux tels que le nickel (dans l'anode) et l'argent (dans la cathode), ce qui permet de réduire considérablement le coût total du système [16]. En revanche, ce type de pile à combustible ne tolère pas la présence de CO_2 , que ce soit dans le combustible ou dans l'oxydant ; par conséquent, elle doit fonctionner avec des gaz de haute pureté ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications [14, 17].

b) Les piles à carbonate fondu (MCFC)

L'électrolyte des piles à combustible à carbonate fondu est un mélange eutectique de carbonates de lithium et de potassium. La cathode est constituée d'oxyde de nickel lithiné et l'anode est faite d'alliage nickel-chrome. Le nickel joue au même temps le rôle de catalyseur

[18]. La température de fonctionnement élevée (entre 600 et 800 °C) évite l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs, donc moins coûteux [19]. Elles ont des rendements théoriques élevés et peuvent directement convertir des composés hydrogénés tels que les hydrocarbures grâce à un processus de reformage interne. Elles sont insensibles aux polluants, et peuvent même utiliser le CO comme combustible. Leur principal inconvénient est la tenue des matériaux à cause des hautes températures de fonctionnement [20].

c) Les piles à oxydes solides (SOFC)

Ces piles à haute température (de 850 à 1000 °C) utilisent un électrolyte composé d'oxyde de zirconium et d'yttrium pour une conductivité protonique suffisante. Les recherches se focalisent sur la réduction de la température de fonctionnement en dopant l'électrolyte avec d'autres composés [20]. Les catalyseurs à base de nickel et d'oxydes sont utilisés, et divers combustibles peuvent être utilisés avec ou sans reformage interne [20]. Ces piles offrent des densités de puissance élevées et des rendements d'environ 60% en production d'électricité, avec une possibilité de récupération de chaleur pour des applications industrielles et domestiques. Les prototypes atteignent actuellement 250 kW, mais des projets de 2 MW sont en cours d'étude [20].

d) Les piles à acide phosphorique (PAFC)

Ce type de pile à combustible est en fonctionnement commercial depuis un certain temps. La température de fonctionnement se situe entre 150 et 200 °C, à la fois l'électricité et la vapeur peuvent être gérées. L'électrolyte est un acide phosphorique [21]. Ce type de pile à combustible fait preuve de résistance à la pollution, notamment en présence de combustible à base d'hydrogène à des températures élevées. À basse température, le monoxyde de carbone peut endommager la couche de platine sur le catalyseur. Les unités de ce type de pile à combustible sont souvent grandes et lourdes, mais la technologie est considérée comme mature [21].

e) Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC)

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est actuellement le type le plus prometteur de piles à combustible pour les applications automobiles et a été utilisées dans la majorité des prototypes construits [22]. Sa température de fonctionnement avec des conditions optimales est autour de 80 °C. Le combustible le plus utilisé est l'hydrogène,

sous une forme très pure, nécessitant un reformage externe très poussé des carburants classiques (gaz naturel, méthanol...) [18].

f) Les piles à méthanol direct (DMFC)

Le nom de cette pile prête à confusion. En effet, c'est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant qui est directement en contact avec l'anode et non comme on le croirait, une pile qui utilise du méthanol comme source d'hydrogène par un reformage externe. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les plaques bipolaires sont, quant à elles, faites de graphite, de métal ou de composite [23].

Le tableau I.1 récapitule les principaux avantages et inconvénients pour chaque type de PàC.

Tableau I.1 : Liste des avantages et inconvénients des différents types de PàC [24].

Type de pile	Avantages	Inconvénients
AFC	<ul style="list-style-type: none"> - Large gamme de température (25-260 °C) - Performances élevées - Catalyseurs non précieux 	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolyte corrosif - Volume important - Intolérant au CO₂ - Besoin d'O₂ pur
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne fiabilité - Rejets thermiques à une température élevée (600 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolyte corrosif - Technologie chère
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne fiabilité - Rejets thermiques à une température élevée (700 °C) - Catalyseurs non précieux - Possibilité d'utiliser des combustibles carbonés 	<ul style="list-style-type: none"> - Temps de démarrage relativement long - Supporte mal les différentiels de température
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement de 85% en cogénération - Tolère la présence de CO 	<ul style="list-style-type: none"> - Solidification de l'électrolyte à l'arrêt - Catalyseurs en platine
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> - Fonctionnement à basse température 	<ul style="list-style-type: none"> - Catalyseurs précieux (platine, ruthénium)

	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolyte solide - Excellente fiabilité - Bon comportement aux basses températures (jusqu'à -30 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> - Membrane chère et limitée en température d'usage (85 °C) - Sensibilité au CO
DMFC	<ul style="list-style-type: none"> - Combustible liquide - Rendement énergétique élevé - Volume réduit 	<ul style="list-style-type: none"> - Toxicité du méthanol - Dépendance aux ressources fossiles

I.2.4. Composants de la PàC

L'architecture interne des PàC est essentiellement similaire pour tous les types. Pour chaque type, la pile se compose d'un électrolyte entouré de deux électrodes poreuses. Ces électrodes sont elles-mêmes composées de différentes couches qui remplissent des rôles spécifiques. Par exemple, une électrode peut contenir des catalyseurs ainsi que des plaques de diffusion et des plaques bipolaires qui permettent la séparation des gaz et leur transport jusqu'à l'électrolyte et les catalyseurs [25].

a) Cellule unitaire

Chaque cellule d'une PàC est composée de plusieurs éléments, voici comme exemple les constituants d'une pile de type PEMFC [26] :

- Une membrane qui assure le transport des protons et sépare le combustible de l'oxydant ;
- Deux électrodes : une anode oxydante (qui libère des électrons) et une cathode (qui collecte les électrons) ;
- Deux couches de diffusion qui fournissent les gaz réactifs aux électrodes ;
- Deux plaques bipolaires qui acheminent les gaz et évacuent l'eau produite ;
- Des joints d'étanchéité qui empêchent le mélange du combustible de l'anode et de l'oxydant de la cathode, ainsi que les fuites vers l'extérieur de la pile.

La figure I.4 montre la disposition de ces différents constituants dans une cellule unitaire de cette pile.

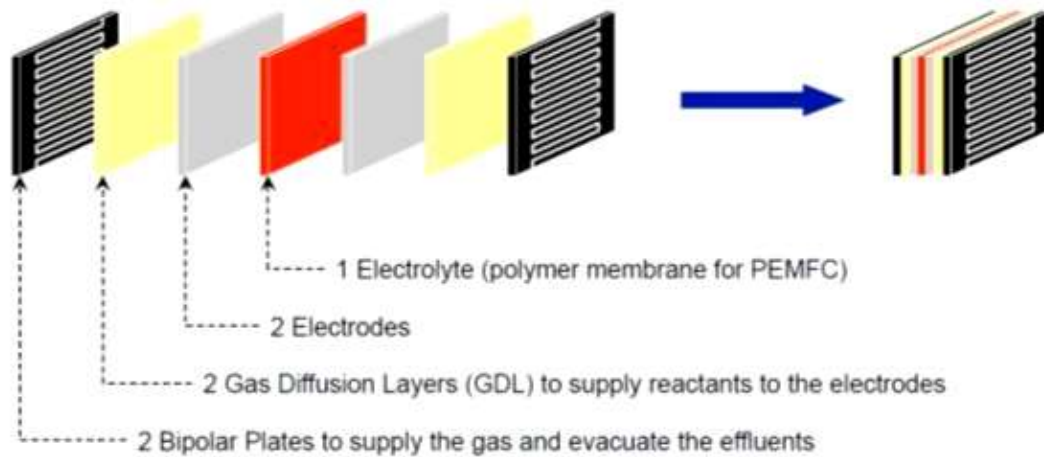


Figure I.4 : Différents constituants d'une cellule unitaire d'une PàC.

b) Stack (aussi appelé module en français)

Pour obtenir une puissance adéquate, il est nécessaire de regrouper plusieurs cellules unitaires en les connectant en série pour former un assemblage appelé "Stack" (figure I.5). Généralement, toutes les cellules sont empilées et connectées électriquement en série, tandis que la connexion fluidique est réalisée en parallèle [26].

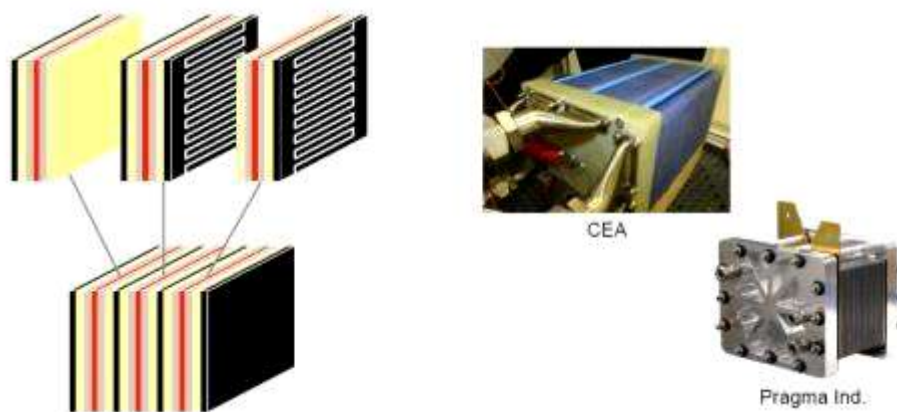


Figure I.5: Structure et exemples de Stack.

I.2.5. Applications des PàC

Les PàC présentent le potentiel de remplacer les sources d'énergie existantes dans de nombreuses applications. Toutefois, il existe encore des défis importants à relever en ce qui concerne la génération, le stockage et la distribution des infrastructures de combustible, afin de permettre une utilisation pratique à grande échelle. Les domaines d'application les plus

prometteurs pour les consommateurs comprennent les applications portables (0-100 W), stationnaires (0-25 kW) et de transport (~100 kW) [27].

a) Les applications portables

La PàC est utilisée pour la première fois comme une source portable depuis les années 1960 dans l'armée Américaine. Mais le développement significatif est connu seulement depuis les années 1990. La croissance rapide du nombre de partenaires durant ces dernières années rend le domaine des applications portables le plus actif pour les applications de la PàC. Environ 3000 nouveaux systèmes de PàC ont vu le jour chaque année pendant ces dernières années. Les PàC ont de plus en plus d'autonomie et sont moins encombrantes [28].

b) Les applications stationnaires

Les applications stationnaires nécessitent une durée de vie plus longue que les unités automobiles, car elles sont conçues pour un fonctionnement presque continu. Elles vont des générateurs temporaires de 1 kW aux systèmes de 100 kW pour alimenter des bâtiments. Contrairement aux applications portables, les dispositifs stationnaires comportent généralement plusieurs composants pour assurer un fonctionnement efficace et durable, sans contraintes de taille ou de poids [27].

c) Les applications de transport

Les années 90 ont connu le développement et l'application des piles à combustible dans le domaine de transport [24]. En particulier, les PEMFC ont prouvé leur efficacité dans les applications automobiles par comparaison à d'autres types des piles étudiées, car elles sont compactes, légères et fonctionnent à basse température. Cette opération à basse température les rend adaptées à un démarrage et à un arrêt rapide et les rend plus sensibles à la variation de charge pendant le fonctionnement du véhicule. Les véhicules à piles à combustible ont été considérés par de nombreux constructeurs automobiles majeurs dans le monde [29, 30].

I.2.6. Limites des PàC actuelles

Malgré les nombreux avantages non négligeables, la PàC présente des limitations en termes de coût élevé, de rendement insuffisant et de rareté des stations de ravitaillement en combustible [31].

- Coût élevé : Le prix élevé des PàC est dû à l'utilisation du platine comme catalyseur. Malgré des recherches sur l'utilisation du palladium, aucune alternative satisfaisante n'a été trouvée. De plus, la fabrication complexe et les nombreuses étapes augmentent le coût global lié à la production et au transport [31].
- Le rendement : Le rendement énergétique des piles à combustible est encore trop faible, généralement de 40% à 50% pour les piles PEMFC. Bien qu'il existe des piles avec un meilleur rendement, elles ont d'autres inconvénients. De plus, la durée de vie actuelle de quelques milliers d'heures doit atteindre 20 000 à 40 000 heures pour être rentable [31].
- Approvisionnement en hydrogène : l'approvisionnement en H₂ pose des défis. Il doit être produit par électrolyse ou vapoformage, nécessitant de l'énergie. De plus, l'hydrogène est inflammable et explosif au contact de l'air, ce qui requiert des réservoirs étanches et une manipulation complexe. Le stockage sous forme de gaz et solide doit encore être amélioré pour une utilisation quotidienne [31].

I.3. La pile à combustible à éthanol direct (DEFC)

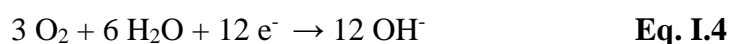
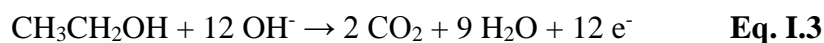
I.3.1. L'éthanol comme combustible

L'éthanol, l'alcool ou encore l'alcool éthylique sont toutes les trois des appellations qui désignent la même molécule qui est composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O) [32].

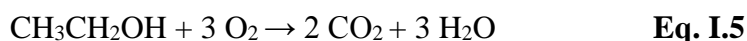
Les piles à combustible à alcool direct (DAFC pour Direct Alcohol Fuel Cells en anglais) sont une nouvelle source d'énergie qui a récemment attiré beaucoup d'attention. Elles sont un type de pile à combustible alcaline (AFC) [33]. En raison des nombreux avantages potentiels offerts par l'éthanol en tant que carburant pour l'oxydation anodique, cette technologie présente des caractéristiques intéressantes. Par exemple, l'éthanol est un liquide, ce qui le rend facile à transporter et à stocker par rapport à l'hydrogène. De plus, il possède une densité énergétique satisfaisante [34]. De plus, l'éthanol peut être produit à partir de bioprocédés agricoles et est considéré comme une source d'énergie renouvelable. Comparé au méthanol, il est moins toxique et présente une densité énergétique plus élevée [33].

Dans la pile à combustible à éthanol directe alcaline (ADEFC), l'éthanol est oxydé en présence des ions OH⁻ à l'anode pour former du CO₂, de l'H₂O et des électrons (en cas

d'oxydation complète) (Eq. I.3) [35]. À la cathode, les électrons, migrés de l'anode via un circuit externe, et l' H_2O sont utilisés pour réduire l' O_2 en ions OH^- souhaités (Eq. I.4). La réaction totale théorique conduisant à la production de CO_2 et de l'eau est illustrée par l'équation Eq. I.5 [35].



La réaction totale :



La cinétique lente de l'électrooxydation de l'éthanol anodique à des températures inférieures à 120°C conduit à des produits intermédiaires indésirables (acide acétique/acétate et acétaldéhyde) [35]. La complexité de l'électrooxydation de l'éthanol est due à la difficulté de rompre la liaison C-C, un problème partagé avec d'autres alcools supérieurs [36].

I.3.2. Les catalyseurs les plus courants à l'anode

Le catalyseur est un métal utilisé pour accélérer la réaction électrochimique au niveau des électrodes et aussi pour résister d'une façon continue à la corrosion dans l'environnement chimique de la pile [37].

Pour les piles utilisant l'éthanol comme combustible (DEFC), de basse et moyenne température, on utilise des métaux précieux : platine Pt, rhodium Rh, ruthénium Ru ou palladium Pd, ou du Nickel de Raney. Ces métaux sont répartis sur une électrode souvent en charbon actif à très grande surface spécifique (noir d'acétylène) [37]. Actuellement on utilise surtout du platine. Ce dernier est un matériau noble utilisé traditionnellement en électrochimie, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes, ayant une importante activité électrocatalytique vis-à-vis de plusieurs réactions. Cependant c'est un matériau très cher commercialement [38].

Ces électrodes sont très sensibles au CO (elles ne supportent pas plus de 100 ppm), ils souffrent en effet d'une diminution considérable de leur activité électrocatalytique en raison de la présence d'intermédiaires semblables au CO produits lors de l'oxydation de l'alcool (éthanol, par exemple) [37].

Une possibilité d'augmenter le taux d'électrooxydation de l'éthanol et, en même temps, de réduire la tolérance à l'empoisonnement par le CO, est de combiner un catalyseur de Pt avec un métal étranger pour former un catalyseur à base d'alliage de Pt. De nombreux catalyseurs d'alliage, y compris Pt/Ru, Pt/Mb et Pt/Sn, ont été évalués pour leur convenance et ont démontré de meilleures performances que le Pt seul [38].

Dans une autre étude, afin de réduire la quantité de charge et d'améliorer l'activité de Pt pour l'oxydation de l'éthanol, des chercheurs ont concentré leurs efforts sur l'étude de plusieurs métaux non précieux, dont Sn, Re, Ni et Cu, pour former des compositions bimétalliques et trimétalliques [39, 40]. Les matériaux résultants ont montré une amélioration significative de l'activité pour la réaction d'oxydation de l'éthanol par rapport au Pt pur, cependant, leur activité dépend fortement de la méthode de préparation [41].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des piles à combustible, en soulignant leur importance en tant que source d'énergie alternative, avec un accent particulier sur la pile à combustible à éthanol direct (DEFC). Nous avons abordé les défis auxquels ce type de piles est confronté, tels que le coût des catalyseurs et la diminution de leur activité électrocatalytique, en mentionnant quelques recherches récentes visant à relever ces défis. Dans la suite de ce mémoire, nous présentons les résultats de notre contribution au développement d'un nouveau matériau d'anode à base d'argent métallique et examinons son activité pour l'oxydation de l'éthanol.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre consacré à la description de la partie expérimentale de notre travail, nous présentons tout d'abord le protocole expérimental que nous avons utilisé afin d'élaborer notre matériau d'électrode, à savoir argent/PET. Ensuite, nous exposons les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX), qui ont été utilisées pour caractériser nos films d'argent. Enfin, nous décrivons les techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la polarisation linéaire, qui ont permis d'étudier le comportement électrochimique de notre électrode et d'évaluer ses performances pour l'oxydation de l'éthanol dans différentes conditions expérimentales.

II.2. Elaboration des électrodes argent/PET

Dans cette section, nous présentons en détail le protocole expérimental que nous avons mis en œuvre pour obtenir des films d'argent métallique homogènes et adhérents sur le substrat PET.

II.2.1. Choix du substrat

La technique de dépôt chimique, également connue sous le nom de dépôt par bain chimique (CBD pour Chemical Bath Deposition), a été utilisée dans notre étude pour la préparation de notre matériau d'électrode. Notre choix de cette technique est principalement motivé par ses nombreux avantages. En effet, la CBD offre une mise en œuvre facile, un coût réduit et une grande variété de matériaux pouvant servir de substrats pour le dépôt métallique, y compris des matériaux électriquement isolants tels que les plastiques.

Le choix du substrat est un paramètre essentiel pour obtenir des dépôts qui répondent aux caractéristiques techniques nécessaires pour l'application souhaitée. Par conséquent, le substrat doit présenter certaines propriétés, notamment une stabilité chimique vis-à-vis les constituants du bain chimique, une certaine rugosité de surface pour faciliter l'ancrage mécanique du dépôt, ainsi qu'une bonne mouillabilité permettant une répartition homogène du film métallique sur toute la surface.

Dans notre travail, nous avons utilisé des substrats en plastique PET (polyéthylène téréphtalate) que nous avons obtenus à partir de bouteilles d'eau minérale recyclées (figure II.1).



Figure II.1 : Plaques en plastique PET obtenues à partir de bouteilles de l'eau minérale.

Le PET est un polyester aromatique thermoplastique obtenu par la réaction de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique. Son unité de répétition est représentée sur la figure II.2 [42].

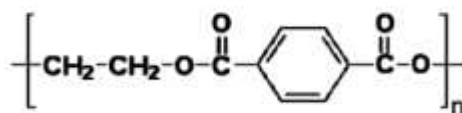


Figure II.2 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate (PET).

Le choix du substrat en PET a été déterminé par plusieurs facteurs : le PET est un matériau largement utilisé, pas cher et facilement disponible. De plus, le PET présente des propriétés intéressantes pour notre application, notamment sa flexibilité, sa résistance mécanique et sa compatibilité avec notre méthode de dépôt chimique.

Efin, en choisissant les bouteilles de l'eau minérale comme source de substrats en PET, nous contribuons à une approche plus durable et respectueuse de l'environnement dans notre travail de recherche.

II.2.2. Préparation du bain chimique

Les produits chimiques requis sont les suivants :

- Le nitrate d'argent (AgNO_3), comme source d'argent ;
- L'hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- Une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_4OH) ;

- Une solution aqueuse de glucose (Glc), comme agent réducteur.

La préparation du bain d'argent chimique se fait en suivant les étapes suivantes :

- On dissout 5 g de nitrate d'argent dans 100 mL d'eau distillée dans un bécher. Cette dissolution produit des ions Ag^+ (argent) et des ions NO_3^- (nitrate) selon l'équation suivante :



- Dans un autre récipient, on dissout 10 g de NaOH dans 200 mL d'eau distillée, puis on verse très lentement cette solution dans le bécher contenant les nitrates d'argent. On constate la formation d'un précipité brun d'hydroxyde d'argent (figure II.3). Cette réaction est donnée par l'équation :

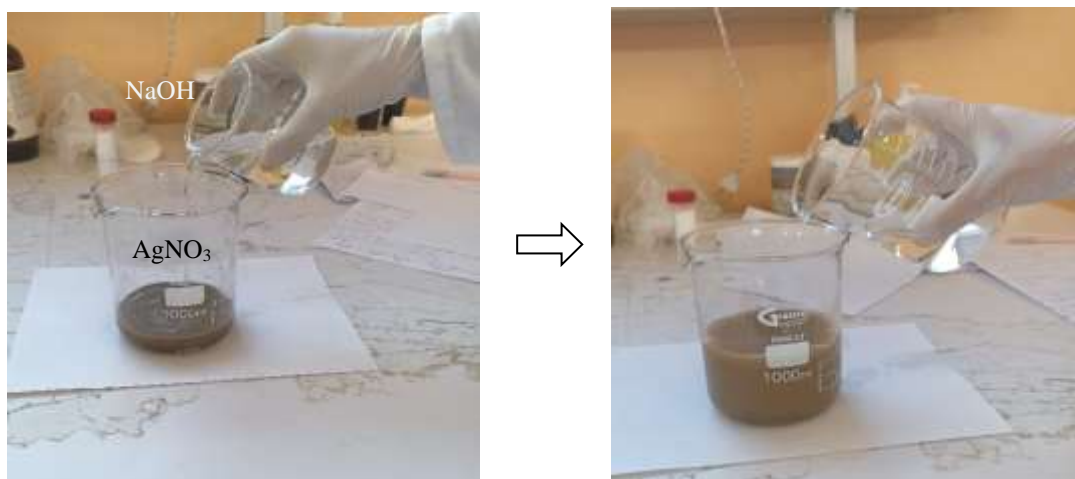


Figure II.3 : Formation d'un précipité brun d'AgOH suite à l'ajout du NaOH à la solution d'AgNO₃.

- On ajoute goutte à goutte une quantité de la solution aqueuse d'ammoniac à la solution de d'AgOH, en la mélangeant avec un agitateur magnétique à une fréquence adaptée, jusqu'à la disparition complète du précipité brun (figure II.4). Cela est dû à la dissolution complète du précipité d'AgOH et la formation du complexe d'argent

diamine $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, de l'eau et des ions OH^- , comme indiqué par l'équation suivante :

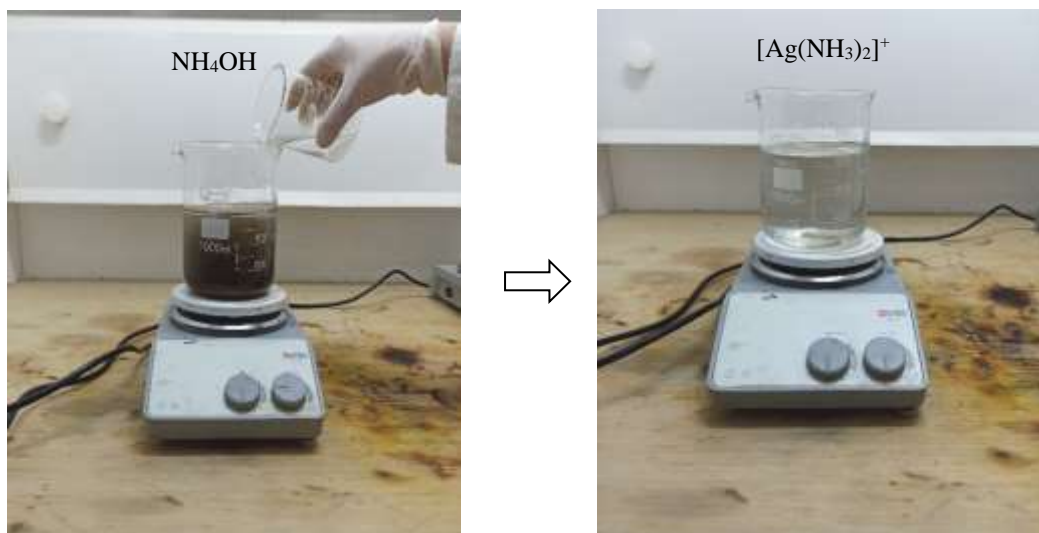
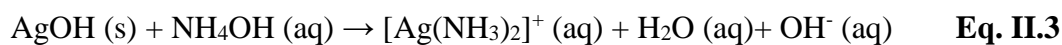


Figure II.4 : Disparition du précipité d'AgOH suite à l'ajout de l'ammoniaque.

La solution obtenue après cette étape constitue notre bain d'argent chimique.

D'autre part, on prépare une solution de glucose (l'agent réducteur) comme suit :

- On dissout 10 g de sucre de table dans 100 mL d'eau distillée dans un bécher ;
- On ajoute dans la solution 2 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 8% massique ;
- On chauffe le mélange jusqu'à ébullition pendant environ 10 min ;
- On laisse la solution de glucose refroidir.

II.2.3. Protocole expérimental

- *Nettoyage des substrats*

Avant de procéder au dépôt chimique des films d'argent, les substrats en PET subissent une étape de nettoyage aux ultrasons pendant 5 minutes dans une solution concentrée de NaOH. Ensuite, ils sont soigneusement rincés à l'eau distillée. Cette étape vise à garantir une surface propre et débarrassée de toute impureté avant le processus de dépôt.

- *Sensibilisation des substrats*

Après le processus de nettoyage, les substrats en PET sont plongés dans une solution aqueuse contenant du chlorure d'étain (SnCl_2) et de l'acide chlorhydrique (HCl) pendant environ 10 minutes, avec les concentrations suivantes : 40 g/L pour le SnCl_2 et 20 cm³/L pour l' HCl (Figure II.5). Cette étape, appelée « traitement de sensibilisation », vise à préparer les substrats en PET avant la déposition chimique en introduisant des entités colloïdales de $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ sur leur surface, facilitant ainsi le déclenchement de la réaction de dépôt d'argent.

Après cette étape de traitement, les substrats sont soigneusement rincés à l'eau de manière abondante et sont prêts à subir le processus de déposition chimique de l'argent.

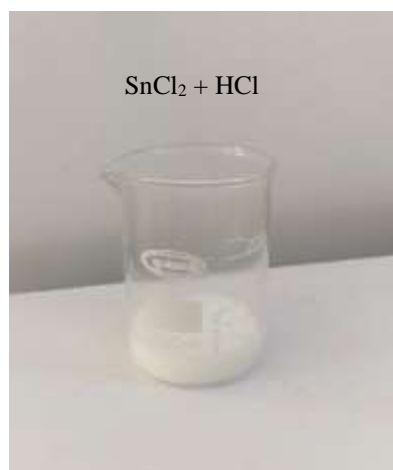
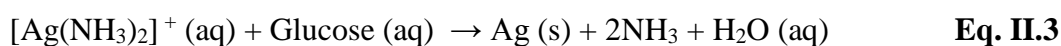


Figure II.5 : Bain de sensibilisation des substrats de PET.

- *Déposition chimique de l'argent*

C'est la dernière étape du processus de dépôt chimique de l'argent. Pendant cette étape, on verse une quantité de solution du bain d'argent chimique dans un récipient, puis on y plonge les substrats en PET, en s'assurant qu'ils sont correctement positionnés dans le bain. Ensuite, on ajoute environ cinq gouttes de l'agent réducteur (glucose). Les ions d'argent sont libérés dans la solution par la décomposition du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et sont progressivement réduits par le glucose, qui joue le rôle d'agent réducteur en s'oxydant. L'équation de cette réaction est la suivante :



Une fois les films d'argent déposés, les substrats revêtus sont rincés à l'eau distillée, puis laissés sécher à l'air libre (figure II.6).



Figure II.6 : Séchage à l'air libre des substrats en PET après dépôt chimique de l'argent.

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Techniques de caractérisation physicochimiques

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer et caractériser des matériaux organiques et inorganiques à l'échelle du nanomètre au micromètre [43]. Il permet de décrire la morphologie, analyser la composition (lorsque il est couplé un système d'analyse X) et étudier l'homogénéité des solides. Le MEB est largement utilisé, dans presque tous les domaines de recherche, en raison de sa capacité à obtenir des images tridimensionnelles des surfaces d'une large gamme de matériaux [43].

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons et focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de faible énergie, qui sont amplifiés, détectés et convertis en signal électrique. Ce processus est réalisé en balayant l'échantillon, ce qui permet de reconstruire sa topographie et d'obtenir une image en relief. La figure II.7 schématise le principe du MEB.

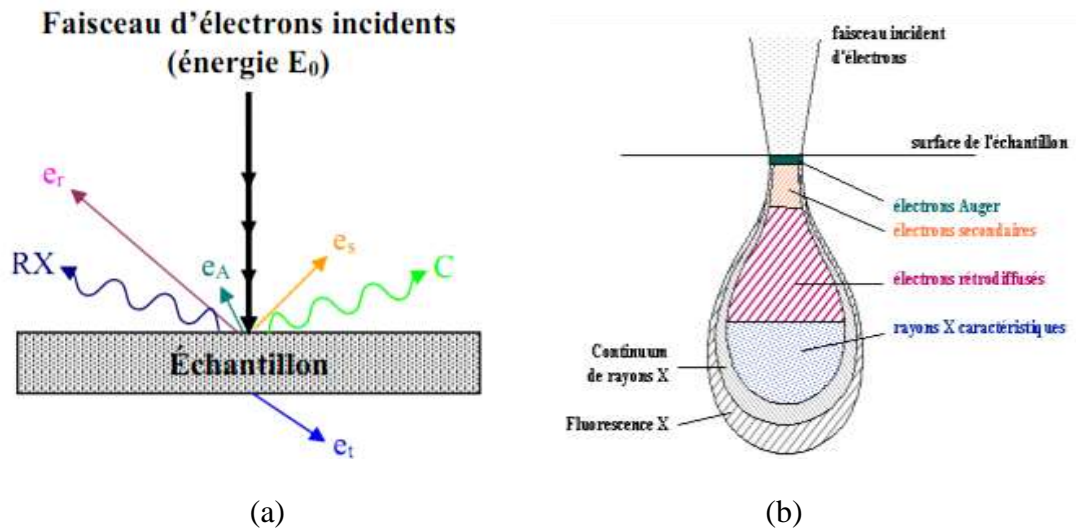


Figure II.7 : Interaction rayonnement-matière : (a) interaction entre un faisceau d'électrons incidents et l'échantillon ; (b) poire de diffusion illustrant le degré de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon.

La caractérisation MEB de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope de la marque JEOL, modèle NeoScope JCM-5000 (figure II.8). Cet instrument peut atteindre un grossissement de 20 000 fois et fonctionne à des tensions de 5 kV, 10 kV et 15 kV. Cela permet d'obtenir des images avec une résolution très satisfaisante pour notre étude.



Figure II.8 : MEB modèle JCM-5000 NeoScope utilisé pour caractériser nos films d'argent.

- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour étudier les structures cristallines et les espacements atomiques [44]. Elle permet de caractériser les différentes phases, textures préférentielles, ainsi que d'autres paramètres structuraux tels que les dimensions moyennes des grains, la cristallinité, la déformation et les paramètres du réseau [45].

Un diffractomètre fonctionne en émettant des rayons X monochromatiques à travers un échantillon cristallin. Les rayons X diffractés sont détectés et enregistrés en fonction de l'angle de diffraction. La figure II.9 illustre ce principe de fonctionnement.

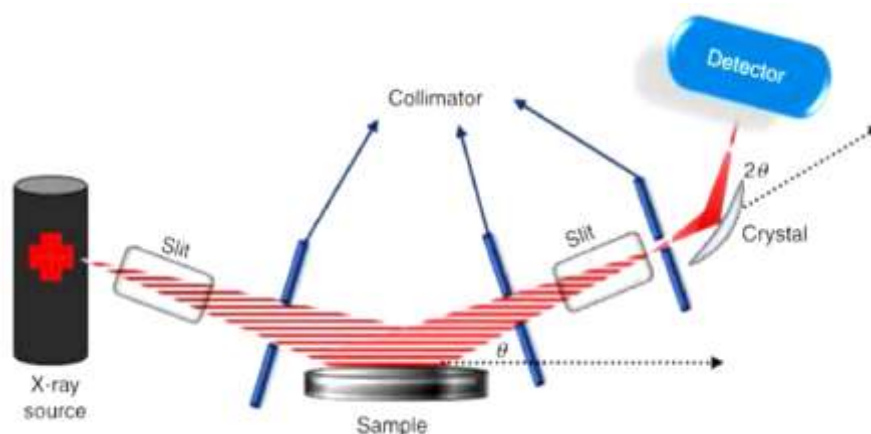


Figure II.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre X.

La caractérisation de la structure cristalline de nos films d'argent a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre du type X'pert PROMPD PANalytical.

II.3.2. Techniques de caractérisation électrochimiques

- Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une méthode largement utilisée pour étudier les réactions électrochimiques, en fournissant des informations rapides sur la thermodynamique et la cinétique des processus d'oxydoréduction étudiés [46]. Cette technique implique l'application d'un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, en enregistrant la densité de courant en fonction du temps. La courbe obtenue, appelée voltammogramme, présente un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une

réaction à l'électrode. L'analyse de ces courbes permet d'évaluer différentes caractéristiques du système étudié.

L'allure générale d'un voltammogramme, ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont présentées dans la figure II.10. Cette courbe présente un pic de réduction (courant négatif) et un pic d'oxydation (courant positif) caractéristique du comportement électrochimique de l'espèce présente en solution.

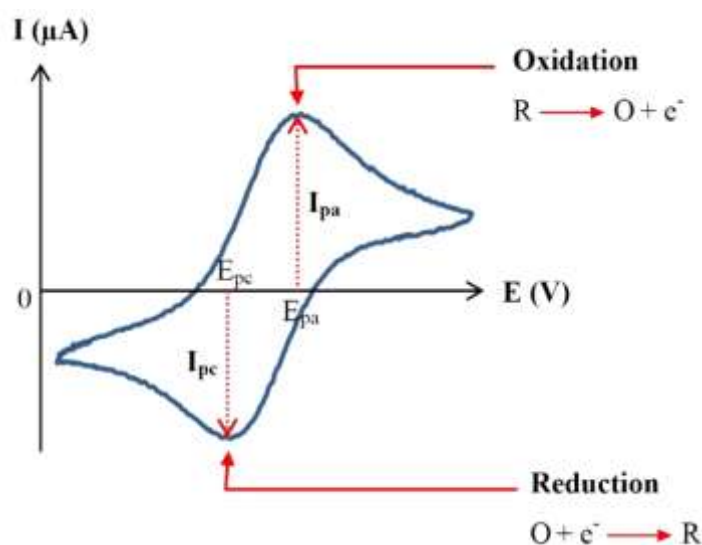


Figure II.10 : Allure typique d'un voltammogramme cyclique.

Cette technique électrochimique a été utilisée dans notre travail pour étudier le comportement électrochimique de notre matériau d'électrode pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol.

- Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie implique l'application d'un changement brusque de potentiel entre deux valeurs, E_1 et E_2 , et le suivi de l'évolution temporelle du courant. Le potentiel E_1 est choisi de manière à ce que le courant faradique soit nul à ce point. Après un certain temps, t_1 , le potentiel est modifié pour atteindre la valeur E_2 où se produit la réaction électrochimique. Le phénomène observé est le courant (i) résultant de la réaction électrochimique en fonction du temps. La forme générale de la courbe est représentée dans la figure II.11 [47].

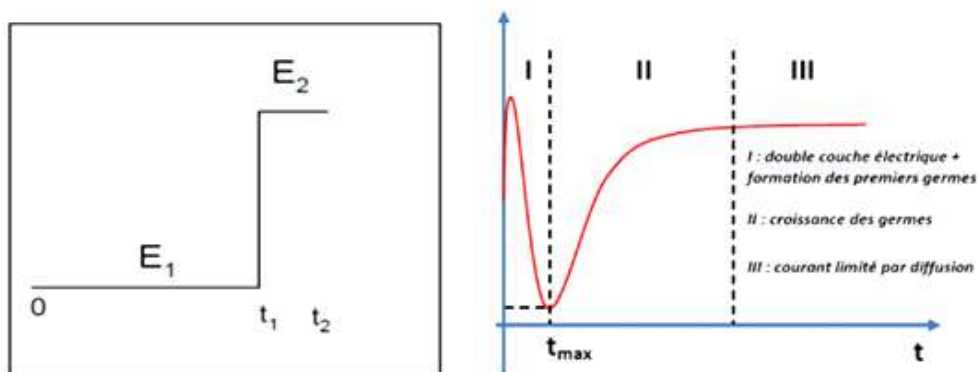


Figure II.17 : Variation du potentiel (E) et forme typique de la courbe obtenue courant-temps en chronoampérométrie.

- Polarisation linéaire

Cette technique consiste à varier le potentiel de l'électrode de travail, à une vitesse de balayage constante et à enregistrer l'intensité du courant générée.

Cette technique a été utilisée dans notre étude pour enregistrer les courbes intensité-tension (I - E) de l'électrode Ag/PET montée en tant qu'anode dans un système de pile à combustible à éthanol direct (DEFC pour Direct ethanol fuel cell) à l'échelle de laboratoire.

La densité de puissance délivrée par cette pile a été déterminée en faisant le produit de la densité de courant par la différence de potentiel (ddp) de la pile ($\Delta E \times I$).

- Dispositif électrochimique

Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de marque « BioLogic SP-300 », relié à un ordinateur, et avec une cellule à trois électrodes (figure II.12).

Les trois électrodes utilisées sont les suivantes :

- Une électrode de travail (WE) : notre électrode Ag/PET ;
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) : potentiel standard = 241/ENH ; tous les potentiels sont rapportés à cette électrode ;
- Une électrode auxiliaire, ou contre-électrode, en platine (Pt).

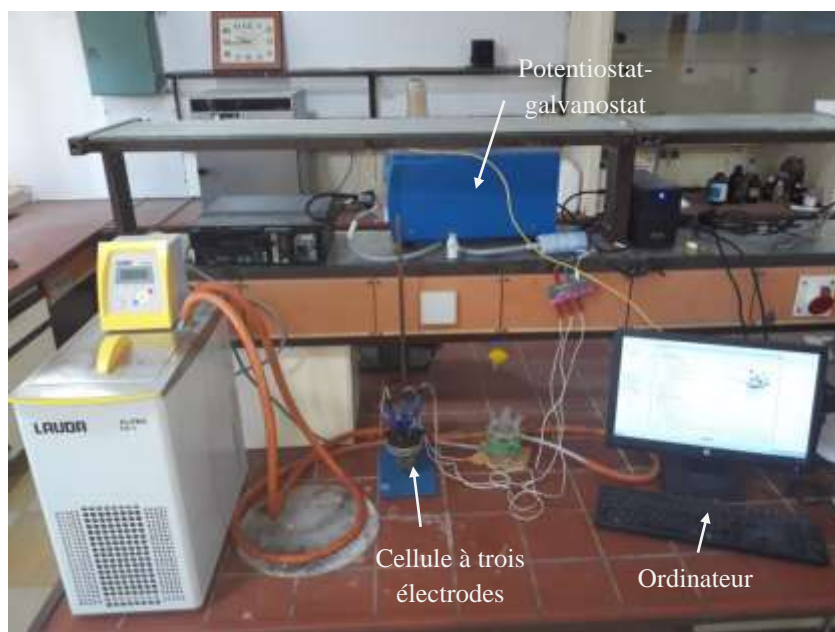


Figure II.12 : Dispositif électrochimique utilisé dans notre travail.

Pour les essais en demi-pile, une électrode en platine (Pt) a été utilisée comme contre-électrode. L'électrode de référence est une électrode de Calomel saturée en KCl.

Pour construire la pile, nous avons utilisé une cellule en verre à deux compartiments qui combine deux électrodes, comme illustré dans la figure II.13. Le compartiment anodique contient l'anode immergée dans une solution basique contenant de l'éthanol. Le compartiment cathodique est composé de la cathode dans une solution saturée d'eau oxygénée (H_2O_2). Une membrane de Nafion a été utilisée pour séparer les deux compartiments tout en permettant la circulation des protons à travers l'électrolyte entre les deux compartiments.



Figure. II.13 : Cellule électrochimique à deux compartiments.

II.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les procédures de préparation de notre électrode (Ag/PET), les paramètres expérimentaux ainsi que les instruments et équipements utilisés. Les différentes caractérisations et mesures effectuées ont permis d'obtenir des résultats fiables et pertinents qui seront exposés et discutés dans la partie suivante.

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre présente et discute les résultats de notre étude relatifs à l'élaboration de l'électrode Ag/PET, la caractérisation physicochimique du film d'argent à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (DRX), ainsi que les tests d'activité de notre électrode en tant qu'anode pour la réaction d'oxydation de l'éthanol et l'analyse de ses performances dans un système de pile à combustible à éthanol direct. À la fin de ce chapitre, une brève comparaison des performances de notre anode par rapport à celles d'autres études de la littérature est présentée afin d'évaluer notre proximité par rapport aux objectifs fixés.

III.2. Caractérisation des dépôts chimiques d'argent

III.2.1. Aspect général

Après avoir réalisé la déposition chimique des films d'argent sur les substrats PET, tel que décrit en détail dans le chapitre II, nous avons procédé à une évaluation qualitative de leur aspect général. Voici les principales caractéristiques observées :

- La couleur des films d'argent est argentée ou gris métallique, comme illustré dans la figure III.1a. De plus, cette couleur présente une répartition homogène sur toute la surface du dépôt, indiquant ainsi une uniformité du film d'argent.
- Les électrodes obtenues sont très légères et peuvent être facilement découpées et façonnées selon différentes formes géométriques.
- Les dépôts sont réalisés avec une épaisseur suffisante pour assurer une conductivité électrique adaptée à l'application visée.
- Un autre aspect essentiel concerne la flexibilité et l'adhérence des dépôts d'argent. Ces derniers présentent une adhérence satisfaisante et conservent leur flexibilité sans fissuration ni détachement lors de la flexion de l'électrode, tel qu'illustré dans la figure II.1b. Cette caractéristique assure la durabilité et la stabilité de l'électrode dans les conditions de fonctionnement de la pile, évitant ainsi la délamination, les fissures ou les pertes de contact électrique.

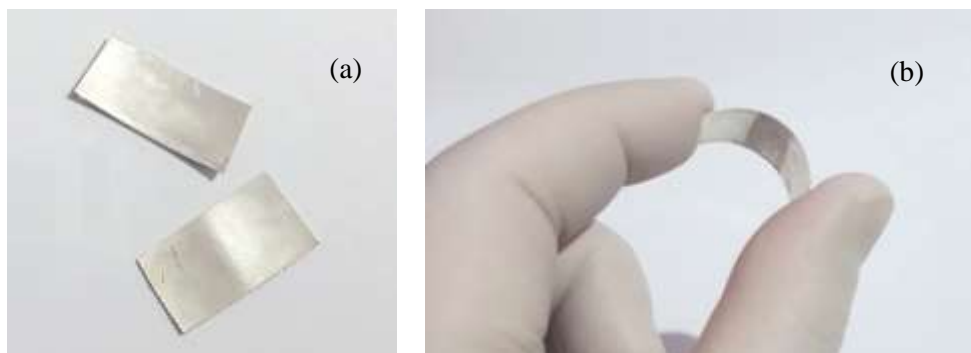


Figure III.1 : Substrats en PET revêtus d'un film d'argent obtenu par le procédé de déposition chimique (CBD) : (a) aspect général ; (b) flexion de l'électrode.

III.2.2. Morphologie et microstructure

La figure III.2 présente les observations réalisées par le microscope électronique à balayage (MEB) du film d'argent déposé sur le substrat PET. A partir de cette figure, on peut clairement constater que le film d'argent formé est continu et présente une microstructure poreuse, en comparaison avec le substrat PET nu qui est relativement lisse (figure III.2a et b). Cette microstructure poreuse est extrêmement avantageuse dans de nombreuses applications électrochimiques, notamment en électrocatalyse, car elle contribue de manière significative à l'augmentation de la surface active de l'électrode [48].

Une autre caractéristique remarquable réside dans la continuité du film d'argent, ainsi que dans la distribution homogène des pores sur toute la surface de l'échantillon. Cette uniformité de distribution est essentielle pour garantir des propriétés électrochimiques cohérentes de notre matériau d'électrode.

L'agrandissement de l'image MEB du film d'argent, présenté dans la figure III.2c, révèle que les pores ont une forme sphérique et leur taille moyenne se situe dans la plage de 3 à 6 μm . L'histogramme affiché dans la figure III.2d indique que l'aire de la surface moyenne des pores est de 5 μm^2 , ce qui représente une fraction supérieure à 22%.

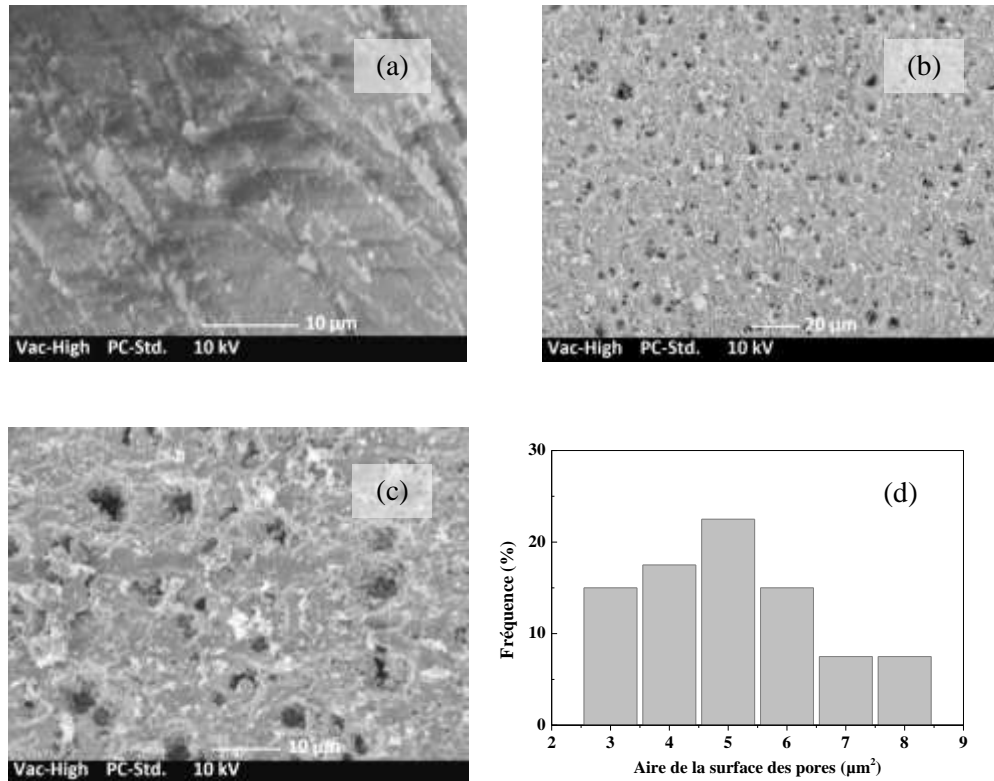


Figure III.2 : Image MEB : (a) substrat de PET nu et (b) substrat de PET recouvert d'un film d'argent. (c) Agrandissement de l'image MEB du film d'argent. (d) Distribution de l'aire de la surface des pores du film d'argent.

III.2.3. Structure cristalline

La cristallinité du dépôt d'argent se réfère à la structure cristalline des particules d'argent qui le composent. L'analyse du spectre de diffraction des rayons X (DRX) présenté par la figure III.3, permet de caractériser cette cristallinité. Dans ce spectre, les pics observés à $2\theta = 38,11^\circ$, $44,28^\circ$, $64,47^\circ$ et $77,43^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de la phase cubique à faces centrées de l'argent [49].

La taille moyenne des cristallites, par rapport au pic le plus intense (111), est estimée à environ 24 nm en utilisant la formule de Scherrer, qui se base sur la largeur des pics (Eq. III.1) [49] :

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. III.1}$$

Avec :

D : la taille moyenne des cristallites (en nm).

λ : la longueur d'onde des rayons X (en Å).

β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en rad).

θ : l'angle de diffraction correspondant à l'intensité maximale du pic (angle de Bragg).

Ce résultat indique que le film d'argent déposé par la méthode de dépôt chimique présente une grande cristallinité.

Par ailleurs, l'analyse de ce spectre permet également de tirer des conclusions sur la pureté de notre dépôt d'argent. En effet, l'absence de pics caractéristiques d'autres éléments, ainsi que l'absence de pics correspondant à un oxyde, comme l' Ag_2O , indiquent que le film déposé n'a pas subi d'oxydation et présente une grande pureté.

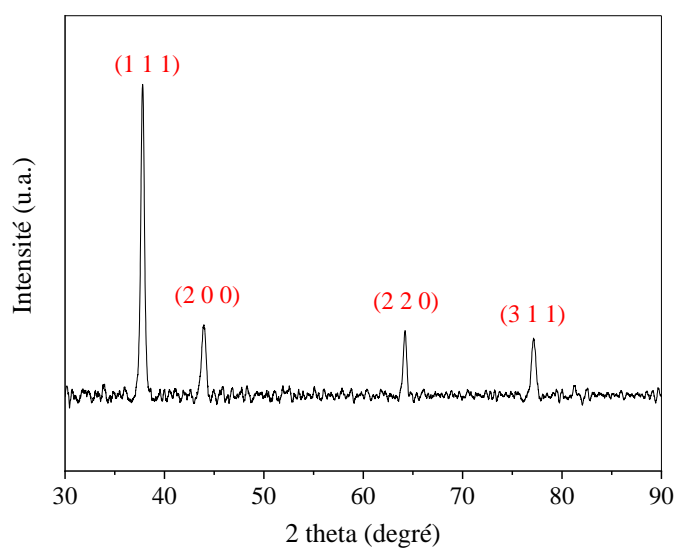


Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X du dépôt d'argent chimique.

III.3. Electrooxydation de l'éthanol sur l'électrode Ag/PET

Dans cette section, sont présentés les résultats de notre étude sur le comportement électrochimique de l'électrode Ag/PET pour la réaction d'oxydation de l'éthanol en milieu basique (5 M KOH).

III.3.1. Activité de l'électrode Ag/PET pour l'oxydation de l'éthanol

Les voltammogrammes présentés dans la figure III.4 représentent la réponse de l'électrode Ag/PET en présence et en absence d'éthanol (EtOH, 1 M) dans l'électrolyte KOH 5 M. Les mesures ont été effectuées dans la plage de potentiel de 0 à 0,6 V, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

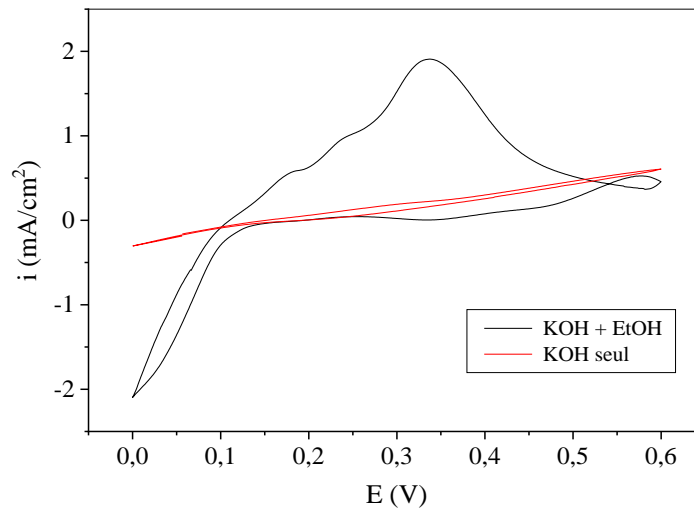


Figure III.4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET dans la solution KOH 5 M en absence et en présence d'éthanol. Vitesse de balayage = 20 mV/s.

En l'absence d'éthanol (KOH seul), aucun pic anodique ou cathodique n'est observé dans la plage de potentiel appliqué, ce qui indique qu'aucune réaction d'oxydation ou de réduction ne s'est produite à ces potentiels. Cependant, lorsqu'on ajoute de l'éthanol dans la solution de KOH, on observe clairement une augmentation du courant anodique lors du balayage aller, sous la forme d'un pic large centré aux environs de 0,3 V. Ce pic est attribué à l'oxydation de l'éthanol à la surface de l'électrode Ag/PET.

Le pic cathodique observé à partir de 0,1 V lors du balayage retour est caractéristique de la réaction d'évolution d'hydrogène (REH).

Il est essentiel de souligner que la réaction d'oxydation de l'éthanol peut se produire selon deux voies distinctes : une voie directe conduisant à la formation d'eau et de CO_2 , et une autre voie indirecte conduisant à la formation de produits intermédiaires tels que le CO, l'acide éthanoïque et l'éthanal [50].

Selon la littérature, il est généralement admis que la formation de produits intermédiaires se manifeste par l'apparition d'un deuxième pic anodique sur le voltammogramme cyclique lors du balayage retour, attribué à l'oxydation des produits intermédiaires formés pendant le balayage aller [49]. L'absence de ce deuxième pic sur notre voltammogramme indique que l'oxydation de l'éthanol sur l'électrode Ag/PET se produit préférentiellement par la voie directe. Ce résultat suggère que notre électrode présente une activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'éthanol.

III.3.2. Comparaison avec l'argent massif (Ag)

La figure III.5 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur notre électrode Ag/PET et sur une autre électrode en argent massif (sous forme d'une plaque rectangulaire de 1 mm d'épaisseur), dans une solution de KOH 5 M + éthanol.

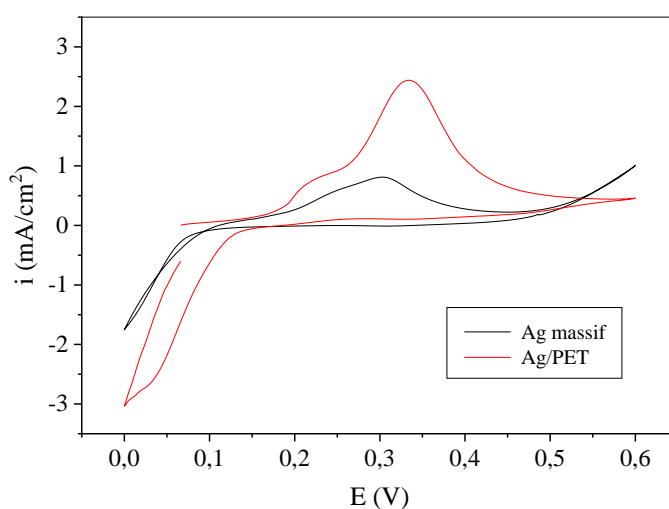


Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET et sur l'argent massif dans une solution de KOH 5 M + éthanol. Vitesse de balayage = 20 mV/s.

En comparant ces deux courbes, on peut observer que l'oxydation de l'éthanol se produit aux mêmes valeurs de potentiel, ce qui suggère que la nature de notre matériau d'électrode est identique à celle de l'argent massif.

Cependant, en analysant les densités de courant des pics anodiques, on constate que la densité de courant de notre électrode est nettement supérieure à celle de l'électrode en argent

massif. Cette différence peut être attribuée à la microstructure distincte des deux matériaux d'électrode. En effet, la structure microporeuse du film d'argent confère à notre électrode une surface spécifique plus importante par rapport à celle de l'électrode en argent massif. Ce résultat met en évidence l'avantage de la microstructure poreuse en termes d'activité électrocatalytique.

III.3.3. Comparaison avec le platine (Pt)

Afin d'évaluer l'activité électrocatalytique de l'électrode Ag/PET pour l'oxydation de l'éthanol, une comparaison a été effectuée avec une électrode en platine (Pt), car le platine est largement reconnu comme le catalyseur le plus électroactif pour l'oxydation de nombreux alcools légers, y compris l'éthanol, comme mentionné précédemment dans le premier chapitre. La figure III.6 présente les courbes de voltammétrie cyclique illustrant les réponses de ces deux types d'électrodes lors de l'oxydation de l'éthanol dans des conditions expérimentales identiques.

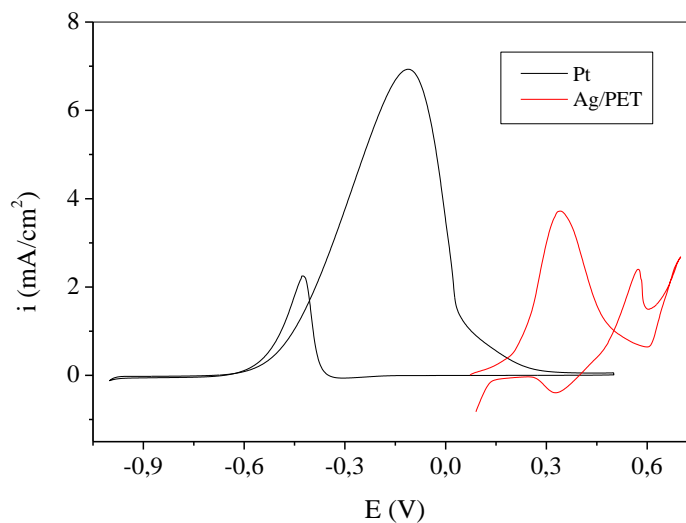


Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/PET et sur le platine (Pt) dans une solution de KOH 5 M + éthanol 3 M. Vitesse de balayage = 20 mV/s.

En comparant ces deux courbes, on peut constater que la cinétique d'oxydation de l'éthanol est très rapide sur les deux électrodes et que les potentiels d'oxydation ne présentent pas une différence significative ($\Delta E \approx 3,5$ V). Cependant, en ce qui concerne la

densité de courant des pics anodiques, il est évident que l'électrode en platine génère une densité de courant deux fois plus élevée pour l'oxydation de l'éthanol par rapport à l'électrode Ag/PET.

Un autre aspect à prendre en compte concerne la présence des produits intermédiaires. En comparant les voltammogrammes cycliques et en examinant les pics d'oxydation lors du balayage retour, on peut constater une concentration moindre de ces produits sur notre électrode par rapport à l'électrode en platine. En effet, l'électrode en platine est sujette à des problèmes de contamination par ces intermédiaires, ce qui peut entraîner l'occupation des sites actifs de l'électrode et limiter son activité catalytique lors d'une utilisation répétée [51]. Par conséquent, cet aspect peut être considéré comme un avantage de notre électrode par rapport à l'électrode en platine.

III.3.4. Effet de la durée de dépôt du film d'argent

L'effet de ce paramètre a été étudié dans le but d'optimiser les conditions d'élaboration de notre électrode pour améliorer son activité électrocatalytique. La figure III.7 présente les voltammogrammes cycliques de l'oxydation de l'éthanol sur deux électrodes Ag/PET préparées en déposant le film d'argent pendant 2 et 3 minutes.

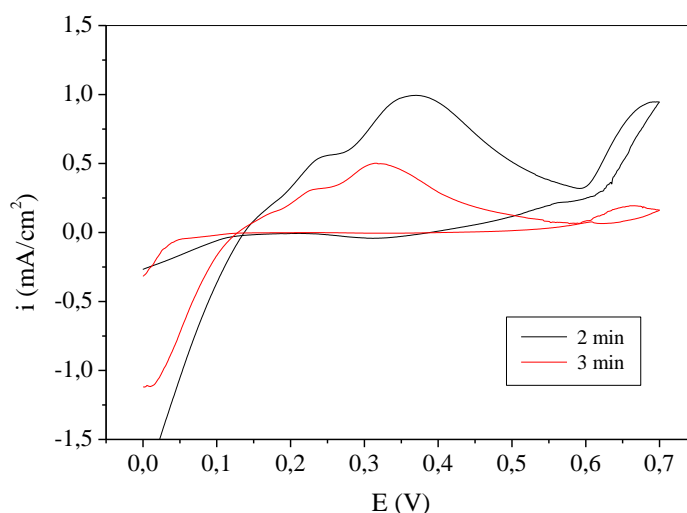


Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur deux électrodes Ag/PET préparées à deux durées de dépôt différentes (2 et 3 min). Milieu : KOH 5M + éthanol.

Vitesse de balayage = 20 mV/s.

Il est clair que l'activité de l'électrode, mesurée par la densité de courant du pic d'oxydation de l'éthanol, varie selon la durée de dépôt. Cette variation est principalement due aux changements microstructuraux du film d'argent en fonction de la durée de dépôt, comme le montrent les images MEB des deux films (figure III.8 a et b). En effet, pour des durées de dépôt relativement longues (> 3 minutes), le film d'argent devient de plus en plus dense et la taille des pores diminue en conséquence, ce qui réduit la surface active de l'électrode. Les meilleurs résultats de cette étude, en termes d'activité catalytique, sont obtenus avec une durée de dépôt de 2 minutes. Nous avons donc fixé ce paramètre à cette valeur pour la suite de notre travail.

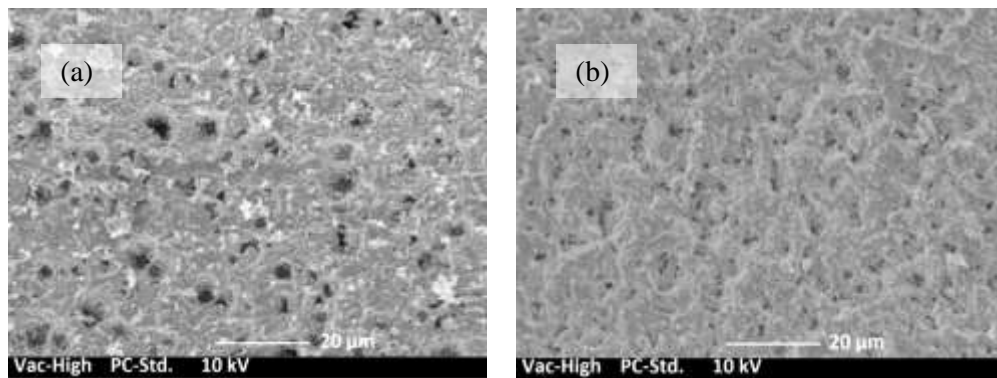


Figure III.8 : Images MEB des films d'argent élaborés respectivement à une durée de déposition de (a) 2 min et (b) 3 min.

III.4. Performance de la pile à éthanol direct (DEFC)

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'évaluation des performances de notre électrode en tant qu'anode pour une pile à combustible à éthanol direct (DEFC). Pour ces tests, nous avons utilisé une cellule à deux compartiments (anodique et cathodique) séparés par une membrane échangeuse de cations à base de Nafion, comme décrit dans le deuxième chapitre.

Notre électrode Ag/PET a été placée dans le compartiment anodique, alimenté par une solution alcaline contenant 3 M d'éthanol et 5 M de KOH. Tandis qu'une électrode en platine a été utilisée dans le compartiment cathodique, alimenté par une solution acide contenant 1 M d'acide sulfurique et 3 M de peroxyde d'hydrogène. Les solutions anodique et cathodique sont introduites dans la cellule à l'aide d'une pompe à un débit de 1 mL/min.

Les performances électriques de notre pile ont été évaluées à l'aide de la méthode de polarisation. La courbe de polarisation de la pile est présentée dans la figure III.9 (courbe noire). Cette courbe représente la variation de la différence de potentiel (ddp) entre les deux électrodes en fonction de la densité de courant (i) délivrée par la pile. La densité de puissance (courbe rouge) est obtenue en multipliant la différence de potentiel par la densité de courant ($P = i \times \text{ddp}$).

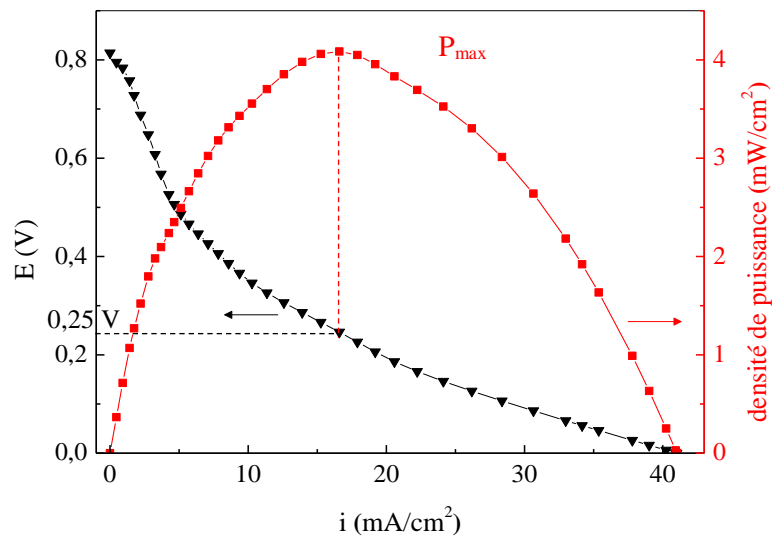


Figure III.9 : Courbe de polarisation et de puissance de la pile à éthanol direct (DEFC).
 À l'anode : Ag/PET, KOH 5 M + éthanol 3 M. À la cathode : Pt, H₂SO₄ 1 M + H₂O₂ 3 M.
 Température de la cellule = 20 °C.

La courbe de polarisation obtenue présente deux régions distinctes :

- La première région correspond au domaine des faibles densités de courant, où la tension est limitée par le phénomène de transfert de charge ;
- La seconde région se situe dans le reste du domaine des densités de courant, où la tension est limitée par le phénomène de chute ohmique, dû à la résistance du transfert ionique entre l'anode et la cathode.

À partir de la courbe de polarisation, le potentiel en circuit ouvert est 0,81 V. Ce potentiel, qui correspond à la différence entre les potentiels à courant nul de chaque

électrode, est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [52, 53]. La densité de courant maximale délivrée par la pile est de l'ordre de 40 mA/cm^2 .

La densité de puissance maximale pour cette pile est $4,07 \text{ mW/cm}^2$ à $0,25 \text{ V}$, correspondant au sommet de la courbe en cloche (figure III.9).

Les résultats de ce test montrent que notre pile est fonctionnelle à température ambiante ($T = 20 \text{ °C}$). De plus, aucune rétrogradation n'est observée durant le test, ce qui indique que l'électrode Ag/PET, en tant qu'anode, n'est pas sujette à un effet d'empoisonnement, contrairement à ce qui est observé dans les piles à combustible à éthanol direct à base de platine [54].

III.4.1. Effet de la température

L'impact de la température sur les performances de notre pile à éthanol direct a été examiné. Les courbes de polarisation et de densité de puissance obtenues à des températures de fonctionnement plus élevées ($40, 50$ et 60 °C) sont présentées dans la figure III.10.

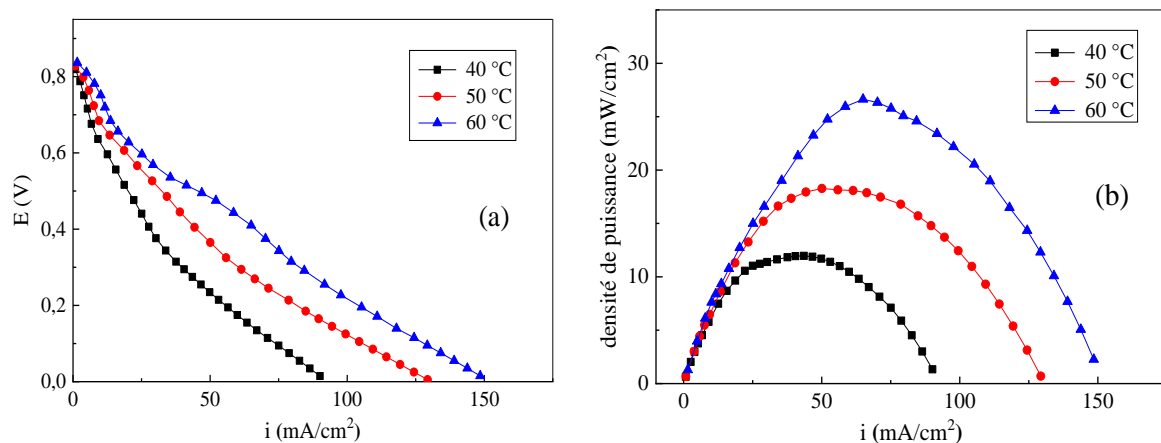


Figure III.10 : (a) Courbes de polarisation et (b) de puissance de la pile à éthanol direct (DEFC) à différentes températures. Températures testées : $40, 50$ et 60 °C .

Il est évident que les performances électriques de la pile s'améliorent avec l'augmentation de la température. Cette amélioration des performances est illustrée dans le tableau III.1.

En augmentant la température de 40 à 60 °C, la densité de courant augmente de 89,2 à 151,3 mA/cm², et la densité de puissance maximale est deux fois supérieure à 60 °C par rapport à 40 °C, atteignant un maximum de 26,8 mW/cm².

Tableau III.1 : Performances électriques de la pile DEFC pour différentes températures.

Température (°C)	Densité de puissance max. P _{max} (mW/cm ²)	ddp à P _{max} (V)	Densité de courant max (mA/cm ²)
40	12,7	0,3	89,2
50	18,4	0,39	130
60	26,8	0,42	151

L'amélioration des performances de la pile à des températures plus élevées est attribuée à une amélioration du transfert de masse des réactifs et à une cinétique plus rapide des réactions à l'anode et à la cathode [55].

III.4.2. Comparaison avec d'autres DEFC

Le tableau III.2 présente une comparaison des performances électriques de notre pile, exprimée en termes de densité de puissance maximale, avec certaines piles à combustibles à éthanol direct (DEFC) de la littérature, utilisant différents catalyseurs en tant que matériaux d'anode, tels que le platine (Pt), le ruthénium (Ru) et le palladium (Pd).

Tableau III.2 : Performances de certains matériaux d'anode utilisés dans des piles DEFC.

Combustible	Anode	Cathode	Température (°C)	Densité de puissance max. (mW/cm ²)	Référence
Ethanol + KOH	Pt-Ru/C	Pt/C	75	49,2	[56]
Ethanol + NaOH	Pd-Ni/EGO	Pt/C	50	16,6	[57]
Ethanol + KOH	PtCu/C	Pt	60	14,2	[58]
Ethanol + KOH	PdSn/C	Pd/C	70	17	[59]
Ethanol + KOH	Pd/C	Pd/C	70	12	[59]
Ethanol + KOH	Ag/PET	Pt	60	26,8	Notre étude

Il est clair que les performances de notre électrode Ag/PET en tant qu'anode sont très comparables à celles des autres catalyseurs. De plus, notre électrode est relativement moins chère et sa méthode de préparation est très facile.

III.5. Conclusion

Les résultats de notre étude, présentés et discutés dans ce dernier chapitre, ont montré une activité catalytique prometteuse de notre matériau d'électrode, Ag/PET, pour la réaction d'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin. Comparée à des catalyseurs à base de Pt et de Ru, l'électrode Ag/PET utilisée comme anode dans une pile DEFC a présenté des performances très satisfaisantes, tout en étant plus abordable et facile à préparer. Ces résultats suggèrent que l'électrode Ag/PET pourrait constituer une alternative prometteuse pour les piles à combustible à éthanol direct.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de développer un matériau d'électrode à base d'argent métallique en vue de son application dans une pile à combustible à éthanol direct (DEFC). Cette électrode a été préparée en utilisant le procédé de dépôt par bain chimique (CBD) pour former un film microstructuré d'argent métallique sur un support en plastique PET.

Les résultats et conclusions essentiels de cette étude sont les suivants :

- Notre étude a démontré le fort potentiel de l'utilisation de matériaux à base de film d'argent déposé sur un substrat en PET dans une pile DEFC. En outre, ces matériaux se distinguent par leur légèreté, leur faible coût et leur flexibilité.
- L'examen au microscope électronique à balayage a révélé une structure microporeuse avec une distribution élevée de pores, favorisant ainsi l'activité électrocatalytique de l'électrode.
- Les électrodes Ag/PET ainsi préparées ont montré une excellente activité et une stabilité notable pour l'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin.
- La durée de dépôt du film d'argent est un paramètre clé qui influence la microstructure et l'activité électrocatalytique de l'électrode. Les meilleurs résultats, en termes d'activité catalytique, sont obtenus avec une durée de dépôt optimale de 2 minutes.
- La pile DEFC basée sur ces matériaux a démontré des performances prometteuses, avec une tension de circuit ouvert élevée de 0,81 V et une densité de puissance maximale de 26,8 mW/cm² à 60 °C. Ces performances sont comparables à celles des piles utilisant des catalyseurs à base de Pt et de Ru.

Les résultats obtenus de cette étude ouvrent de nouvelles perspectives pour des piles à combustible à éthanol direct plus efficaces et durables. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser ces matériaux et explorer leur application dans d'autres domaines de l'énergie propre.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] U. Lucia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164-169, 2014.
- [2] Z. Majid, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [3] E. Berretti et al., *Current Opinion in Electrochemistry*, 29, 100756, 2021.
- [4] J.B. Xu, T.S. Zhao, Y.S. Li, W.W. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9693-9700, 2010.
- [5] K. Kakaei, M. Dorraji, *Electrochimica Acta*, 143, 207-215, 2014.
- [6] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney G, Colella, Fritz B, *Fuel Cell Fundamentals: Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [7] T. Marie-Lise, thèse de Doctorat, Université du Québec, 2011.
- [8] Accumulateurs d'énergie, *Techniques de l'ingénieur*, REF : 42243210, D 3 340-3.
- [9] D. Taqiyeddine, D. Adel, mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel, 2020.
- [10] B. Wahdame, thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort Montbéliard et de l'université de France-Comté, 2006.
- [11] M. L. Perry and t. F. Fuller, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, N 7, 2002.
- [12] P. Michel, *Les piles à combustible. Etat du développement et des recherches en cours*, éditions Technip, 2001.
- [13] El H. Aglzim, thèse de Doctorat, Université Henri Poincare-Nancy1, 2009.
- [14] Benyahia N, mémoire d'ingénieur d'état, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [15] *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, EG&G Technical Services, Inc, 2004.
- [16] I. Verhaert et al., *Appl. Thermal Eng.*, 40, 227-235, 2012.
- [17] P.E.V. de Miranda, L.A.C. Bustamante, M. Cerveira, J.C. Bustamante, *Fontes Alternativas de Energia no Brasil*, 2003.
- [18] O. Fayssal, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2021.
- [19] M. Pierre, *Générateurs électrochimiques : Piles, accumulateurs et piles à combustibles*, Dunod. 208 P., 2010.
- [20] A. Christian, *Electrochimie des concepts et application 4e édition*, Dunod, 2019.
- [21] B. Sundén, *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Elseiver. 2019.
- [22] T. Phatiphat, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.

- [23] C. Abdelaziz, mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [24] P. Sylvaine, Pile à combustible stationnaire : contexte règlementaire et normatif international et national risques potentiels, INERIS, 2017.
- [25] Projet P6 : Pile à combustible et production de H₂ à partir d'un panneau solaire, INSA ROUEN, Sujet 39, 2014.
- [26] G. Dounia, K. Rima, mémoire de Master, Université de Jijel, 2021.
- [27] M. M. Matthew, Fuel Cell Engines, John Wiley & Sons, Inc. 528 P., 2008.
- [28] B. Zina, mémoire de Magistère, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2010.
- [29] B. Hafsa, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2022.
- [30] M. Abdallah, thèse de Doctorat, Université Mostefa Ben Boulaïd Batna 2, 2020.
- [31] M. Jamil Abdul-Aziz, Projet de Physique P6 : pile à combustible et applications, Institut National des Sciences Appliqués Rouen Normandie (INSA ROUEN), STPI/P6/, 34, 2018.
- [32] K. Mohamed, Essai en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.), Centre Universitaire de Formation en Environnement Université de Sherbrooke, 2008.
- [33] Kamarudin MZF, Kamarudin SK, Masdar MS, Daud WRW, International Journal of Hydrogen Energy, 22, 9438-9453, 2013.
- [34] A. M. Sheikh, E. L. Silva, L. Moares, L. M. Antonini, Mohammed Y. Abellah, C. F. Malfatti, American Journal of Mining and Metallurgy, 2, 64-69, 2014
- [35] M. Roschger, W. Sigrid, M. Kurt, S. Matthias, H. Viktor Hacker, Energies, MDPI. 15, 7234, 2022.
- [36] Z. Zakaria et al. Applied Energy, Elsevier, 163, 334-342, 2016.
- [37] Y. Abdelhak, T. Belkacem, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, 2007.
- [38] M.A.F. Akhairi, S.K. Kamarudin, Int. J. Hydrogen Energy 41, 4214-4228, 2016.
- [39] Tayal, B. Rawat, S. Basu, Int. J. Hydrogen Energy 37, 4597-4605, 2012.
- [40] V.V. Pham, V.T. Ta, C. Sunglae, Int. J. Hydrogen Energy 42, 13192-13197, 2017.
- [41] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu, R.R. Adzic, Electrochim. Acta 55, 4331-4338, 2010.
- [42] Z. Rahem, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- [43] I. G. Joseph et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition, Springer, 2003.
- [44] I. Naima, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2011.

- [45] J. Praveenkumara, M.R. Sanjay, S. Suchart, Advanced industrial and engineering polymer research, 2023.
- [46] K. Abdelhamid, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [47] A. Boutheyna, mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [48] B. C. C. Yémima, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2011.
- [49] D. Charif, thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [50] Torrero J et al., International Journal of Hydrogen Energy. 31995-32002, 44, 2019.
- [51] C.M. Mohamed Lyamine, thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [52] M.H.M.T. Assumpção, J. Nandenha, G.S. Buzzo, J.C.M. Silva, E.V. Spinacé, A.O. Neto, R.F.B. De Souza, J. Power Sources 253, 392-396, 2014.
- [53] Y.J. Chen, Y.R. Chen, C.H. Chiang, K.L. Tung, T.K. Yeh, H.Y. Tuan, Nanoscale 11, 3336-3343, 2019.
- [54] L.Q. Hoa, M.C. Vestergaard, H. Yoshikawa, M. Saito, E. Tamiya, Electrochem. Commun. 13, 746-749 2011.
- [55] V. Alzate, K. Fatih, H. Wang, J. Power Sources 196, 10625-10631, 2011.
- [56] H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, B. Sun, J. Power Sources 182, 95-99, 2008.
- [57] J.L. Tan, A.M. De Jesus, S.L. Chua, J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, B.J.V. Tongol, H. Kim, Appl. Catal., A 531, 29-35, 2017.
- [58] J. Maya-Cornejo, R. Carrera-Cerritos, D. Sebastian, J. Ledesma-Garcia, L.G. Arriaga, A.S. Arico, V. Baglio, Int. J. Hydrogen Energy 42, 27919-27928, 2017.
- [59] A.N. Geraldes, D.F. da Silva, J.C.M. da Silva, O.A. de Sa, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M.C. dos Santos, J. Power Sources 275, 189-199, 2015.