



**HAL**  
open science

# Production d'hydrogène par électrolyse en continu de l'urée sur électrode de nickel modifiée

Silvia de Los Santos Meran

► **To cite this version:**

Silvia de Los Santos Meran. Production d'hydrogène par électrolyse en continu de l'urée sur électrode de nickel modifiée. Génie des procédés. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMIR07 . tel-04213582

**HAL Id: tel-04213582**

**<https://theses.hal.science/tel-04213582v1>**

Submitted on 21 Sep 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de « l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie »

### Production d'hydrogène par électrolyse en continu de l'urée sur électrode de nickel modifiée

Présentée et soutenue par  
**Silvia DE LOS SANTOS MERAN**

Thèse soutenue publiquement le 04 Mai 2021  
devant le jury composé de

M. Christophe GOURDON	Professeur émérite, INP Toulouse	Rapporteur
M. Christophe COUTANCEAU	Professeur des Universités, Université de Poitiers	Rapporteur
Mme. Yolande PERES	Maître de conférences, INP Toulouse	Examinatrice
M. Patrick COGNET	Professeur des Universités, INP Toulouse	Examineur
Mme. Micheline DRAYE	Professeur des Universités, Université de Savoie Chambéry	Présidente du jury
M. Alain LEDOUX	Maître de conférences, INSA Rouen Normandie	Co-directeur de thèse
M. Lionel ESTEL	Professeur des Universités, INSA Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Lionel ESTEL, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC)  
EA 4704 BP 08 – Avenue de l'université – 76800 Saint-Etienne du Rouvray



**LSPC**  
Laboratoire  
de Sécurité  
des Procédés  
chimiques

---

---

*Ceux qui abandonnent ne sauront jamais à quel point ils étaient  
proches de réussir... »*

*Thomas A. Edison*

---

## Résumé

L'hydrogène représente un des vecteurs énergétiques clé pour l'avenir, en remplacement des combustibles fossiles. La transition vers des énergies renouvelables pour la production prioritairement d'hydrogène, grâce à la technologie de l'électrolyse, gagne plus de place chaque jour. Cette étude est centrée sur la mise en place d'un procédé de valorisation par conversion électrochimique de l'urée en hydrogène gazeux. La production d'hydrogène par l'électrolyse d'une solution aqueuse alcaline d'urée est étudiée dans un système qui fonctionne en continu, à température et pression ambiantes et qui utilise des électrodes volumiques modifiées.

Deux aspects ont été développés lors de ces travaux de thèse. D'une part, l'élaboration des nanostructures électrocatalytiques déposées sur la surface poreuse d'une mousse de nickel, par voie hydrothermale afin de catalyser la réaction électrochimique d'oxydation de l'urée. Le deuxième point se concentre sur la production de l'hydrogène par l'électrolyse de l'urée dans un système en continu, à l'aide d'un réacteur électrochimique et des électrodes volumiques bifonctionnelles préparées précédemment.

En conclusion de ces travaux, les nanoparticules d'oxyde de nickel et de rhodium améliorent notablement les propriétés électrocatalytiques du nickel pour l'électrooxydation de l'urée.

Des essais de longue durée ont montré que le catalyseur supporté sur la mousse de nickel présente une bonne stabilité.

### MOTS CLÉS :

Hydrogène

Électrolyse de l'urée

Électrocatalyseur

Nanoparticules

Cellule d'électrolyse

Urée

Mousse de nickel

Catalyseur bimétallique

---

## Abstract

Hydrogen represents one of the key energy carriers for the future, replacing fossil fuels. The transition to renewable energies for the hydrogen production of as a priority, thanks to electrolysis technology, is becoming more important every day. This study focuses on the implementation of a process of valorization by electrochemical conversion of urea into hydrogen gas. The production of hydrogen by electrolysis of an aqueous alkaline solution of urea is studied in a system that operates continuously at ambient temperature and pressure and uses modified three-dimensional electrodes.

Two aspects have been developed during this thesis work. On one hand, the elaboration of electrocatalytic nanostructures deposited on the porous surface of a nickel foam, by hydrothermal treatment, to catalyze the electrochemical oxidation of urea reaction. The second point focuses on hydrogen production by urea electrolysis in a continuous system, using an electrochemical reactor and the previously prepared bifunctional three-dimensional electrodes.

In conclusion of this study, nickel oxide and rhodium nanoparticles significantly improve the electrocatalytic properties of nickel for the electrooxidation of urea.

Long-term tests showed that the catalyst supported on the nickel foam exhibits good stability.

### KEYWORDS:

Hydrogen	Urea electrolysis
Electrocatalyst	Nanoparticles
Electrolysis cell	Urea
Nickel foam	Bimetallic catalyst

---

## Remerciements

Cette thèse a été effectuée à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen au sein du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC). Elle s'inscrit dans le cadre du programme Interreg-Europe du Nord-Ouest, intitulé GENCOMM (GENERating energy secure COMMunities). Mes remerciements sont dirigés tout d'abord, au LSPC pour m'avoir accueilli ainsi qu'au programme Interreg pour le financement du projet.

Je remercie le Ministère d'Enseignement Supérieur, Science et Technologie (MESCYT) de la République Dominicaine, qui a financé cette thèse dans le cadre du Programme Caliope I.

Je me permets de remercier au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse, de m'avoir accueilli pendant 6 mois de ma thèse. C'était une très belle expérience, que je ne vais jamais l'oublier. J'ai fait des gros pas pour ma thèse pendant ce temps à Toulouse.

Je tiens à remercier profondément mon directeur de thèse, M. Lionel Estel, Professeur à l'INSA de Rouen, pour m'avoir accepté dans ce projet. Son expérience professionnelle, son soutien académique et moral, ont permis de mener cette thèse plus facilement. Les réunions ont été toujours très agréables avec le sens de l'humour, les blagues et les échanges français-espagnol. Une très belle personne avec une énergie et un positivisme caractéristique. Merci pour être à mon côté pour les moments durs.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, M. Alain Ledoux, Maître de conférences à l'INSA de Rouen, de m'avoir accepté dans le projet. Merci énorme pour les échanges du sujet, le soutien de chaque jour, les conseils et tout le temps consacré. Merci pour la disponibilité tout au long de ma thèse et toutes les remarques.

Je ne peux que remercier la grande participation de M. Patrick Cognet, Professeur à l'INP Toulouse, qui a été toujours disponible pour répondre à des questions précises sur l'électrochimie. Un grand merci pour le professionnalisme, le partage de ses compétences, la gentillesse, l'hospitalité et la patience. Je le remercie pour l'accueil chaleureux et pour l'attention qu'il m'a portée pendant mon séjour à Toulouse. Merci des repas en famille avec des bons plats faits maison. Merci beaucoup Patrick.

Je remercie aussi, Mme. Yolande Peres qui s'est montrée disponible que ce soit pour les réunions de groupe, la rédaction du présent manuscrit, le déroulement des expériences. Merci pour l'hospitalité et la gentillesse qui ont été toujours présentes.

Je voudrais adresser mes remerciements à Messieurs Christophe Gourdon, professeur émérite à l'INP-ENSIACET de Toulouse et Christophe Coutanceau, Professeur à l'Université de Poitiers, pour avoir

---

accepté de rapporter mes travaux de thèse. J'exprime aussi toute ma gratitude à Mme. Micheline Draye pour avoir accepté faire partie de mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser dans de meilleures conditions sans l'appui du personnel technique du LSPC. Je veux donc témoigner ma profonde reconnaissance à Bruno, Sylvie, Maria, Rafael, Thierry, Christine, Fabian et d'autres. Je veux aussi dire merci au personnel technique de LGC à Toulouse, qui m'ont beaucoup aidé pendant mon séjour au laboratoire.

Je tiens également à remercier tous mes amis qui ont été toujours là. Merci au groupe Caliope I (nous sommes sans aucune doute une belle famille). Merci spécial à Wilson (Rubito), une personne magnifique, merci pour tous les sourires et les larmes, de m'écouter et me donner de bons conseils. César, merci pour tous les bons moments partagés, toutes les histoires et les repas ensemble. Merci Maxwell pour le soutien aux pires moments de la thèse. Je remercie spécialement à Lili, qui a été toujours un support moral, merci pour tous les bons moments partagés, les sourires, les larmes, les conseils. Merci aux doctorantes avec qui j'ai partagé pendant ces années de thèse. Merci à mes amis qui ont été toujours à mon côté, malgré les kilomètres et kilomètres de distance : Cristina, Raisa, Rudelania, Dalvin.

Finalement, je remercie profondément ma famille pour le soutien tout au long de ma formation professionnelle. Cette dernière année de thèse a été un mélange énorme d'émotions. D'abord, je dis merci à ma source principale d'inspiration, mon père Bienvenido De los Santos, qui m'a toujours motivé à ne jamais abandonner sans avoir accompli mes objectifs, quelles que soient les circonstances et les vicissitudes qui peuvent arriver. Merci à ma mère, toujours avec un beau sourire et positivisme malgré tout (merci maman). Merci à mes deux frères Marcelo et Carlos, pour le soutien moral qui a été essentiel pendant ces 3 ans. Merci à toute ma famille, qui a pu être là toujours. Je voudrais aussi remercier les autres membres de ma famille, Margie, Patricia, Ricardo, Ediliana, mes oncles, mes tantes. Je vous aime profondément.

Je dédie cette thèse spécialement à mon frère Marcelo De los Santos. Je t'aime.



---

## Communications

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC, EA 4704) de l'Institut National de Sciences Appliquées (INSA) de Rouen et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Institut National Polytechnique (INP) de Toulouse. Ce travail a donné lieu aux communications suivantes :

### Communications orales

Production d'hydrogène par électrolyse de l'urée dans un réacteur continu, S. De los Santos, L. Estel, A. Ledoux, P. Cognet, Y. Peres, XVIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), La Cité des Congrès de Nantes, Octobre 2019

### Communications par poster

Electrochemical hydrogen production from urea; S. De los Santos, A. Ledoux, Y. Peres, P. Cognet, L. Estel, 6<sup>th</sup> International Congress on Green Process Engineering (GPE 2018), Toulouse Juin 2018.  
Elu meilleur poster du congrès GPE 2018 à Toulouse.

### Communications écrites (en cours de rédaction)

1. Temperature effect on hydrothermal synthesis of nickel nanosheets as an electrocatalyst for urea electrooxidation.
2. Nickel rhodium nanoparticles supported on nickel foam for the hydrogen production from urea electrolysis in a continuous reactor.

---

# Table des matières

<b>Résumé</b> .....	<b>4</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>5</b>
Remerciements .....	6
Communications.....	8
Table des matières .....	9
Nomenclature .....	14
Liste des figures .....	16
Liste des tableaux .....	23
<b>Introduction générale</b> .....	<b>26</b>
<b>Chapitre 1. Étude bibliographique</b> .....	<b>29</b>
1.1. Hydrogène : vecteur énergétique du futur .....	29
1.2. Utilisation de l'hydrogène .....	31
1.3. Techniques de production d'hydrogène .....	33
1.4. Production d'hydrogène par électrolyse .....	35
1.4.1. Physique de l'électrolyse .....	35
1.4.2. Production d'hydrogène par électrolyse : sources d'énergie.....	37
1.5. Objectifs de la thèse .....	39
<b>Chapitre 2. Étude du système modèle : l'oxydation électrochimique de l'urée</b> .....	<b>42</b>
2.1. Introduction.....	42
2.2. Propriétés de l'urée.....	42
2.2.1. Réaction d'électro-oxydation de l'urée .....	44
2.2.2. Voltage minimal de l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin .....	45
2.3. Mécanisme réactionnel .....	45
2.3.1. Adsorption sur la surface de l'électrode.....	46
2.4. Paramètres opératoires de la réaction .....	48
2.4.1. Voltage de cellule ou opératoire, $E_{cell}$ .....	51
2.5. L'électrode à base de mousse de Nickel.....	52
2.5.1. Production industrielle de la mousse de nickel.....	52
2.5.2. Généralités sur la mousse de Ni.....	53
2.6. Catalyseurs pour l'électrolyse de l'urée .....	54

2.6.1.	Catalyseurs nanostructurés .....	54
2.6.2.	Catalyseurs bimétalliques .....	57
2.6.3.	Catalyseurs nanostructurés bimétalliques.....	59
2.6.4.	Conclusions préliminaires .....	64
2.7.	Conclusion .....	64
<b>Chapitre 3. Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation.....</b>		<b>67</b>
3.1.	Introduction.....	67
<b><i>Parte A- Synthèse et caractérisation des électro-catalyseurs.....</i></b>		<b>67</b>
3.2.	Méthode de synthèse de nanoparticules .....	67
3.2.1.	Synthèse de nanoparticules par traitement hydrothermal.....	67
3.2.2.	Présentation du réacteur hydrothermal.....	68
3.2.3.	Étude de la température de réaction dans la synthèse hydrothermale.....	69
3.2.4.	Protocole de synthèse des électrocatalyseurs de matériaux à base de Nickel ....	70
3.2.5.	Préparation de la surface réactionnelle.....	70
3.2.6.	Protocole de préparation des solutions de précurseurs catalytiques .....	70
3.2.7.	Protocole opératoire de la synthèse des nanostructures .....	71
3.3.	Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules .....	72
3.3.1.	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
3.3.2.	La microanalyse X (EDS).....	72
3.3.3.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	73
3.3.4.	Mesure des surfaces spécifiques par analyse BET.....	73
3.4.	Caractérisations électrochimiques des nanoparticules .....	74
3.4.1.	Réacteur électrochimique de taille analytique à trois électrodes .....	74
3.4.2.	Préparation et activation de la surface modifiée/réactionnelle .....	76
3.4.3.	Voltampérométrie cyclique.....	76
3.4.4.	Chronoampérométrie – mesures potentiostatiques .....	77
<b><i>Partie B – Banc d'électrolyse : synthèse d'hydrogène en continu.....</i></b>		<b>79</b>
3.5.	Présentation de l'installation du banc d'électrolyse .....	80
3.5.1.	Présentation globale de l'installation .....	80
3.5.2.	Description de la station de production d'hydrogène en continu.....	81
3.5.3.	Réacteur électrochimique en continu .....	84
3.5.4.	Équipements connexes .....	86
3.6.	Préparation des électrodes et membrane .....	86

3.6.1.	Activation de la surface réactionnelle des électrodes.....	86
3.6.2.	Prétraitement de la membrane séparatrice.....	87
3.7.	Conditions des expériences.....	87
3.7.1.	Système en régime permanent .....	87
3.7.2.	Système en régime transitoire.....	88
3.8.	Techniques d'analyse chimique .....	89
3.8.1.	Analyse de la composition des gaz produits par CPG.....	89
3.8.2.	Dosage du CO <sub>2</sub> absorbé dans la solution anodique.....	90
3.8.3.	Dosage de l'urée par une électrode d'ion sélective (EIS) .....	91
3.9.	Performances du procédé.....	94
3.9.1.	Critères de performances du procédé .....	94
3.9.2.	Bilan de matière dans un réacteur type piston .....	95
3.10.	Conclusion.....	98
<b>Chapitre 4. Synthèses, caractérisations et évaluations électrocatalytiques de matériaux à base de Nickel.....</b>		<b>99</b>
4.1.	Introduction.....	99
4.2.	Etude de l'oxydation de l'urée sur une électrode massive de Nickel.....	99
4.2.1.	Comportement électrochimique de l'électrode massive de Nickel.....	99
4.2.2.	Effet de la concentration d'urée .....	101
4.2.3.	Effet de la concentration de KOH.....	103
4.2.4.	Influence de la vitesse de balayage du potentiel .....	105
4.2.5.	Conclusion .....	106
4.3.	Étude des paramètres de la synthèse hydrothermale .....	107
4.3.1.	Caractérisation physicochimique de la mousse de nickel .....	107
4.3.2.	Étude de la température de réaction dans la synthèse hydrothermale.....	108
4.3.3.	Détermination de la température de calcination par l'ATG .....	116
4.3.4.	Morphologie des nanofeuilles d'oxyde de nickel NiO avant et après calcination.....	118
4.3.5.	Conclusions sur les paramètres de la synthèse hydrothermale .....	120
4.4.	Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO.....	122
4.4.1.	Caractérisation physico-chimique des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) déposées sur la surface de la mousse de nickel.....	123
4.4.2.	Caractérisation électroanalytique des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) déposées sur la surface d'un filament de nickel.....	126

4.4.3.	Conclusions sur les nanoparticules NiO.....	129
4.5.	Caractérisation des nanoparticules bimétalliques de nickel rhodium NiO-Rh .....	131
4.5.1.	Caractérisation physico-chimique des nanoparticules à base de nickel et de rhodium (NiO-Rh) déposées sur la surface de la mousse de nickel.....	132
4.5.2.	Caractérisation électroanalytique des nanoparticules de nickel rhodium (NiO-Rh) déposées sur la surface d'un filament de nickel.....	136
4.5.3.	Conclusion sur les nanoparticules NiO-Rh.....	139
4.6.	Caractérisation des nanoparticules de nickel cobalt NCO.....	142
4.6.1.	Caractérisation physico-chimique des nanoparticules à base de nickel et cobalt (NCO) déposées sur la surface de la mousse de nickel .....	142
4.6.2.	Caractérisation électroanalytique des nanoparticules de nickel cobalt (NCO) déposées sur la surface d'un filament de nickel.....	146
4.6.3.	Conclusions sur les nanoparticules NCO .....	149
4.7.	Conclusion .....	150
<b>Chapitre 5. Résultats : système en continu pour la production d'hydrogène.....</b>		<b>153</b>
5.1.	Introduction.....	153
5.2.	Caractérisation électrochimique de la mousse de nickel .....	153
5.3.	Électrolyse de l'urée sur la mousse de nickel non-modifiée .....	155
5.4.	Résultats expérimentaux : régime permanent.....	158
5.4.1.	Étude du débit volumique de l'électrolyte.....	158
5.4.2.	Étude du potentiel appliqué .....	163
5.5.	Résultats expérimentaux : régime transitoire.....	165
5.5.1.	Étude du débit volumique de l'électrolyte.....	165
5.5.2.	L'effet du rhodium sur l'électrolyse de l'urée .....	168
5.5.3.	Étude des électrolyses mettant en jeu des solutions différentes dans chaque compartiment de cellule.....	169
5.6.	Conclusions.....	172
<b>Conclusion générale et Perspectives .....</b>		<b>174</b>
Conclusion.....		174
Perspectives .....		177
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>178</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>188</b>
Annexes A1. Tableaux thermodynamiques et des catalyseurs de l'électrolyse de l'urée... 188		
Annexes A2. Analyse ATG de l'électrode à base de nickel NiO-1.....		193

---

Annexes A3. Spectres DRX des nanoparticules mono et bimétalliques.....	195
Annexes A4. Courbes de calibration pour le dosage de l'urée par EIS.....	200
Annexe A5. Configuration de flux-croisé dans la cellule d'électrolyse. ....	207

---

## Nomenclature

$A_{SEA}$	Surface électrochimiquement active	$m^2.g^{-1}$
$A_{BET}$	Surface spécifique, mesurée par la méthode BET	$m^2.g^{-1}$
$A_e$	Surface géométrique apparente de l'électrode	$cm^2$
$a_e$	Surface spécifique de l'électrode	$m^2.m^{-3}$
$I$	Densité de courant spécifique	$mA.cm^{-2}.mg^{-1}$
$I_a$	Densité de courant anodique	$mA.cm^{-2}$
$I_{p,a}$	Pic de densité de courant anodique	$mA.cm^{-2}$
$I_{p, supp}$	Pic de densité de courant anodique du support	$mA.cm^{-2}$
$i_a$	Courant anodique	$mA$
$C_j$	Concentration molaire	$mole.m^{-3}$
$F$	Constante de Faraday	$96485 C.mol^{-1}$
$\Delta G_r$	Énergie libre de Gibbs	$J.mol^{-1}$
$\Delta G_0$	Énergie libre de Gibbs standard de formation	$J.mol^{-1}$
$\Delta H_r$	Enthalpie	$J.mol^{-1}$
$\Delta H_0$	Enthalpie standard de formation	$J.mol^{-1}$
$E_{th}$	Potentiel thermoneutre	$V$
$E_{a/c}^0$	Potentiel réversible à l'anode/cathode	$V$
$E_0^0$	Potentiel minimal standard d'électrolyse	$V$
$E_{app}$	Potentiel appliqué à l'électrolyse	$V$
$E_{initial}$	Tension initiale de la réaction	$V$
$R$	Constante de gaz parfaits	$8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
$T$	Température	$K$
$t$	Temps	heures
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce $i$	$mol$
$M_i$	Masse molaire de l'espèce $i$	$g.mol^{-1}$
$W$	Consommation énergétique	$Wh.g^{-1}$
$v_i$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$	-
$\ell_e$	Longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement	$m$
$n$	Nombre d'électrons échangés dans la réaction	-

---

## Molécules

CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Urée
H <sub>2</sub> O	Eau
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
N <sub>2</sub>	Azote
H <sub>2</sub>	Hydrogène
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
KOH	Hydroxyde de potassium
NaOH	Hydroxyde de sodium

## Abréviations

OER	Réaction de dégagement d'oxygène (en anglais Oxygen Evolution Reaction)
EOU	Réaction d'électro-oxydation de l'urée
ESH	Électrode standard à hydrogène
ECS	Électrode au calomel saturée
CSTP	Conditions standard de température et de pression, soit 25 °C (293,15 K) et la pression normale à 1 atm (1,013 bar = 101 325 Pa),
CNTP	Conditions normales de température et de pression, soit 0 °C (273,15 K) et la pression normale à 1 atm (1,013 bar = 101 325 Pa),
ET	Électrode de travail
EA	Électrode auxiliaire
ER	Électrode de référence
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
VC	Voltampérométrie Cyclique
VL	Voltampérométrie Linéaire
CA	Chronoampérométrie
MFC	Cellule électrochimique type microflux, (en anglais Micro Flow Cell)
ppi	Pores par pouce linéaire



---

## Liste des figures

Figure i. Substitution des sources d'énergies primaires (Hefner III, 2007).....	26
Figure 1-1. Progression du teneur en hydrogène des carburants. Source: Adapté de Réf. (Gupta, 2009). .....	29
Figure 1-2. Contenu énergétique de divers combustibles en masse.....	30
Figure 1-3. Demande mondiale annuelle d'hydrogène (pur et mélangé avec d'autres gaz) par application, 1975-2018 (IEA, 2019). .....	32
Figure 1-4. Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène (Ewan & Allen, 2005). .....	34
Figure 2-1. Ensemble des variables qui affectent la vitesse de réaction d'une électrode (Adapté avec la permission de (Bard & Faulkner, 2001). .....	48
Figure 2-2. Activité catalytique de l'électrode de mousse de nickel dans 1 M NaOH et 1 M KOH ; $v$ :20 $mV.s^{-1}$ ; $A_e = 10 cm^2$ .....	49
Figure 2-3. Représentation de l'activité électro-catalytique des nanoparticules à base de nickel déposées sur différents types de supports métalliques.....	50
Figure 2-4. Photographies de la mousse de nickel à pores ouverts vue au microscope électronique (MEB). .....	52
Figure 2-5. Images MEB de nanotubes d'hydroxyde de nickel cultivés sur de la mousse de Ni. Images reproduites avec la permission de Ji et al., 2013. ....	55
Figure 2-6. Variations de la densité du courant spécifique (en unités de $mA.cm^{-2}.mg^{-1}$ ) associées à la morphologie de surface de la couche de catalyseur $Ni(OH)_2$ . Images reproduites avec la permission de (Wu, Ji, et al., 2014; Wu, Lin, et al., 2014). .....	56
Figure 2-7. Diagramme des propriétés des catalyseurs supportés sur $\alpha-Al_2O_3$ pour le reformage à sec du méthane (Hou & Yashima, 2003). .....	57
Figure 2-8. Tracé du pic de densité de courant ( $I_{pa}$ ) et le potentiel de début ( $E_{initial}$ ) en fonction du contenu du Co pour l'électrooxydation de l'urée (Yan et al., 2012a). .....	58
Figure 2-9. Comparaison de l'activité catalytique de diverses électrodes bimétalliques nanostructurées. Les densités de courants spécifiques sont présentées dans une solution 1 M KOH + 0,33 M d'urée au potentiel de 500 mV. Images reproduites avec la permission de L. Wang et al., 2014; Liang et al., 2015; Wu et al., 2017; N. Barakat et al., 2016, respectivement. ....	60
Figure 2-10. Variations de la densité du courant (en unités de $mA.cm^{-2}$ ) associées à la morphologie de surface de la couche de catalyseur $NiCo_2O_4$ à 400 mV vs Hg/HgO. Images reproduites avec la permission de Yan et al., 2015; Schranck et al., 2018; respectivement. ....	62

Figure 2-11. (a) Images de la MEB et (b) courbe de densité de courant et potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée en fonction de la composition de Co des nanofilaments de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Image prise avec la permission de Yang et al., 2017. ....	62
Figure 2-12. (a) Évolution de pic de la densité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) et (b) du potentiel initial ( $E_{initial}$ ) mesurée en fonction de la fraction de rhodium, dans KOH 1 mol.L <sup>-1</sup> avec de l'urée à 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , à 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	63
Figure 2-13. Morphologies par MEB de la mousse de Ni/Ni (a) et de mousse de Ni-Rh/Ni (b). Images prises avec la permission de Qian et al., 2020.....	64
Figure 3-1. Représentation intérieure du réacteur hydrothermal utilisé.....	69
Figure 3-2. Protocole opératoire de la synthèse hydrothermale des nanostructures en trois étapes : la mise en place du système hydrothermal, la réaction hydrothermale et la calcination. ....	71
Figure 3-3. Représentation schématique du montage électrochimique : Potentiostat-Galvanostat piloté par logiciel VoltaLab et cellule électrochimique de réaction sous un agitateur et une barre magnétique. ....	75
Figure 3-4. (a) Variation du potentiel entre les bornes $E_1$ et $E_2$ en fonction du temps à 20 mV.s <sup>-1</sup> et (b) densité de courant en fonction du potentiel appliqué dans 5 mol.L <sup>-1</sup> KOH et 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée. ....	77
Figure 3-5. (a) Application d'un potentiel constant et (b) mesure du courant en fonction du temps dans 5 mol.L <sup>-1</sup> KOH et 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée à 500 mV vs. ECS. ....	78
Figure 3-6. Principales configurations de réacteurs à électrode volumique. Image prise avec la permission de (Arenas et al., 2020). ....	79
Figure 3-7. Schéma de l'installation. Mode de fonctionnement en régime transitoire (recirculation de l'électrolyte). ....	81
Figure 3-8. Dispositif expérimental de production d'hydrogène en continu à travers la cellule électrolytique à flux parallèle divisé, en montrant les circuits hydrauliques des compartiments anodique et cathodique, les circuits de récupération des gaz et ainsi l'instrumentation électrique. Régime transitoire dans les deux compartiments. ....	82
Figure 3-9. Dispositif expérimental de production d'hydrogène en continu à travers la cellule électrolytique à flux parallèle divisé. Régime permanent dans le compartiment anodique. Régime transitoire dans le compartiment cathodique. ....	83
Figure 3-10. La conception du flux d'électrolyte de la cellule MFC (vue latérale) de 10 cm <sup>2</sup> .....	84
Figure 3-11. Cellule d'électrolyse de 10 cm <sup>2</sup> (MFC) (a) connexions électriques de la cellule MFC et (b) vue interne de la cellule d'électrolyse avec le promoteur de turbulence en PTFE. ....	85
Figure 3-12. Relation entre la concentration d'urée et d'ammoniac en solution. Température : 25 °C.91	91
Figure 3-13. Montage de décomposition de l'urée en ammoniac par thermolyse de l'urée. ....	92
Figure 3-14. Installation pour la mesure de la concentration d'urée.....	94
Figure 3-15. Bilan de matière au sein de la cellule d'électrolyse MFC. ....	96

Figure 3-16. Réacteur électrochimie (MFC) associé au réservoir de mélange de la solution d'électrolyse. .....	97tra
Figure 4-1. Voltampérogramme cyclique de l'électrode de nickel obtenu dans 1 M KOH en l'absence, et en présence d'urée, à 0,33 M et à une vitesse de balayage de 10 mV.s <sup>-1</sup> . Les lignes continues correspondent au balayage aller, les lignes en pointillées sont pour le retour. ....	100
Figure 4-2. Mécanisme de régénération du catalyseur EC (Électrochimique - Chimique) : oxydation indirecte de l'urée sur le catalyseur NiOOH (Vedharathinam & Botte, 2012, 2013). ....	101
Figure 4-3. Influence de la concentration d'urée sur l'électro-oxydation de l'urée à l'électrode de nickel dans 1 M KOH à une vitesse de balayage de 10 mV.s <sup>-1</sup> . Les lignes continues représentent le balayage aller. Les lignes en pointillés représentent le balayage retour. ....	102
Figure 4-4. Tracé de la densité de courant de pic anodique (courbe noire) et le potentiel de pic anodique (courbe bleue) en fonction la concentration d'urée au sein de la solution. ....	102
Figure 4-5. Influence de la concentration en KOH sur l'électro-oxydation de l'urée à l'électrode de nickel à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée, à une vitesse de balayage de 10 mV.s <sup>-1</sup> . Les lignes continues représentent le balayage aller et les lignes en pointillés le balayage retour.....	103
Figure 4-6. Tracé du courant de pic (courbe bleue) et du potentiel de pic anodique (courbe noire) anodique en fonction du pH de la solution. ....	104
Figure 4-7. Tracé du potentiel de début de l'EOU en fonction de la concentration de KOH.....	104
Figure 4-8. Effet de la vitesse de balayage d'une solution de 1 M KOH en présence 0,33 M d'urée d'une électrode de nickel. ....	105
Figure 4-9. (a) Tracé d'I <sub>pa</sub> pour l'électro-oxydation de l'urée en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage du potentiel et (b) Variation du potentiel de pic anodique (E <sub>pa</sub> ) avec le logarithme de la vitesse de balayage du potentiel pour l'électro-oxydation de l'urée. ....	106
Figure 4-10. Micrographies par MEB de la surface de la mousse de nickel à cellules ouvertes en 3 D. .....	107
Figure 4-11. Spectre EDS de la mousse de nickel non-modifiée.....	107
Figure 4-12. Images par MEB de la mousse de nickel après le traitement à l'acide (HCl).....	108
Figure 4-13. Images MEB des oxydes de nickel (NiO-95) obtenues à 95 °C et 8 heures de réaction. ....	109
Figure 4-14. Spectres EDS des oxydes de nickel (NiO-95) obtenus à 95 °C.....	109
Figure 4-15. Isothermes d'adsorption/désorption des oxydes de nickel (NiO-95) obtenus à 95 °C....	110
Figure 4-16. Images MEB des oxydes de nickel (NiO-120) obtenues à 120 °C et 8 heures de réaction. .....	110
Figure 4-17. Spectres EDS des oxydes de nickel (NiO-120) obtenus à 120 °C.....	111
Figure 4-18. Isothermes d'adsorption/désorption des oxydes de nickel (NiO-120) obtenus à 120 °C. .....	111

Figure 4-19. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules NiO, dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et $v : 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement.....	112
Figure 4-20. Voltampérogrammes d'activation des électrodes NiO-120, dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et une vitesse de balayage de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	114
Figure 4-21. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules NiO-95 et NiO-120, dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> en présence d'urée à $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ; $v : 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement.....	115
Figure 4-22. Chronoampérométrie des nanoparticules NiO, dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> en présence d'urée à $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les lignes en pointillés correspondent à la solution en absence d'urée.....	116
Figure 4-23. Courbes ATG (noires) et ATD (rouges) des nanoparticules (a) NiO-95 et (b) NiO-120.....	117
Figure 4-24. Images MEB des nanoparticules NiO-120 (a-b) avant et (c-d) après la calcination.....	118
Figure 4-25. Spectres EDS des nanoparticules NiO-120 (a) avant et (b) après la calcination.....	119
Figure 4-26. Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des nanoparticules NiO-120 avant et après la calcination.....	120
Figure 4-27. Photographies numériques de la mousse de Ni (a) avant et (b) après le traitement hydrothermal et (c) après la calcination.....	122
Figure 4-28. Solution précurseur à base de nickel avant et après le traitement hydrothermal.....	122
Figure 4-29. Images de MEB des nanostructures d'oxyde de nickel NiO-0,25 sur la mousse de nickel.....	123
Figure 4-30. Analyse EDS des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-0,25.....	123
Figure 4-31. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-0,25. Image insérée : distribution de la taille des pores.....	124
Figure 4-32. Images MEB des nanoparticules de NiO-1 déposées sur la mousse de nickel.....	124
Figure 4-33. Analyse EDS des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-1.....	125
Figure 4-34. Courbes d'adsorption/désorption d'azote. Image insérée : distribution de la taille des pores de NiO-1.....	125
Figure 4-35. Évolution des voltampérogrammes cycliques au cours de l'activation de l'électrode en présence de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-1 dans une solution désaérée de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le 20 <sup>ème</sup> et dernier cycle est tracé en noir.....	126
Figure 4-36. Voltampérogrammes cycliques (tracé suite à l'activation catalytique) des nanoparticules à base de nickel NiO-0,25 dans KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> .....	127

Figure 4-37. Voltampérogrammes cycliques des électrodes à base de nickel (courbe noire), et en présence de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-0,25 (courbe rouge) et NiO-1 (courbe bleue), dans KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et urée à 0,33 M. ....	128
Figure 4-38. Étude de la stabilité des électrodes à base de nickel (courbe noire) et en présence des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-0,25 et NiO-1). Image insérée : tracé de l'électrooxydation des électrodes en absence d'urée (KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> ). Potentiel imposé : 500 mV vs ECS ; V <sub>sol</sub> = 20 mL ; KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> ; sous agitation ; A <sub>e</sub> = 0,16 cm <sup>2</sup> .....	129
Figure 4-39. Solution précurseur de nickel-rhodium avant (à gauche) et après (à droite) le traitement hydrothermal. ....	131
Figure 4-40. Photographies numériques de la (a) mousse de Ni avant, (b) après le traitement hydrothermal (c) et après la calcination. ....	131
Figure 4-41. Photographie MEB de la couche de NiO-Rh <sub>4</sub> déposée sur la mousse de nickel.....	132
Figure 4-42. Images de la MEB des nanostructures à base de nickel et de rhodium NiO-Rh <sub>4</sub> sur la mousse de nickel. ....	133
Figure 4-43. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh <sub>4</sub> . ....	133
Figure 4-44. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-Rh <sub>4</sub> . Image insérée : distribution de la taille des pores. ....	133
Figure 4-45. Images MEB de la couche catalytique de NiO-Rh <sub>1</sub> déposée sur la surface de la mousse de nickel.....	134
Figure 4-46. Images de la MEB des nanostructures à base de nickel et de rhodium NiO-Rh <sub>1</sub> sur la mousse de nickel à différentes résolutions. ....	135
Figure 4-47. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh <sub>1</sub> . ....	135
Figure 4-48. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-Rh <sub>1</sub> . Image insérée : distribution de la taille des pores. ....	135
Figure 4-49. Évolution des voltampérogrammes due à l'activation de l'électrode (a) NiO-Rh <sub>4</sub> et (b) NiO-Rh <sub>1</sub> dans une solution KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et v = 20 mV.s <sup>-1</sup> . Le 20 <sup>ème</sup> cycle est tracé en couleur. ....	136
Figure 4-50. Voltampérogrammes cycliques des électrodes à base de nickel en présence de nanoparticules de NiO-Rh <sub>4</sub> et NiO-Rh <sub>1</sub> , dans KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> .....	137
Figure 4-51. Voltampérogrammes cycliques caractéristiques des électrodes à base de nickel et de rhodium, dans KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> . ....	137
Figure 4-52. Étude d'évolution de la densité de courant au cours du temps des électrodes à base de nanoparticules de NiO-Rh. Image insérée : rapport densité de courant et densité de courant initial en pourcentage. Potentiel imposé : 500 mV vs ECS ; V <sub>sol</sub> = 20 mL ; solution à base de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> ; sous agitation.....	139
Figure 4-53. Protocole de synthèse des nanoparticules bimétalliques en deux étapes.....	140

Figure 4-54. Solution précurseur NCO-50 avant (à gauche) et après (à droite) le traitement hydrothermal. .....	142
Figure 4-55. Images MEB des nanoparticules NCO-20 sur la mousse à différents agrandissements. ....	142
Figure 4-56. Images de la MEB des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-20 sur la mousse de nickel. ....	143
Figure 4-57. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-20. ....	143
Figure 4-58. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NCO-20. Image insérée : distribution de la taille des pores. ....	144
Figure 4-59. I Images MEB des nanoparticules NCO-50 sur la mousse à différents agrandissements. ....	144
Figure 4-60. Images de la MEB des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-520 sur la mousse de nickel. ....	145
Figure 4-61. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-50. ....	145
Figure 4-62. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NCO-50. Image insérée : distribution de la taille des pores. ....	146
Figure 4-63. Évolution des voltampérogrammes lors de l'activation de l'électrode NCO dans une solution KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et v = 20 mV.s <sup>-1</sup> . Le 20ème cycle est tracé en noir. ....	146
Figure 4-64. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules à base de nickel cobalt dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> à une vitesse de balayage de 20 mV.s <sup>-1</sup> . Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement. ....	147
Figure 4-65. Voltampérogrammes cycliques caractéristiques des nanoparticules de nickel cobalt dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> et 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée à une vitesse de 20 mV.s <sup>-1</sup> . Les balayages aller sont représentés par des lignes continues et les balayages retour par des lignes en pointillés. ....	148
Figure 4-66. Chronoampérogrammes du nickel (courbe noire), nickel cobalt NCO-20 (courbe rouge) et nickel cobalt NCO-50 (courbe bleue), dans une solution de KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> au potentiel constant de 500 mV. Image Insérée : électrolyse dans la solution en absence d'urée. ....	149
Figure 5-1. Voltampérogrammes cycliques enregistrées à 20 mV.s <sup>-1</sup> dans KOH 5 mol.L <sup>-1</sup> (a) en absence et (b) en présence de 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée de pour l'oxydation électrochimique de l'électrode de mousse de nickel à Q <sub>v</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup> . ....	154
Figure 5-2. Courbes (a) intensité-potentiel à 5 mV.s <sup>-1</sup> et (b) chronoampérométrie à 500 mV pour l'électrooxydation de la mousse de nickel dans une solution KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> en absence et en présence d'urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> ; Q <sub>v</sub> = 50 mL.min <sup>-1</sup> . ....	155
Figure 5-3. Analyses (CPG) des gaz générés à l'anode et à la cathode pendant l'électrolyse de l'urée. Électrodes : mousse de nickel non-modifiée. ....	156

---

Figure 5-4. (a) Courbes de polarisation $I_a(E)$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV.s}^{-1}$ et (b) potentiel anodique enregistré pour les électrode non modifiées (mousse de Ni) pendant l'électrolyse de l'urée à température ambiante dans une solution KOH à $5 \text{ mol.L}^{-1}$ et urée à $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	157
Figure 5-5. Courbes de polarisation $i_a(E)$ pour les électrodes modifiées (catalyseur NiO-Rh/mousse de Ni) et non modifiées (mousse de Ni) à température ambiante dans une solution KOH à $5 \text{ mol.L}^{-1}$ et urée à $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	158
Figure 5-6. Variation du (a) taux de production d'hydrogène, (b) taux de conversion ( $X_{\text{urée}}$ ) et de la vitesse de consommation ( $R_{\text{urée}}$ ) en fonction du débit de l'électrolyte. $E_{\text{app}}$ : $500 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . Solution : $5 \text{ mol.L}^{-1}$ KOH et $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ d'urée. ....	159
Figure 5-7. Analyses (CPG) des gaz générés dans les compartiments anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents débits d'électrolyte étudiés (a) l'air ; (b) $Q_v = 25 \text{ mL.min}^{-1}$ ; (c) $Q_v = 50 \text{ mL.min}^{-1}$ et (d) $Q_v = 100 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	161
Figure 5-8. Profil du courant de réponse et potentiel mesuré pendant 30 minutes d'électrolyse de l'urée à $0,33 \text{ M}$ . Mode potentiostatique, $E_{\text{app}} = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ . Débit volumique de l'électrolyte (a) $25 \text{ mL.min}^{-1}$ , (b) $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , (c) $100 \text{ mL.min}^{-1}$ et (d) potentiel anodique mesuré. ....	162
Figure 5-9. Courbes d'intensité en fonction du temps pour l'électro-oxydation de l'urée à deux potentiels différents pour l'électrode de travail ( $450$ et $500 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ), température de travail ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et débit de l'électrolyte de $Q_v = 100 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	163
Figure 5-10. Analyses (CPG) des gaz générés dans les compartiments anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents potentiels étudiés (a) $500 \text{ mV}$ et (b) $450 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ . Débit volumique de l'électrolyte de $Q_v = 100 \text{ mL.min}^{-1}$ ; temps d'électrolyse : 30 minutes. ....	164
Figure 5-11. Variation de la production d'hydrogène ( $Q_{\text{vH}_2}$ ) et de la vitesse de décomposition de l'urée ( $R_{\text{urée}}$ ) en fonction du débit de l'électrolyte ( $Q_v$ ) dans une solution alcaline ( $5 \text{ mol.L}^{-1}$ KOH) et $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ d'urée. ....	166
Figure 5-12. Courbes de courant de cellule en fonction du temps pour d'électrolyse en milieu alcalin de l'urée à $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les différents débits volumiques étudiés. Mode potentiostatique, $E_{\text{app}}$ : $500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ .....	167
Figure 5-13. Analyses (CPG) des gaz générés dans le compartiment anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents débits volumiques étudiés (a) l'air ; (b) $Q_v = 50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; (c) $Q_v = 100 \text{ mL.min}^{-1}$ et (d) $Q_v = 150 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	168
Figure 5-14. Résultats de la CPG à l'anode et à la cathode.....	171

---

## Liste des tableaux

Tableau 1-1. Caractéristiques d'inflammation des combustibles dans l'air à pression et température ambiantes (ARIA, 2008). .....	30
Tableau 1-2. Contenu énergétique de divers combustibles en volume. ....	31
Tableau 1-3. Domaine de l'utilisation industrielle de l'hydrogène en France (AFHyPAC, 2016).....	33
Tableau 1-4. Comparaison des différents procédés de production d'hydrogène (Kalamaras & Efstathiou, 2013; Nikolaidis & Poullikkas, 2017).....	35
Tableau 1-5. Production d'hydrogène par électrolyse de différentes sources énergétiques. ....	38
Tableau 2-1. Propriétés physiques de l'urée à l'état solide (Meessen, 2010).....	43
Tableau 2-2. Composition chimique de l'urine humain typique. ....	43
Tableau 2-3. Effets des différentes paramètres sur le voltage de la cellule (Opu, 2015). ....	51
Tableau 2-4. Caractéristiques de la mousse de Ni utilise comme support pour les catalyseurs monométalliques et bimétalliques (Recemat BV, 2015).....	53
Tableau 2-5. Résumé des méthodes de synthèse des catalyseurs en fonction du matériel anodique et du support utilisé. ....	66
Tableau 3-1. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO).....	70
Tableau 3-2. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de nickel cobalt (NCO). ....	70
Tableau 3-3. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de nickel rhodium (NiO-Rh). ....	71
Tableau 3-4. Conditions d'analyse pour l'ATG-ATD .....	73
Tableau 3-5. Protocole du système pour l'analyse des électrodes à base de nickel.....	74
Tableau 3-6. Protocole d'activation des électrodes à base de nickel. ....	76
Tableau 3-7. Protocole de l'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique (VC) des électrodes à base de nickel.....	77
Tableau 3-8. Protocole de l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (CA) des électrodes à base de nickel. ....	78
Tableau 3-9. Protocole d'activation des électrodes volumiques à base de nickel dans la MFC.....	87
Tableau 3-10. Protocole de l'électrolyse de l'urée dans un système ouvert à potentiel constant imposé (CA) dans une solution 5 M KOH + 0,33 M d'urée. ....	88
Tableau 3-11. Protocole de l'électrolyse à long terme (recirculation) à potentiel constant imposé (CA) dans une solution 5 mol.L <sup>-1</sup> KOH + 0,33 mol.L <sup>-1</sup> d'urée. ....	89



---

Tableau 4-1. Charges de réduction et les surfaces électrochimiquement actives ( $A_{SEA}$ ) calculées des nanoparticules de NiO-95 et NiO-120. ....	113
Tableau 4-2. Données électrochimiques des électrodes à base de nickel pour l'électro-oxydation de l'électrode de nickel en milieu alcalin de KOH 5 mol.L <sup>-1</sup> .....	114
Tableau 4-3. Caractéristiques électrochimiques de l'urée en milieu alcalin pour des électrodes à base de nickel, KOH 5 mol.L <sup>-1</sup> et urée à 0,33 mol.L <sup>-1</sup> .....	115
Tableau 4-4. Surface spécifique et taille moyenne des pores des nanoparticules NiO-95 et NiO-120 avant et après la calcination.....	120
Tableau 4-5. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée (EOU) des différents catalyseurs. .	128
Tableau 4-6. Résumé de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores des nanoparticules NiO-0,25 et NiO-1. ....	130
Tableau 4-7. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée de différents catalyseurs à base de nickel et de rhodium.....	138
Tableau 4-8. Résultats des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh.....	140
Tableau 4-9. Rendement des électrocatalyseurs à base de nickel et de rhodium.....	141
Tableau 4-10. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée (EOU) des catalyseurs à base de nickel et de cobalt. ....	148
Tableau 4-11. Résultats des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NCO. ....	150
Tableau 5-1. Résultats expérimentaux obtenus pour l'électrolyse de l'urée avec la mousse de nickel en régime transitoire. ....	155
Tableau 5-2. Concentration du CO <sub>2</sub> absorbé dans les électrolytes après l'électrolyse de l'urée. ....	157
Tableau 5-3. Résultats expérimentaux obtenus pour les expériences en régime permanent. ....	159
Tableau 5-4. Résultats expérimentaux concernant le rendement faradique et l'énergie consommée en fonction du débit de l'électrolyte. ....	160
Tableau 5-5. Concentration du CO <sub>2</sub> absorbé dans la solution anodique après l'électrolyse de l'urée. ....	160
Tableau 5-6. Potentiels mesurés par le potentiostat au cours de l'électrolyse.....	161
Tableau 5-7. Résultats expérimentaux (courant mesuré, production d'hydrogène, vitesse de décomposition de l'urée et taux de conversion) pour des potentiels d'électrode de travail de 450 et 500 mV vs Ag/AgCl. ....	164
Tableau 5-8. Résultats expérimentaux concernant le rendement faradique et l'énergie consommée en fonction du débit de l'électrolyte. ....	165
Tableau 5-9. Résultats expérimentaux obtenus pour les expériences en régime transitoire.....	165
Tableau 5-10. Potentiel anodique obtenu pour les expériences en régime transitoire. ....	167
Tableau 5-11. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus d'électrolyse de l'urée en régime transitoire en présence des électrodes non-modifiées et modifiées. ....	169

---

Tableau 5-12. Résultats obtenus de l'électrolyse de l'urée avec deux solutions alcalines KOH à 5 mol.L <sup>-1</sup> dans chaque compartiment, avec et sans urée dans le compartiment cathodique.....	170
Tableau 5-13. Contenu en CO <sub>2</sub> absorbé dans la solution alcaline après l'électrolyse de l'urée. ....	171

# Introduction générale

Aujourd'hui, les principales sources utilisées pour la production d'énergie sont, essentiellement, les combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. La Figure i présente des courbes sur la transition de l'énergie première mondiale depuis 1850 jusqu'à 2150. Après plus de 170 ans, une évolution des systèmes énergétiques globaux a eu lieu : nous sommes passés des systèmes basés entièrement sur une économie non soutenable, peu sophistiquée, faisant appel à des chimies complexes, à faible rendement énergétique et alimentée par des ressources fossiles (i.e. charbon, gaz naturel, pétrole) à des systèmes basés sur une économie écologiquement soutenable, mettant en jeu des systèmes décentralisés à l'aide de technologies sophistiquées et plus adaptées à la mobilité, alimentées par des carburants propres et chimiquement simples, i.e. le méthane  $\text{CH}_4$  et l'hydrogène  $\text{H}_2$ .

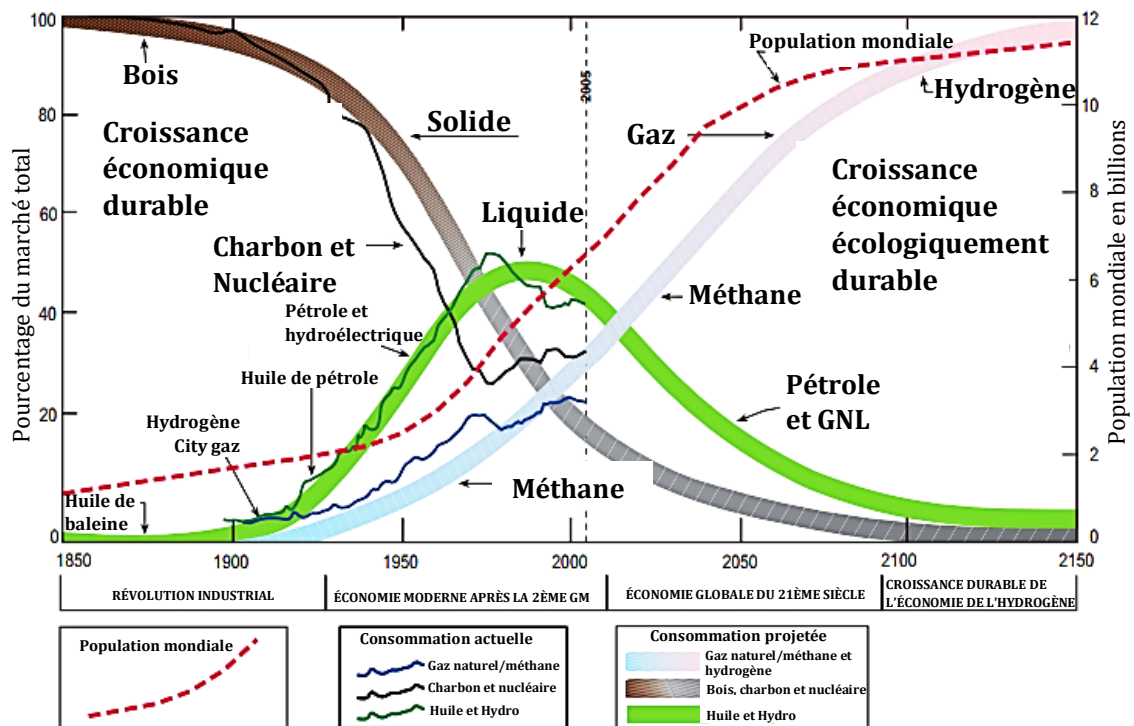


Figure i. Substitution des sources d'énergies primaires (Hefner III, 2007).

D'une façon générale, la Figure i montre que dans les années 1800, la totalité du marché énergétique était alimenté par des combustibles solides. La Révolution Industrielle (fin du XIX<sup>ème</sup> siècle) a entraîné la recherche des nouveaux combustibles. Les combustibles liquides ont commencé à être utilisés dans le secteur énergétique vers les années 1850 avec l'huile de baleine réservé aux classes privilégiées de l'époque. Ensuite, au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, la consommation mondiale de pétrole a augmenté, soutenue par les progrès de la pétrochimie et de développement du marché automobile. Le pétrole demeure aujourd'hui l'un des piliers du système économique mondial. D'ailleurs, l'utilisation du pétrole par

l'Homme est l'une des principales causes du réchauffement climatique. La question environnementale accroît le besoin de passer d'une économie pétrolière à un système alternatif moins dangereux. Pour les années qui arrivent, il est prévu que l'utilisation des gaz pour la production d'énergie dépassera le charbon et le pétrole, et à la fin du siècle, les gaz énergétiques représenteront plus de 75 % du marché mondial de l'énergie (Hefner III, 2002, 2007).

Les énergies primaires permettent l'apport d'énergie nécessaire aux besoins actuels, malgré leurs conséquences sur l'environnement, i.e. la production massive de CO<sub>2</sub>. L'accroissement du CO<sub>2</sub> depuis longtemps contribue fortement à l'augmentation de l'effet serre et serait une des principales causes du réchauffement climatique. Plusieurs efforts sont faits afin de limiter les effets négatifs dans l'écosystème. Les énergies renouvelables représentent une option très avantageuse. Une grande partie des travaux de recherche réalisés auparavant se dirigent vers l'utilisation des sources renouvelables : l'énergie hydraulique, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la biomasse. Le principal désavantage de ces énergies, c'est qu'elles sont intermittentes (mouvement du vent, de l'eau, ensoleillement, etc.), c'est-à-dire, dépendantes des conditions ambiantes au moment de la production. Par exemple, une éolienne ou un panneau solaire produiront respectivement de l'électricité en fonction de la vitesse du vent ou de l'ensoleillement, mais une fois ces flux interrompus, la production s'arrêtera quasi instantanément. Une solution possible à ce problème, c'est le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique. L'hydrogène, le vecteur énergétique le plus prometteur, permet de stocker cette énergie sous forme chimique. L'hydrogène a le potentiel de fournir de l'énergie à tous les secteurs de l'économie : le transport, les bâtiments et l'industrie. L'économie basée sur l'hydrogène est un objectif de la société et des scientifiques pour répondre à la demande croissante d'énergie en utilisant l'hydrogène comme combustible dans un système d'énergie propre. Le concept d'"économie de l'hydrogène" a été introduit par le scientifique John Bockris au 20<sup>ème</sup> siècle (1970), à la suite du concept déjà proposé par le scientifique britannique J. B. S. Haldane dans une conférence en 1923 (Pandev et al., 2017).

Cette thèse s'inscrit dans le projet GENCOMM. Le projet européen Interreg du Nord-Ouest GENCOMM (GENerating energy secure COMMunities through smart renewable hydrogen) réunit neuf partenaires issus de cinq pays différents : sont la France, l'Allemagne, la Belgique, l'Irlande et le Royaume-Uni. L'objectif principal du projet est de mettre en place un modèle énergétique durable basé sur l'hydrogène, qui réponde aux besoins en électricité, chaleur et carburant afin d'assurer l'autonomie énergétique des communautés isolées d'Europe du Nord-Ouest. GENCOMM s'intéresse au développement des systèmes utilisant les énergies renouvelables et permettant l'autonomie énergétique de sites isolés.

Dans le cadre du présent travail, un modèle basé sur l'électrolyse de solutions d'urée a été choisi pour étudier la production d'hydrogène à travers un système en continu. Cette thèse est divisée en deux parties principales. Dans la première partie, nous avons utilisé d'abord la méthode hydrothermale pour la

synthèse d'électro-catalyseurs bimétalliques nanostructurés. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : physiques, notamment par microscopie électronique (MEB), microanalyse (EDS) et adsorption/désorption d'azote et électrochimiques. Leur activité a été étudiée par les méthodes électrochimiques classiques : voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La deuxième partie est centrée sur l'utilisation des électrocatalyseurs préparés comme matériaux d'électrodes (anode et cathode) pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'urée en milieu alcalin, en continu.

Le chapitre 1 est focalisé sur le vecteur hydrogène et ses propriétés physiques et chimiques, qui le placent comme le candidat parfait pour substituer les combustibles fossiles. Ensuite, les principaux marchés de l'hydrogène sont présentés et, ainsi que les principaux pays producteurs d'hydrogène dans le monde. Les techniques de production d'hydrogène à partir des différentes sources d'hydrogène sont analysées : sources fossiles (gaz naturel, charbon, hydrocarbures) et sources renouvelables (eau, biomasse). Une analyse particulièrement détaillée des aspects physiques des systèmes électrolytiques est présentée, ainsi que des diverses matières premières qui ont été étudiées pour la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse. Enfin, les objectifs généraux de la thèse sont présentés à la fin du chapitre.

Le chapitre 2 propose un l'état de l'art sur l'électrolyse de l'urée. Ce chapitre rapporte les principaux résultats obtenus avec des électro-catalyseurs préparés par différentes voies pour l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin. Enfin, les mécanismes réactionnels proposés pour cette réaction sont abordés.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation des installations qui ont été utilisées pour la synthèse et la caractérisation électrochimique des catalyseurs préparés. La méthode de synthèse hydrothermale a été utilisée pour synthétiser différents types de nanostructures catalytiques avec différentes compositions, en ajustant les paramètres de synthèse tels que le pH, la température ou la durée du traitement hydrothermal. Ainsi, une explication des techniques d'analyse physico-chimiques et électrochimiques pour la caractérisation des électro-catalyseurs est proposée. Dans ce chapitre est présentée la description détaillée du système continu pour l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin. De plus, les différentes techniques d'analyse de la solution après l'électrolyse de l'urée et d'analyse des gaz produits, sont présentées.

Le chapitre 4 rapporte l'ensemble des résultats obtenus lors de la synthèse des catalyseurs électrochimiques par traitement hydrothermal, grâce à des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Ensuite, l'étude des performances des différents catalyseurs électrochimiques synthétisés est proposée.

Le chapitre 5 se concentre sur le test du catalyseur le plus prometteur dans le système continu pour la production d'hydrogène à partir de la réaction de l'électrolyse de l'urée. Une étude paramétrique permet de cerner les conditions optimales préliminaires pour la production d'hydrogène, dans un système en régime transitoire et permanent.

# Chapitre 1. Étude bibliographique

## 1.1. Hydrogène : vecteur énergétique du futur

Pendant plusieurs années, le charbon, le gaz naturel et le pétrole ont été les principales sources d'énergie du monde. Actuellement, ces sources énergétiques sont presque épuisées et fortement sollicitées par les besoins énergétiques des économies en croissance des pays en développement. Au fil du temps, la molécule de carburant est devenue plus petite, plus pauvre en carbone et plus riche en hydrogène (Gupta, 2009), ce qui est bien représenté dans la Figure 1-1. Étant donné que l'hydrogène est l'élément le plus simple et plus abondant sur terre, il est considéré comme une solution soutenable et renouvelable pour réduire la consommation de combustibles fossiles et combattre le réchauffement de la planète (Da Silva Veras et al., 2017). L'hydrogène est reconnu comme étant le combustible du futur, idéalisé pour les prochains siècles, comme le montre la Figure 1-1. Parmi les vecteurs énergétiques potentiellement utilisables, comme l'électricité ou la chaleur, l'hydrogène aujourd'hui est utilisé depuis de nombreuses années pour diverses applications.

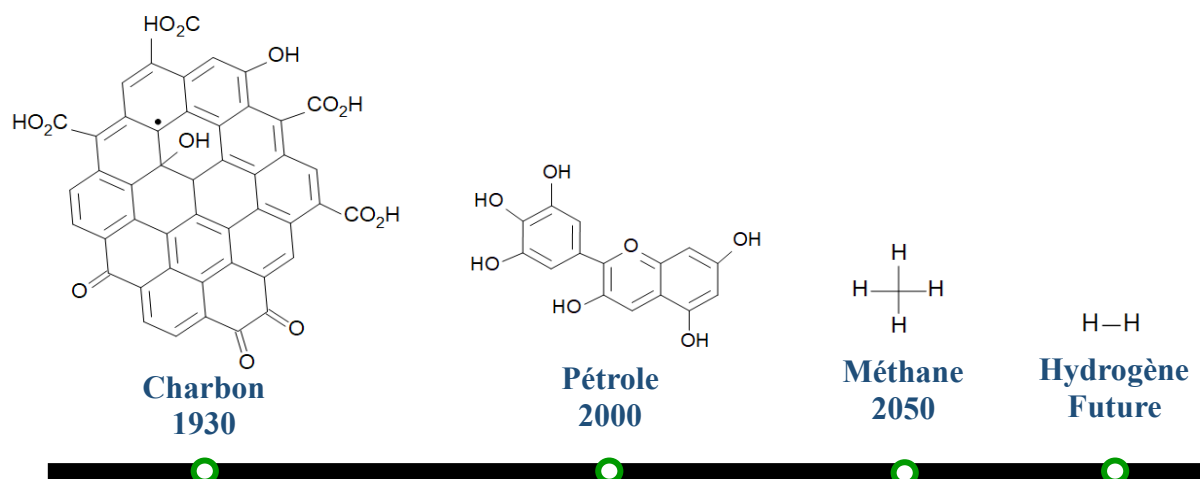


Figure 1-1. Progression du teneur en hydrogène des carburants. Source: Adapté de Réf. (Gupta, 2009).

Le dihydrogène est très peu abondant à l'état naturel, il doit être extrait à partir de différentes matières qui le contiennent, comme les hydrocarbures ou l'eau. L'hydrogène est un combustible prometteur car il est respectueux de l'environnement et constitue une alternative très importante des combustibles fossiles (Çelik & Yıldız, 2017). L'objectif de la production d'hydrogène propre, c'est de n'avoir qu'un faible impact sur l'environnement. Même si l'hydrogène permettra de réduire la dépendance aux combustibles fossiles, son utilisation n'est pas simple. Malgré une température d'auto-inflammation relativement élevée de 585 °C, l'hydrogène a une très faible énergie d'inflammation (0,02 mJ), le classant comme extrêmement inflammable. Le risque principal lié à l'utilisation de l'hydrogène est celui

de l'incendie ou de l'explosion (84 % des accidents industriels (ARIA, 2008), du fait de son domaine d'inflammabilité très large (de 4 à 75 % dans l'air) par rapport aux autres combustibles. La plage de détonabilité de l'hydrogène est, également, très large (13 - 63% en volume). Néanmoins, l'hydrogène a une masse volumique considérablement plus faible que l'air, ce qui lui confère une grande flottabilité dans l'atmosphère et lui permet de diffuser rapidement. La fragilisation des récipients de manutention peut-être causée par la grande diffusivité de l'hydrogène même dans les solides, il faut donc utiliser des matériaux spéciaux pour son stockage (Tristán et al., 2018). Les propriétés de l'hydrogène sont rapportées dans le Tableau 1-1 en comparaison avec celles du méthane et de l'essence. De plus, l'hydrogène devient liquide en dessous de - 253 °C et solide au-dessous de - 287 °C. Le point critique de l'hydrogène, où peut coexister le mélange biphasé gaz-liquide, se situe à  $P_c = 12,93$  bar et  $T_c = - 240$  °C (Poling et al., 2001).

Tableau 1-1. Caractéristiques d'inflammation des combustibles dans l'air à pression et température ambiantes (ARIA, 2008).

Propriétés	Hydrogène	Méthane	Essence
Température d'auto-inflammation (°C)	585	540	228-501
Énergie minimale d'inflammation dans l'air (mJ)	0,020	0,290	0,240
Plage d'inflammabilité dans l'air (vol. %)	4 - 75	5,3 - 15	1,0 - 7,6
Plage de détonabilité dans l'air (vol. %)	13 - 63	6,3 - 13,5	1,1 - 3,3
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	0,090 <sup>1</sup>	0,678 <sup>2</sup>	775 <sup>3</sup>
Coefficient de diffusion dans l'air (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,610	0,160	0,050

<sup>1</sup> Aux conditions normales de température et de pression (CNTP).

<sup>2</sup> À 15 °C et 1 bar, en phase gaz.

<sup>3</sup> À 15°C.

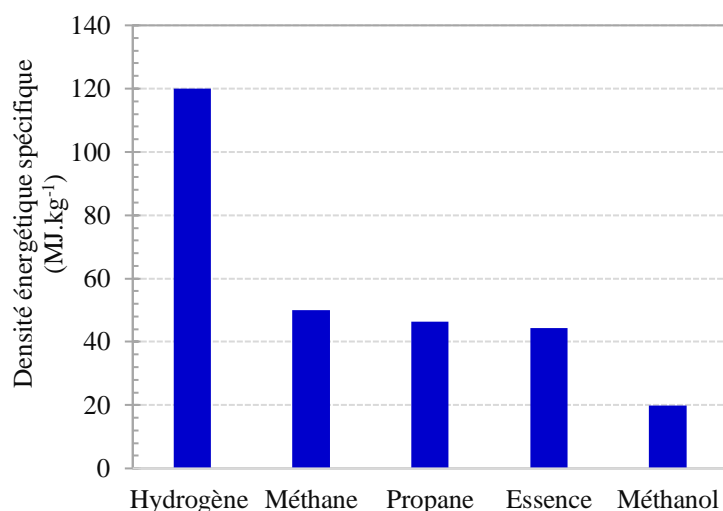


Figure 1-2. Contenu énergétique de divers combustibles en masse.

La densité énergétique par masse ou spécifique d'un combustible est déterminée par son pouvoir calorifique inférieur (PCI), qui représente l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible. L'hydrogène est le combustible qui possède la plus grande densité énergétique massique de tous les combustibles, ce qui le rend attractif comme carburant. Il possède une densité énergétique de  $120 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , bien plus élevée que celle du gaz naturel, dont la valeur est de  $47 \text{ MJ.kg}^{-1}$  (Figure 1-2). Cependant, l'hydrogène est l'élément le plus léger et par conséquent a une faible densité d'énergie par unité de volume. Cela signifie que, par rapport à d'autres combustibles, de plus grands volumes d'hydrogène doivent être déplacés pour répondre à des besoins énergétiques identiques. Parmi les solutions possibles, l'hydrogène peut être comprimé, liquéfié ou transformé en autres carburants à base d'hydrogène qui ont une densité d'énergie volumique plus élevée que l'hydrogène (i.e. méthane). La faible densité d'énergie par unité de volume de l'hydrogène représente un grand défi pour son stockage et son transport comparativement à d'autres combustibles (Tableau 1-2).

Tableau 1-2. Contenu énergétique de divers combustibles en volume.

Combustible	Densité énergétique par volume ( $\text{MJ.L}^{-1}$ )
Hydrogène (1 bar)	0,01
Hydrogène (700 bar)	4,7
Hydrogène (liquide)	8,5
Méthane (200 bar)	7,2
Propane	26,0
Essence	34,0
Charbon	36,5

## 1.2. Utilisation de l'hydrogène

Comme le montre la Figure 1-3, la demande mondiale en hydrogène augmente régulièrement et elle a triplée depuis 1975. La Figure 1-3 représente la demande mondiale annuelle d'hydrogène pour des applications qui l'utilisent soit sous sa forme pure, soit en mélange gazeux. Pour l'année 2018, 74 Mt d'hydrogène pur ont été produites, essentiellement destinées au raffinage du pétrole (52 %), la synthèse d'ammoniac (43 %) et d'autres applications (IEA, 2019). En supplément, 45 Mt d'hydrogène mélangé avec d'autres gaz (gaz de synthèse) ont été aussi utilisées dans l'industrie : 28 % dans la production du méthanol, 10 % dans la production de DRI (réduction directe de fer) et 62 % pour d'autres applications (IEA, 2019).

Selon les statistiques, le secteur du raffinage du pétrole est le plus gros consommateur d'hydrogène, depuis 2010, plus précisément pour la désulfuration du pétrole. En effet, le pétrole contient



naturellement du soufre (plusieurs centaines de ppm) et sa combustion libère, parmi d'autres polluants, le dioxyde soufre, SO<sub>2</sub>, qui contribue à l'acidification de l'environnement et à la formation de bouillards toxiques (smog). Selon les normes environnementales, la teneur en soufre des carburants doit être inférieure à 10 ppm. Dans ce sens, la principale utilisation de l'hydrogène dans les raffineries, est pour la désulfuration du pétrole (Air Liquide, 2017). Dans l'industrie des engrais, l'hydrogène pur est utilisé comme matière première pour la production d'ammoniac, à partir du procédé Haber-Bosch (AFHyPAC, 2016). Jusqu'en 2005, la synthèse d'ammoniac était la plus grosse consommatrice d'hydrogène au monde (Figure 1-3), qui a été ensuite dépassée par le secteur pétrolier.

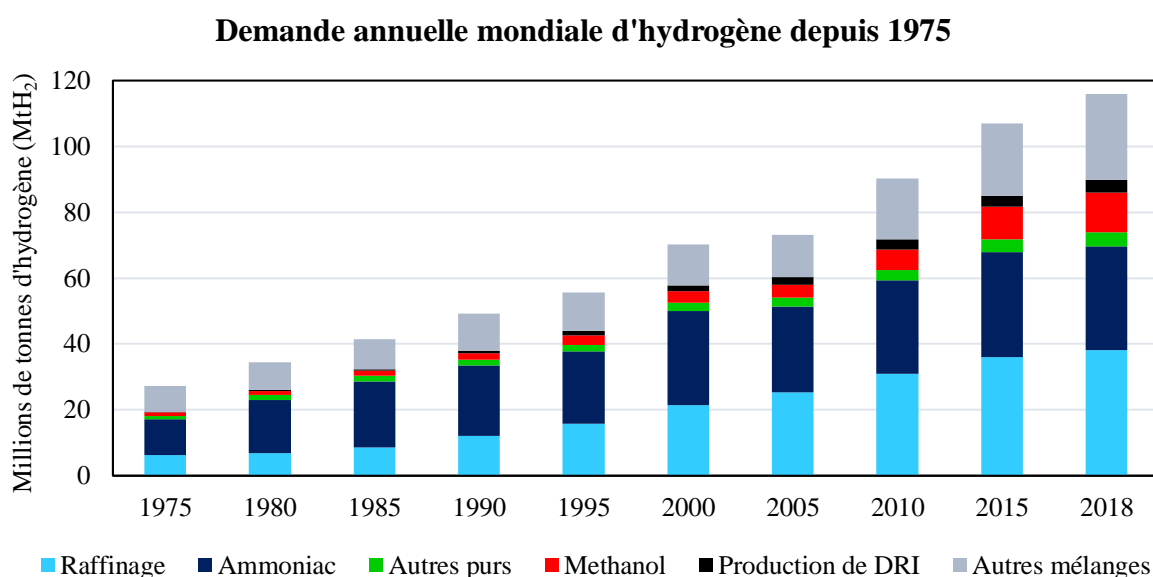


Figure 1-3. Demande mondiale annuelle d'hydrogène (pur et mélangé avec d'autres gaz) par application, 1975-2018 (IEA, 2019).

Dans l'industrie spatiale, l'hydrogène pur est utilisé comme carburant pour la propulsion de satellites et de fusées (Air Liquide, 2017). L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie dans le domaine spatial est aujourd'hui limitée et ne représente que 1 %. En revanche, dans le futur, ce domaine connaîtra une croissance spectaculaire. Dans le domaine de la transition énergétique, l'hydrogène pur, associé à la pile à combustible, permet de produire de l'électricité in situ des véhicules électriques ou dans des zones géographiquement isolées. L'hydrogène est un excellent candidat pour contribuer à la décarbonisation énergétique des économies existantes et du secteur du transport routier, s'il est produit à partir de sources d'énergie renouvelables par le biais du processus d'électrolyse.

Des 74 Mt d'hydrogène qui sont produits chaque année dans le monde (AFHyPAC, 2016):

- 22 Mt le sont en Chine,

- 11 Mt le sont aux États-Unis,
- 8,8 Mt le sont en Europe,
- 0,922 Mt le sont en France.

En France, les applications industrielles plus importantes de l'hydrogène sont la désulfuration de carburants pétroliers (59 %), la synthèse d'ammoniac principalement pour les engrais (26 %), la chimie dont la production de méthanol, comme présenté dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Domaine de l'utilisation industrielle de l'hydrogène en France (AFHyPAC, 2016)

Utilisation	Quantité consommée	
	(Milliers de tonnes /an)	%
Raffinage	544	59
Ammoniac	240	26
Industrie chimique	92	10
Métallurgie	9,2	1
Divers	36,8	4
<b>Total</b>	922	100

### 1.3. Techniques de production d'hydrogène

L'hydrogène peut être produit par différents voies : procédés thermochimiques qui utilisent de la chaleur et des réactions chimiques pour libérer de l'hydrogène à partir des matériaux organiques comme les combustibles fossiles et la biomasse, procédés électrochimiques qui scindent la molécule d'eau en hydrogène (H<sub>2</sub>) et oxygène (O<sub>2</sub>) ou à partir des microorganismes comme des bactéries et des algues qui produisent l'hydrogène à partir des procédés biologiques (Çelik & Yıldız, 2017).

La Figure 1-4 montre les principales voies de production d'hydrogène, indiquant que 96 % sont produits à partir de combustibles fossiles (gaz naturel, hydrocarbures et charbon). Cette forte dépendance aux combustibles fossiles, gaz naturel et charbon, signifie que la production d'hydrogène génère aujourd'hui d'importantes émissions de CO<sub>2</sub>. Au total, la production mondiale d'hydrogène est aujourd'hui responsable de 830 Mt-CO<sub>2</sub>/an (IEA, 2019). En France, la production d'hydrogène est responsable de l'émission de 11,5 Mt-CO<sub>2</sub>/an.

Le vaporeformage du gaz naturel fournit de 48 % de la production mondiale d'hydrogène. La réaction consiste à mélanger des hydrocarbures gazeux et de l'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. La réaction a lieu à haute température et à pression modérée et permet l'obtention d'un gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O), avec un rendement énergétique d'environ 70 à 85 % (Nieva et al., 2014). L'oxydation partielle des hydrocarbures, qui représente 30% de la production mondial

d'hydrogène, implique essentiellement la conversion de la vapeur, de l'oxygène et des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone (Yürüm, 1995). La gazéification produit de l'énergie, combustibles liquides, produits chimiques et de l'hydrogène. Cette réaction permet de transformer thermiquement et chimiquement un matériau solide tel que le charbon ou la biomasse. La gazéification de la biomasse possède le 18 % de la production mondiale d'hydrogène (Shayan et al., 2018).

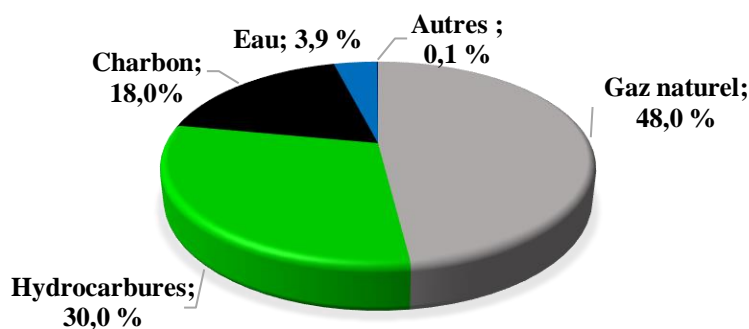


Figure 1-4. Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène (Ewan & Allen, 2005).

La crise des combustibles liquides à partir des années 1970 a suscité un regain d'intérêt pour l'électrolyse de l'eau. La technologie d'électrolyse peut produire de l'hydrogène pur (99,99 vols %), à basse température, sans consommer des ressources fossiles et sans émissions nocives pour l'environnement. L'objectif de l'étude actuelle concerne le développement de systèmes électrolytiques énergétiquement efficaces (matériaux des électrodes, électrolytes, séparateurs, etc.) qui peuvent réduire la consommation d'énergie du système. Environ, 3,9 % de la production mondiale d'hydrogène, est réalisée à partir de l'électrolyse de l'eau. Le procédé est écologiquement propre car aucun gaz à effet de serre n'est formé et l'oxygène produit est un gaz industriel important utilisé dans de nombreuses applications, tels que la combustion, la production de semi-conducteurs, le traitement des eaux usées, etc.

Dans le cadre d'une transition énergétique globale et la décarbonisation des systèmes, d'autres voies de remplacement, qui peuvent être combinées, sont dès à présent activement explorées, comme les méthodes biologiques et la thermochimie. La production d'hydrogène par méthodes biologiques implique des réactions à partir desquelles l'eau peut être transformée en hydrogène par l'utilisation de microorganismes dans un bioréacteur (Menia et al., 2019). D'autres sources testées pour la production de bio-hydrogène sont les eaux usées (Kapdan & Kargi, 2006), les matières organiques fermentables et non-fermentables (Kadier et al., 2014), les déchets alimentaires et les déchets de transformation des aliments (Yasin et al., 2013). D'autres technologies connues pour la production d'hydrogène à partir de l'eau sont : la thermolyse à haute température, la décomposition par cycles thermochimiques et, la photo-électrolyse, ces technologies font encore l'objet d'études (Roeb et al., 2015) (Dincer, 2018).

Un résumé des différentes technologies utilisées actuellement pour la production d'hydrogène est présentée dans le Tableau 1-4. Selon ces résultats, les technologies basées sur les combustibles fossiles sont plus développées, que celles qui utilisent de l'eau ou de la biomasse comme matière première. À l'exception de l'électrolyse, qui est actuellement de plus en plus développée commercialement.

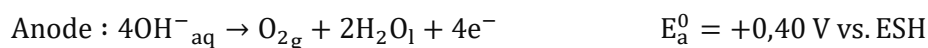
Tableau 1-4. Comparaison des différents procédés de production d'hydrogène (Kalamaras & Efstathiou, 2013; Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Technologie	Matière première	Efficacité	Maturité
Vaporeformage	Hydrocarbures	70–85 %	Commercial
Oxydation partielle	Hydrocarbures	60–75 %	Commercial
Gazéification	Biomasse/charbon	35–50 %	Commercial
Thermolyse directe	H <sub>2</sub> O + chaleur	20–45 %	Long-terme
Cycles thermochimiques	H <sub>2</sub> O + chaleur	–	Long terme
Biophotolyse	H <sub>2</sub> O + algues	10 %	Long-terme
Photo fermentation	Biomasse + soleil	0,1 %	Long-terme
Fermentation sombre	Biomasse	60–80 %	Long-terme
Photo-électrolyse	H <sub>2</sub> O + soleil	0,5 %	Long-terme
Électrolyse alcaline	H <sub>2</sub> O + électricité	50–70 %	Commercial

## 1.4. Production d'hydrogène par électrolyse

### 1.4.1. Physique de l'électrolyse

La cellule d'électrolyse est l'élément de base du système électrochimique de production d'hydrogène. Un électrolyseur consiste en une anode et une cathode connectée par une source d'énergie externe et immergées dans un électrolyte conducteur. Un courant continu (DC) est appliqué à l'unité et les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode pour être consommés par les ions hydrogènes et former des atomes d'hydrogène. Dans le processus général de l'électrolyse de l'eau, les ions hydrogènes se déplacent vers la cathode tandis que les ions hydroxydes se déplacent vers l'anode, selon les réactions ci-dessous :



Dans une cellule d'électrolyse, il se produit plusieurs électrolyses, celles des composés organiques (i.e. l'urée), des composants inorganiques (i.e. eau) et aussi il peut y avoir une réduction ou une oxydation

des métaux (revêtements électrolytiques). Le résultat de ces réactions d'oxydo-réduction est connu en électrochimie comme une fraction du consommée par les courants faradiques. Le passage du courant à travers la cellule génère deux demi-réactions : l'oxydation à l'anode (électrode de travail, ET) et la réduction à la cathode (électrode auxiliaire, EA). Dans une cellule d'électrolyse, la cathode est l'électrode positive qui est connectée au pôle négatif, lorsque l'anode est l'électrode négative qui est connectée au pôle positif de la source de voltage. L'électrode de travail est le centre de réaction, elle peut être constituée de divers matériaux conducteurs. L'électrode de travail est une source d'électrons avec un électro-catalyseur pour la réaction d'intérêt. L'électrode auxiliaire permet de contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail et complète le circuit pour le transport du courant. Un système d'électrolyse, peut aussi comporter une électrode de référence qui est toujours placée à proximité de l'électrode de travail. Dans un système à trois électrodes, le courant passe de l'électrode de travail vers l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence mesure la différence de potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence.

L'électrolyte représente le milieu réactionnel qui est constitué de trois parties principales : le solvant, l'électrolyte support (à haute concentration) et les espèces électro-actives. L'électrolyte permet d'assurer le transport de charges entre l'anode et la cathode. Le solvant utilisé ne doit pas réagir avec les espèces actives ou les produits, et doit avoir une excellente stabilité chimique et électrochimique, une bonne conductivité ionique et une faible viscosité (Fuchigami & Inagi, 2015). L'électrolyte support aide au transport de courant et à diminuer la résistance de la solution. Avec l'addition d'un excès d'ions, l'électrolyte support élimine la contribution de la migration au transfert de matière de l'espèce électro-active (Trémillon, 1993). Il est possible d'utiliser un sel inorganique comme NaCl, NaOH, KOH et KCl (Fuchigami & Inagi, 2015). L'espèce électro-active est le composant d'étude.

Le contrôle d'une réaction par les paramètres électriques est un avantage des réactions électrochimiques par rapport à réactions chimiques conventionnelles. Une différence de potentiel standard,  $\Delta E^0$ , doit être appliquée entre l'anode ( $E_a^0$ ) et la cathode  $E_c^0$ , pour qu'une réaction électrochimique ait lieu (Eq.1-1) :

$$\Delta E^0 = E_a^0 - E_c^0 \quad \text{Eq.1-1}$$

Le voltage thermodynamique ou réversible  $E^0$  représente le voltage théorique minimal de fonctionnement pour que la réaction ait lieu. Le voltage réversible est déterminé à partir de l'énergie de Gibbs, le nombre de moles d'électrons transférés dans la réaction  $n$  et la constante de Faraday 'F' (Eq.1-2). Le voltage thermoneutre  $E_{th}$  est nécessaire pour maintenir une réaction électrochimique sans génération ou consommation de chaleur (fonctionnement isotherme). Le voltage thermoneutre est déterminé à partir de l'enthalpie (Eq.1-3).

En résumé, une réaction électrochimique est décrite, en termes thermodynamiques, par trois grandeurs fondamentales : l'enthalpie ( $\Delta H_r$ ), l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G_r$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ). L'enthalpie

représente la quantité d'énergie totale à fournir pour que la réaction ait lieu. L'enthalpie libre décrit l'énergie à fournir sous forme électrique et l'entropie correspond à l'énergie à apporter sous forme thermique.

$$E_{\text{rev}}^0(T, p) = - \Delta G^0(T, p)/nF \quad \text{Eq.1-2}$$

$$E_{\text{th}}^0(T, p) = - \Delta H^0(T, p)/nF \quad \text{Eq.1-3}$$

La décomposition de l'eau par électrolyse nécessite un apport d'énergie électrique, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction (Eq.1-4).

$$\Delta G^0(T, p) = \Delta H_r(T, p) - T\Delta S(T, p) \quad \text{Eq.1-4}$$

Actuellement, ils existent des systèmes électrolytiques très développés, comme l'électrolyse alcaline (OH<sup>-</sup>), l'électrolyse d'échange de protons (PEM) et l'électrolyse à haute température (EHT). L'électrolyse alcaline est la plus commercialisée et la mieux établie au niveau industriel. L'électrolyse à haute température est essentiellement destinée à être couplée à un système solaire ou à un réacteur nucléaire à haute température. Elle est en plein développement dans les laboratoires. L'électrolyse acide PEM offre une bonne compacité et un rendement sensiblement supérieur, par rapport à l'électrolyse alcaline. Dans les électrolyseurs PEM, l'électrolyte est une membrane polymère imperméable à la diffusion des gaz. La membrane la plus couramment utilisée pour l'électrolyse de l'eau, c'est le Nafion. Cependant, le coût de la membrane et les électro-catalyseurs à base de métaux nobles, conduisent à des équipements plus onéreux que pour les électrolyseurs alcalins (Rashid et al., 2015).

### **1.4.2. Production d'hydrogène par électrolyse : sources d'énergie**

La crise des combustibles liquides des années 70 a fortement accru l'intérêt de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène. L'exploitation de l'électrolyse comme technologie économiquement viable pour la production d'hydrogène n'est envisageable que dans le contexte des énergies renouvelables. En effet, plusieurs chercheurs ont trouvé des coûts plus intéressants si d'autres ressources énergétiques sont utilisées pour récupérer l'hydrogène. Le Tableau 1-5 présente un résumé des différents paramètres importants des systèmes électrolytiques qui utilisent diverses sources d'hydrogène.

Parmi ces sources d'hydrogène, l'eau de mer a été considérée. Elle représente environ 96% des ressources mondiales en eau et une source d'hydrogène idéale, surtout pour des zones côtières. L'électrolyse de l'eau de mer a besoin d'investissement en prétraitement de l'eau de mer et notamment de systèmes de désalinisation (Amikam et al., 2018). Ainsi, les électrodes souffrent de problèmes liés à la formation indésirable des sous-produits comme le chlore (Amikam et al., 2018). Du point de vue

énergétique, la consommation d'énergie est de 62,3 %, par rapport à celle de l'électrolyse de l'eau de 53,6 %. L'électrolyse de l'eau de mer a un voltage minimal supérieur à 2,1 V.

Tableau 1-5. Production d'hydrogène par électrolyse de différentes sources énergétiques.

Sources	$\Delta G_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E^\circ$ (V)	$W_r$ (Wh.g <sup>-1</sup> )	Références
Eau	237,1	285,8	1,23	53,6 <sup>a</sup>	(Santos et al., 2013) (Opu, 2015)
Eau de mer	237,1	285,8	2,10	62,3-74,5 <sup>b</sup>	(Amikam et al., 2018)
Méthanol	9,3	131,3	0,02	19,8 <sup>c</sup>	(Benoît Guenot et al., 2015 ; Take et al., 2007)
Éthanol	96,9	348,0	0,08	25,3 <sup>d</sup>	(Lamy et al., 2014)
Ammoniac	32,8	92,6	0,06	17,3 <sup>e</sup>	(Botte & Feickert, 2012)
Urée	214,3	253,3	0,37	37,5 <sup>f</sup>	(Boggs et al., 2009a)

<sup>a</sup> Dans un système à pression normale, T = 70 à 900 °C,  $E_{app} = 1,85$  à 2,05 V.

<sup>b</sup> L'électrolyse pendant 12 jours à  $I_{app} = 470$  mA.cm<sup>-2</sup> ;  $n_{H_2, produit} \sim 1,2$  m<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub> et  $\sim 150$  g<sub>NaCl</sub>.

<sup>c</sup> Dans l'étude :  $E_{app} = 0,8$  V ; T = 25 °C ;  $I_{mes} < 0,2$  mA.cm<sup>-2</sup> ;  $n_{H_2, produit} = 0,75$  mL.min<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup> Cellule PEM,  $E_{app} < 0,9$  V ; T = 20 °C,  $I_{mes} = 100$  mA.cm<sup>-2</sup> ;  $A_e = 5$  cm<sup>2</sup> ;  $n_{H_2, produit} = 220$  cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup> En milieu alcalin :  $I_{mes} = 2,5$  mA.cm<sup>-2</sup> ;  $E_{app} = 0,58$  V ; T = 25 °C.  $n_{H_2, produit} = 0,095$  mL.min<sup>-1</sup>

<sup>f</sup> Électrodes : Ni et Pt. Solution : 5 M KOH + 0,33 M d'urée ; T = 25 °C ;  $E_{app} = 1,4$  V ;  $i_{mes} = 0,02$  A.

L'électrolyse des alcools a aussi été explorée. Certains auteurs se sont intéressés à l'étude du glycérol et l'éthylène glycol (Coutanceau & Baranton, 2016) pour la production d'hydrogène. Elle peut être considérée comme respectueuse de l'environnement si le bio-alcool est utilisé comme source. Le méthanol renouvelable (produit à partir de la biomasse) représente une source importante pour la production d'hydrogène. Le voltage minimal est de 0,016 V, qui est nettement inférieur à 1,23 V pour l'électrolyse de l'eau (Benoît Guenot et al., 2015; Take et al., 2007). Cependant, le méthanol est toxique.

Contraire au méthanol, l'éthanol est un candidat approprié pour le transport et les applications stationnaires, en raison de sa densité énergétique élevée et de l'absence de toxicité par rapport au méthanol. L'électrolyse de l'éthanol a un voltage minimal de 0,08 V, qui est plus faible que celui de l'électrolyse de l'eau.

Autre source intéressante, c'est l'ammoniac, qui se trouve abondamment dans les eaux usées (Botte & Feickert, 2012). L'ammoniac est toxique, comme le méthanol, mais peut être détecté par les humains en faible concentration de l'ordre de 1 ppm. L'électrolyse de l'ammoniac consomme 95% moins d'énergie pour produire la même quantité d'hydrogène que l'électrolyse de l'eau. Le voltage minimal de

l'électrolyse de l'ammoniac est 0,059 V. L'inconvénient de l'hydrogène produit à partir de l'ammoniac, c'est la présence de traces d'ammoniac et d'oxyde d'azote non convertis dans le courant d'hydrogène.

Parallèlement à la recherche de sources d'énergies renouvelables, plusieurs études se sont concentrées sur le traitement des déchets des eaux usées. Ces dernières années, l'utilisation de l'urine des êtres vivants a suscité un intérêt comme une source renouvelable pour la production d'hydrogène, par voie électrochimique. Dans les urines humaines et animales, le composé organique le plus abondant est l'urée, 2-2,5 wt%. L'urée est stable à température et pression ambiante. Naturellement, l'urée se décompose par hydrolyse en ammoniac et en nitrates, mais, depuis 2002, l'idée de la valorisation de ce déchet s'est développée. L'électrolyse de l'urée permet de synthétiser un hydrogène hautement pur à la cathode et de l'azote avec des traces d'hydrogène à l'anode (Boggs et al., 2009a). L'Université de Ohio depuis 2009 a consacré de nombreuses études à cette production électrochimique, principalement, sur l'augmentation de la surface réelle active de l'électrode (i.e. mousse ou grille métallique) et la réduction du potentiel initial de la réaction. Dans le cas de l'urée, le voltage minimal s'élève à 0,37 V

## 1.5. Objectifs de la thèse

La production d'hydrogène gazeux par l'électrolyse d'une solution aqueuse alcaline d'urée est étudiée dans un système qui fonctionne en continu. L'objectif principal du projet est centré sur la conception et la configuration d'un procédé électrolytique pour le traitement et la valorisation des déchets. L'urine représente un des déchets organiques les plus abondants dans nos sociétés : en moyenne, un adulte produit entre 1,2 et 1,4 litre d'urine par jour. En poids, l'urine contient environ 2-2,5% d'urée (25-39 g<sub>urée</sub>/jour.personne) et chaque molécule d'urée contient quatre atomes d'hydrogène.

L'électrolyse de l'urée a lieu aux conditions de température et pression ambiantes. La réaction produit de l'hydrogène pur au niveau de la cathode, tandis que de l'azote et du dioxyde de carbone se forment à l'anode. La production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'urée présente de nombreux avantages. Théoriquement, le potentiel minimal à appliquer pour la conversion électrochimique de l'urée en hydrogène n'est que de 0,37 V, tandis que l'électrolyse de l'eau, le procédé actuel pour produire de l'hydrogène, nécessite au moins 1,23 V pour fractionner l'eau en hydrogène et oxygène. La production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'urée est donc éco énergétique car elle consomme moins d'énergie que l'électrolyse de l'eau (Boggs et al., 2009a). Par ailleurs, le procédé est plus sûr car la proximité des produits de l'électrolyse de l'eau, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, est dangereuse. Il est bien connu que ce couple donne très facilement une réaction chimique fortement explosive. Les mélanges d'un gaz inflammable tel que l'hydrogène avec un gaz oxydant (tel que l'oxygène pur ou l'air) peuvent réagir de manière explosive si la concentration du gaz inflammable se situe dans le domaine d'inflammabilité (Dagdougui



et al., 2018). En outre, le procédé représente un avantage pour le traitement et la valorisation d'un déchet très abondant sur la planète.

À ce jour, diverses études ont démontré la faisabilité du procédé de l'électrolyse de l'urée à l'aide des électrodes en nickel, mais elles ont tendance à se désactiver au cours de la réaction.

Dans ce contexte, ce projet a pour objectif de :

1. Synthétiser des catalyseurs avec une activité catalytique intéressante pour la réaction d'électro-oxydation de l'urée en milieu alcalin.
2. Caractériser les catalyseurs par différentes techniques, soit physicochimiques (microscopie électrolytique à balayage MEB, la surface spécifique BET et l'analyse chimique par EDS) soit électrochimiques (voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie).
3. Configurer un système de production d'hydrogène en continue à partir de l'électrolyse de l'urée dans une cellule d'électrolyse type micro-flux à l'échelle du laboratoire.
4. Évaluer les paramètres de fonctionnement requis pour la mise à l'échelle optimale et optimiser les conditions de synthèse d'hydrogène par cette technique.
5. Étudier l'électrolyse de l'urée dans le système en régime permanent et transitoire et évaluer son rendement en fonction de certains critères de performances.
6. Tester et comparer les différents catalyseurs synthétisés sur le système en continu pour la production d'hydrogène et la consommation de l'urée.

Pour le premier objectif, des catalyseurs bimétalliques nanostructurés de NiO-Rh et Ni-Co, ont été investigués comme catalyseurs potentiels. La méthode de synthèse hydrothermale sera privilégiée pour obtenir des métaux catalytiques sous forme oxydée et de taille nanométrique.

Afin d'améliorer le rendement du système, des électrodes volumiques, de type mousse métallique, ont été utilisées, parce qu'elles offrent une surface réactionnelle plus grande par unité de volume. En effet, une plus grande surface est disponible pour le dépôt de nanostructures bimétalliques sur la mousse. Par ailleurs, la texture des électrodes volumiques est un facteur promoteur de turbulence qui contribuera à augmenter le coefficient de transfert de matière  $k_d$  entre l'électrolyte et l'électrode et à l'accroissement du courant de densité limite à l'électrode lors de l'électrolyse.

La caractérisation physicochimique permettra la détermination de la forme et la composition métallique des nanostructures synthétisées à la surface de la mousse. Dans ce sens, la caractérisation physicochimique va être reliée au comportement électrochimique des électrodes. L'analyse au niveau électrochimique permettra de déterminer les indicateurs clés des électrodes performantes, comme la densité de courant d'oxydation maximale, le potentiel de début de la réaction et la stabilité de chaque catalyseur, par rapport à l'électrode non-modifiée.

La configuration du système en continu constitue la partie centrale du projet. Pour le troisième objectif, l'élément principal de la configuration est la cellule électrolytique à micro-flux. Tandis que les principaux paramètres déterminants du débit du gaz hydrogène produit dans un réacteur électrochimique sont le débit d'alimentation de l'électrolyte, le voltage de cellule, la concentration de l'électrolyte et le catalyseur déposé sur la surface des électrodes, une étude paramétrique est réalisée. Ensuite, une étude détaillée du comportement de chaque électrode synthétisée.

L'objectif final étant d'apprécier l'intérêt d'utiliser un déchet comme source renouvelable pour la production d'hydrogène, les discussions des résultats seront axées principalement sur l'influence des catalyseurs sur la production totale d'hydrogène, la consommation de l'urée au cours de la réaction et l'importance des paramètres qui semblent clés dans l'amélioration de la compétitivité du procédé.

---

# Chapitre 2. Étude du système modèle : l'oxydation électrochimique de l'urée

## 2.1. Introduction

L'étude bibliographique générale du premier chapitre a permis de se familiariser avec les avancées technologiques pour la production d'hydrogène, spécifiquement sur l'électrolyse de systèmes organiques. Ce second chapitre sera consacré à l'étude d'une réaction modèle pour la production d'hydrogène à travers des méthodes électrochimiques. Au terme d'une étude bibliographique des différentes réactions possibles, nous avons sélectionné l'oxydation électrochimique de l'urée. Le traitement électrochimique de l'urée pour la production d'hydrogène a plusieurs avantages :

- ✓ Traitement d'un déchet local abondant
- ✓ Énergétiquement plus favorable que l'électrolyse de l'eau
- ✓ La réaction utilise les conditions standard de température et de pression (CSTP)
- ✓ Réaction notablement plus sûre que l'électrolyse de l'eau

Ce chapitre a pour objectif la présentation des différents aspects liés à la synthèse du catalyseur pour l'électrolyse de l'urée. Une analyse détaillée des méthodes de synthèse sera réalisée pour les divers électro-catalyseurs préparés pour l'électrolyse de l'urée. Ainsi, un résumé des analyses physico-chimiques et électrochimiques de chaque catalyseur sera réalisé et présenté dans des tableaux. Cette analyse permettra de déterminer les types d'électro-catalyseurs les plus efficaces pour l'électrolyse de l'urée.

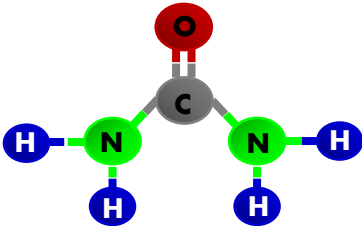
## 2.2. Propriétés de l'urée

L'urée est une substance cristalline, ininflammable, incolore et inodore à l'état pur et stable à température et pression ambiante. Les propriétés physiques de l'urée sont résumées dans le Tableau 2-1. L'urée a une masse volumique de  $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$  et elle est très soluble dans l'eau ( $1079 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20 \text{ °C}$ ). Son point de fusion est de  $133 \text{ °C}$  alors que son point d'ébullition est de  $135 \text{ °C}$ , mais elle se décompose avant ébullition. L'urée pure n'est pas toxique sauf en cas d'ingestion importante. Lorsqu'elle est chauffée pour se décomposer, elle émet des fumées toxiques d'oxydes d'azote. L'urée solide ne présente pas de risque d'incendie ou d'explosion, si ce n'est à l'état de poussière, comme tout produit pulvérulent.

L'urée contient deux groupes amines (**H-N-H**) reliés par un groupe fonctionnel carbonyle (**C=O**). La molécule d'urée contient 47 % d'azote, 27 % d'oxygène, 20 % de carbone et 6 % d'hydrogène. La

molécule contient 4 liaisons covalentes N-H, 4 liaisons covalentes entre l'atome de carbone et les atomes d'azote (liaisons simples) et d'oxygène (liaison double). La  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  est une molécule polaire.

Tableau 2-1. Propriétés physiques de l'urée à l'état solide (Meessen, 2010)

	Propriétés	Valeur
	Formule moléculaire	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
	Masse moléculaire	$60,06 \text{ g.mol}^{-1}$
	Masse volumique à 20 °C	$1,32 \text{ g.cm}^{-3}$
	Point flash	Ininflammable
	Solubilité (eau)	$1079 \text{ g.L}^{-1}$ (20 °C)
	Température de fusion	132,7 à 135 °C

L'urée est une molécule importante pour tous les organismes vivants, par sa participation à des nombreux procédés biologiques et métaboliques (i.e., la décomposition des protéines). L'urée est essentiellement un déchet. Le corps humain produit 20 à 30 g d'urée par jour (Meessen, 2010). Une faible quantité d'urée est excrétée du corps par la sueur humaine. Ainsi, elle est dissoute dans le sang humain avec une concentration d'environ 0,15 et 0,45  $\text{g.L}^{-1}$  (Meessen, 2010). La plupart de l'urée est expulsée par les reins dans l'urine.

Tableau 2-2. Composition chimique de l'urine humaine typique.

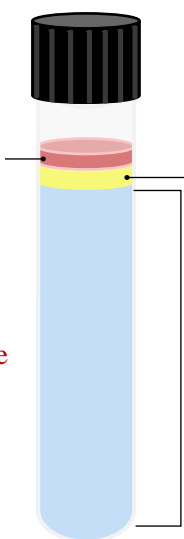
Composants	Composition (%)
Eau	95%
Urée	2%
Créatinine	0,1%
Acide urique	0,03%
Chlore	0,6%
Soufre	0,18%
Sodium	0,1%
Phosphore	0,12%
Ammonium	0,05%
Calcium	0,015%
Magnésium	0,01%
Potassium	0,60%
Protéine	0,0001%

**Acide urique**

**Créatinine**

**Ions :**

- Bicarbonate
- Potassium
- Chlore
- Sodium



**Urée (2 %)**

**Eau (95 %)**

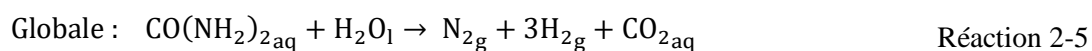
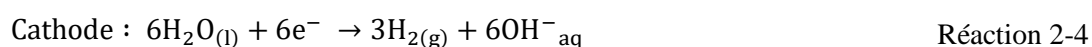
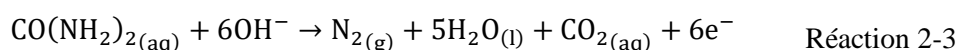
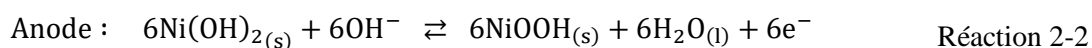
Étant donné que l'urine est produite partout, on estime que 6,4 trillions de litres d'urine sont produits chaque année, ce qui amène les chercheurs à considérer l'urine comme une source d'énergie alternative potentielle qui a été négligée jusqu'à présent (Hajra & Chowdhury, 2014). L'urine humaine est une solution aqueuse composée à plus de 95 % d'eau, les autres constituants étant l'urée, le chlorure, le sodium et d'autres ions dissous, des composés inorganiques et organiques (Tableau 2-2). L'urine est normalement acide, son PH varie de 5 à 6. L'urée, le principal constituant organique de l'urine, peut être séparée en hydrogène (à l'aide d'électrodes). L'hydrogène peut être envoyé dans une pile à combustible alcaline pour produire de l'électricité. En outre, comme sous-produit, nous obtiendrons de l'eau purifiée qui peut être consommée.

### 2.2.1. Réaction d'électro-oxydation de l'urée

L'électro-oxydation de l'urée est une modification de l'électro-oxydation de l'ammoniac pour la production de l'hydrogène vert. Cette approche étudiée depuis 2009, grâce aux recherches de Boggs (Boggs et al., 2009a), propose la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin en présence de catalyseurs à base de Ni. L'électrode de nickel plongée dans une solution alcaline est recouverte spontanément par une couche d'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> (Réaction 2-1).



Dès que la surface de l'électrode est soumise au potentiel de 0,49 V vs. ESH environ dans une solution d'hydroxyde de potassium, le Ni (II) s'oxyde en Ni (III) sous la forme d'oxyhydroxyde de nickel NiOOH (Réaction 2-2), qui est une réaction réversible. Le NiOOH est la forme active du nickel pour réagir avec des molécules organiques. À la suite de la formation du NiOOH, l'urée s'oxyde à l'anode (Réaction 2-3) au potentiel standard de -0,46 V vs. ESH, où du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, de l'azote N<sub>2</sub> et des électrons sont formés. Les électrons parcourent le circuit extérieur et réagissent avec l'eau à la cathode selon la réaction de réduction de l'eau, au potentiel de -0,829 V vs. ESH (Réaction 2-4), où de l'hydrogène gazeux est formé. Et finalement, la réaction globale de l'électrolyse de l'urée est représentée par la Réaction 2-5. Une tension minimale de 0,37 V vs. ESH est thermodynamiquement requis (Boggs et al., 2009a). Cette réaction donne lieu à formation de trois espèces gazeuses : l'hydrogène, le dioxyde de carbone et l'azote. L'électro-oxydation de l'urée se produit selon les réactions suivantes :



### 2.2.2. Voltage minimal de l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin

L'équation de Nernst (Eq. 2-1) permet, à l'échelle globale du réacteur, de calculer le voltage thermodynamique minimal à partir de données thermodynamiques (Coeuret & Storck, 1993).

$$E^0 = \Delta G_f^0 / \nu_e F - (RT_{\text{cell}} / \nu_e F) \cdot \ln \left[ (a_{\text{produits}})^{\nu} / (a_{\text{réactifs}})^{\nu} \right] \quad \text{Eq. 2-1}$$

L'énergie de Gibbs de la solution aqueuse d'urée  $\Delta G_f^0(\text{urée})$  est calculée comme l'enthalpie de Gibbs de l'urée cristalline  $\Delta G_f^0(\text{urée}_s)$  plus l'énergie de Gibbs de la dissolution de l'urée  $\Delta G_f^0(\text{urée}_{\text{diss}})$  à partir de l'urée cristalline (Boggs et al., 2009a). Les données thermodynamiques des produits et des réactifs de l'électrolyse de l'urée ont été collectées de la littérature (Poling et al., 2001). L'énergie de Gibbs de la réaction globale de l'électrolyse de l'urée est calculée selon l'Eq. 2-2, respectivement :

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{f\text{-produits}}^0 - \Delta G_{f\text{-réactifs}}^0 = 214,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Sous l'hypothèse des conditions idéales de pression et de température, l'activité des gaz et de la solution aqueuse d'urée est considérée égale à 1. Par conséquent, le deuxième terme de l'équation Eq. 2-1 est annulé. Le voltage minimal théorique de l'électrolyse de l'urée devient égal à 0,37 V (Eq. 2-3).

$$E_{\text{rev}}^0(T, p) = -\Delta G^0(T, p) / 6F = 0,37 \text{ V} \quad \text{Eq. 2-3}$$

### 2.3. Mécanisme réactionnel

Au cours d'une réaction d'électro-oxydation, la molécule à décomposer est détruite par la soustraction constant des électrons de sa structure, suivie des réactions au sein de la solution (oxydation électrochimique directe, ou électro-oxydation). Le mécanisme de régénération électro-catalytique, souvent appelé EC (électrochimique-chimique) est l'un des plus connus d'un point de vue théorique. Le principe de ce mécanisme considère un processus de transfert électronique précédé ou suivi d'une étape chimique. L'étape chimique intervenant est communément un réarrangement moléculaire, une déshydratation ou hydratation, une protonation ou déprotonation ou une coupure de liaison (Trémillon, 1993).

Le diagnostic qualitatif des réactions chimiques qui précèdent ou suivent un processus redox est une des applications de la voltampérométrie cyclique. Les voltammogrammes cycliques (VC) du comportement du Ni déposé sur une plaque de Ti et une solution alcaline d'urée ( $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'urée) ont été tracés (Vedharathinam & Botte, 2012) pour l'étude du mécanisme réactionnel. L'activité de l'électrode a bien été remarquée avec un pic de densité de courant lors du balayage aller et une diminution simultanée du pic cathodique lors du balayage retour, comparée avec la solution en absence d'urée. Ainsi, un pic anodique a été également visible lors du balayage retour, ce qui explique la

régénération des sites actifs de Ni (III). Cette allure est compatible avec le comportement typique du mécanisme de régénération catalytique EC, qui implique l'oxydation chimique de l'urée en ses produits ainsi que la réduction des espèces Ni (III) en Ni (II), qui est couplée à la régénération électrochimique de Ni (II) en Ni (III).

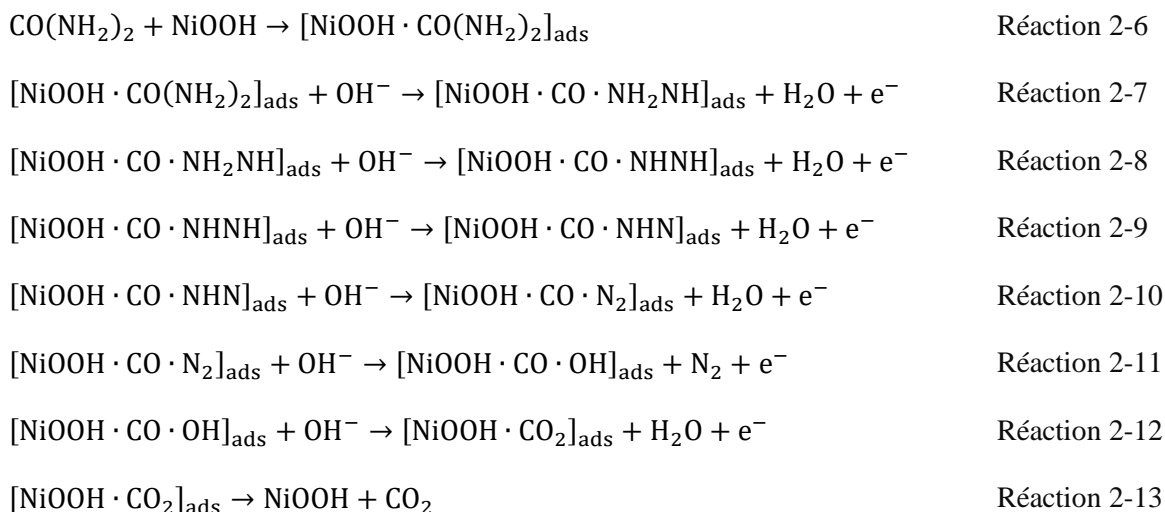
Les mécanismes similaires ont déjà été rapportés pour l'oxydation électrochimique d'autres espèces organiques comme le méthanol (Danaee et al., 2008), l'éthanol (Bach Delpéuch, 2014), l'alcool benzylique (Cognet et al., 1994), l'aspirine (Majdi et al., 2007) et la glucose (Yi et al., 2008), à partir des catalyseurs à base de nickel en milieu alcalin. Les auteurs ont proposé un mécanisme d'oxydation et ont suggéré le NiOOH comme l'électrocatalyseur. Comme la plupart des molécules organiques, l'électro-oxydation de l'urée a lieu soit par un mécanisme direct soit par un mécanisme indirect. La voie directe implique le transfert de l'électron à la molécule d'urée catalysé par le NiOOH. Le mécanisme indirect entraîne l'oxydation chimique de l'urée par le NiOOH et la régénération électro-catalytique.

En 2013 certains auteurs (Vedharathinam & Botte, 2013) ont préparé des composites de Ni déposés sur la surface d'une plaque d'or rugueuse pour l'étude du mécanisme d'oxydation de l'urée à partir de la technique de la spectroscopie Raman in situ. Les auteurs ont vérifié que l'oxydation de l'urée suivait un mécanisme de régénération catalytique (EC). Leur mécanisme propose que le Ni(OH)<sub>2</sub> s'oxydait électrochimiquement en NiOOH et ensuite qu'il catalysait la réaction d'oxydation de l'urée. Le mécanisme d'oxydation indirect de l'urée sur des électrodes à base de Ni en milieu alcalin a bien été confirmé par les mêmes auteurs à partir des expériences sur potentiel d'oscillation à l'aide de la spectrométrie Raman et la VC (Vedharathinam & Botte, 2014). Plus tard, Wang et Botte (D. Wang & Botte, 2014) ont étudié le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation de l'urée en milieu alcalin par une technique de diffraction des rayons X (DRX) in situ combinée avec l'analyse électrochimique pour l'étude des variations structurales des catalyseurs à base de Ni(OH)<sub>2</sub>. Les diffractogrammes DRX ont révélé que le Ni(OH)<sub>2</sub> était électrochimiquement oxydé en NiOOH. Ensuite, le NiOOH généré réagit avec l'urée et il est réduit en Ni(OH)<sub>2</sub>, tandis que l'urée est simultanément oxydée.

### **2.3.1. Adsorption sur la surface de l'électrode**

Les interactions énergétiques entre le NiOOH et la molécule d'urée donnent lieu à l'adsorption des espèces sur la surface de l'électrode. Ces interactions présentent soit une nature électrostatique soit un caractère de liaison covalente (chimisorption), qui est dépendant de la nature chimique du soluté comme celle du solide et son état de surface (Trémillon, 1993). L'adsorption des espèces impliquées dans la réaction est celle qui concerne le plus directement le déroulement de la réaction. Énergétiquement, le phénomène est caractérisé par une variation de l'enthalpie libre molaire qui modifie l'état énergétique des espèces et, par conséquent, leur comportement.

L'électro-oxydation de l'urée implique la génération de 6 électrons et la production de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, comme produits finaux de la réaction. Cette réaction, qui génère jusqu'à 6 électrons, ne peut évidemment pas se faire en une seule étape. Au contraire, il s'agit d'une réaction électrochimique cinétiquement lente, soumise à une succession de réactions élémentaires qui nécessitent la participation de différents intermédiaires de réaction (Daramola et al., 2010; Singh, 2009). Sur ce principe, le mécanisme de la réaction électrochimique de l'urée à l'anode est donné par :



Après la conversion électrochimique en NiOOH (Réaction 2-2), l'adsorption de l'urée à la surface du métal sous forme oxydé NiOOH a lieu rapidement (Réaction 2-6). La deuxième étape du mécanisme présente des réactions successives de déshydrogénation de la molécule d'urée adsorbée à la surface du NiOOH, représentées par les réactions 2-7, 2-8, 2-9 et 2-10. Ces réactions produisent de l'eau et un électron pendant le processus. A l'issue de la Réaction 2-10, où la molécule d'urée a été complètement déprotonée par les ions OH<sup>-</sup>, l'azote reste attaché à la surface métallique. Lors de la Réaction 2-11, l'ion OH<sup>-</sup> au sein de la solution, est adsorbé lorsque l'azote est désorbé, avec une vitesse de réaction de désorption de N<sub>2</sub> qui a été rapportée dans la littérature de 10<sup>8</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Daramola et al., 2010). La Réaction 2-12 montre une déprotonation de la molécule, lorsque le CO<sub>2</sub> reste adsorbé sur le NiOOH. La Réaction 2-13 présente l'étape de désorption du CO<sub>2</sub> de la surface du NiOOH. Certains auteurs ont réalisé une étude DFT (Density Functional Theory), qui a démontré que la désorption du CO<sub>2</sub> est l'étape limitante de la réaction (Daramola et al., 2010). L'ordre de grandeur de la constante de vitesse de désorption est de 10<sup>-65</sup> s<sup>-1</sup>, valeur très faible pour une réaction catalytique. L'analyse DFT a aussi rapporté que le catalyseur NiOOH peut être désactivé par le blocage de la surface due au groupe CO, ce qui génère une diminution du courant faradique au cours de la réaction.



## 2.4. Paramètres opératoires de la réaction

Les variables qui affectent une réaction électrochimique peuvent être reliées à l'électrode, au transfert de matière, facteurs externes et internes et due à la solution électrolytique (Figure 2-1) (Bard & Faulkner, 2001, p. 38). Dans ce sens, l'oxydation anodique de l'urée est un procédé qui dépend du potentiel appliqué, du type de matériel anodique, du type et de la concentration de l'électrolyte, de la concentration de l'urée ainsi que du pH et de la température de la solution.

Notamment, en fonction des conditions du procédé, plusieurs produits finaux de la décomposition de l'urée sont possibles :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CNO}^-$  (ion cyanate),  $\text{NO}_3^-$  (ion nitrate);  $\text{NO}_2^-$  (ion nitrite);  $[\text{N}_2\text{O}_2]^-$  (ion acide hyponitrique),  $\text{N}_2\text{O}$  (protoxyde d'azote),  $\text{NO}_2$  (oxyde d'azote) et  $\text{NH}_3$  (ammoniac) (Simka et al., 2007, 2009).

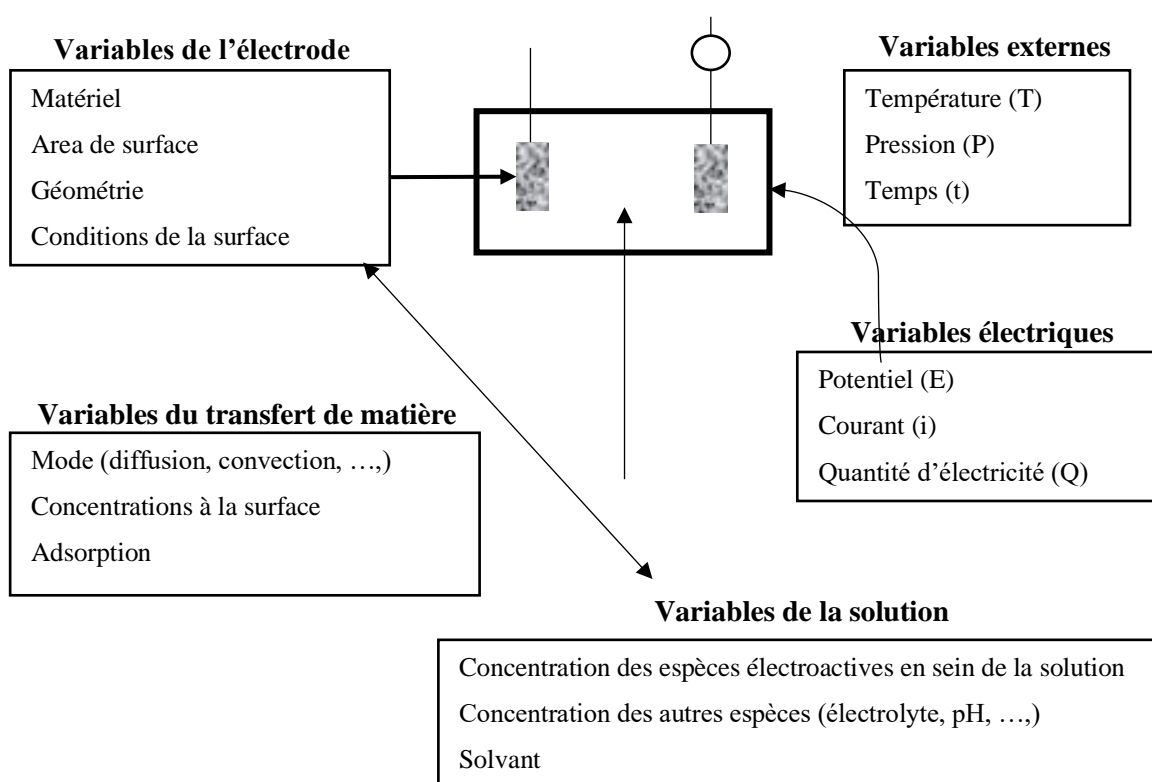


Figure 2-1. Ensemble des variables qui affectent la vitesse de réaction d'une électrode (Adapté avec la permission de (Bard & Faulkner, 2001).

La concentration des espèces actives représente un paramètre déterminant du système. Dans la littérature, différentes concentrations d'urée de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (Vedharathinam & Botte, 2012). Normalement, la concentration d'urée rapportée dans l'urine des humains varie de  $11$  à  $25 \text{ g.L}^{-1}$ , dont  $19,82 \text{ g.L}^{-1}$  ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est la concentration la plus fréquemment utilisée pour les études de l'électro-oxydation de l'urée (Boggs et al., 2009a; Daramola et al., 2010; Singh, 2009; Vedharathinam & Botte, 2012, 2014).

Le pH de la solution joue un rôle important dans la détermination de la stabilité et de l'activité des électrodes. Dans l'électrolyse de l'urée, des conditions alcalines sont souhaitables, car elles favorisent la formation des espèces NiOOH. En outre, le potentiel de début de l'oxydation de l'urée est thermodynamiquement favorable lorsque la concentration en OH<sup>-</sup> augmente (Vedharathinam & Botte, 2012). Par ailleurs, les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude, car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. Les conductivités électriques des solutions aqueuses à 25 °C est de 0,22 et 0,47 S.cm<sup>-1</sup> pour la soude NaOH et la potasse KOH, respectivement (Woo, 1968). L'activité électrochimique des solutions alcalines en présence d'une électrode de mousse de nickel sont appréciées dans la Figure 2-2.

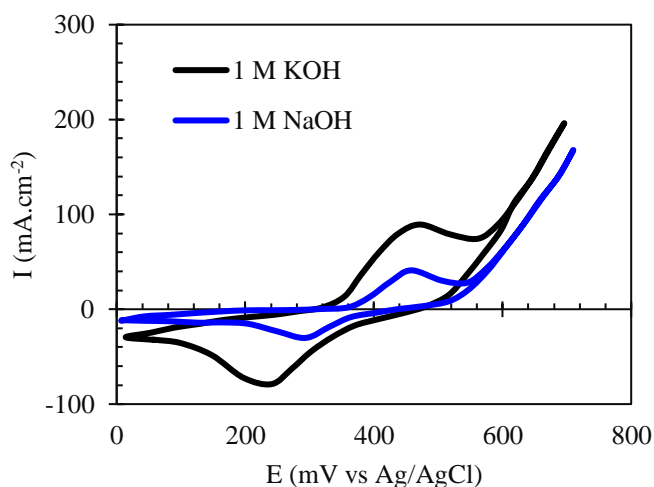


Figure 2-2. Activité catalytique de l'électrode de mousse de nickel dans 1 M NaOH et 1 M KOH ;  $v$  : 20 mV.s<sup>-1</sup> ;  $A_e = 10$  cm<sup>2</sup>.

Des températures au-dessus de 100 °C ne sont pas souhaitables pour l'électrolyse de l'urée parce que, cela peut générer des co-réactions non désirées comme la thermolyse de l'urée qui donne lieu aux coproduits suivants : biuret, acide cyanurique, ammélide et mélanine (Meessen, 2010). Une plage de température de fonctionnement acceptable peut aller d'environ 20 °C à 30 °C (Botte, 2009). Parmi les variables électriques opératoire, le mode potentiostatique (potentiel fixe/imposé) est spécialement indiqué pour travailler sélectivement sur des substrats qui présentent plusieurs fonctions électroactives. Ce mode de potentiel imposé a été retenu pour l'électrolyse de l'urée, où le voltage est contrôlé et le courant résultant est monitoré et enregistré.

La vitesse de la réaction d'électrolyse est aussi affectée par la charge catalytique, c'est-à-dire, la charge massique de catalyseur déposée sur la surface géométrique de l'électrode (Bard & Faulkner, 2001). En 2014 certains auteurs ont montré qu'une charge massique du catalyseur (nanofeuilles Ni(OH)<sub>2</sub> supportées sur la mousse de nickel) très épaisse tend à augmenter les résistances de transport des

électrons et des ions, ce qui est défavorable pour le rendement catalytique de l'électrode (Wu, Lin, et al., 2014). Afin de réduire la charge des catalyseurs, certains auteurs ont considéré la possibilité de synthétiser des nanostructures catalytiques.

Ainsi, le matériau de l'électrode est un paramètre important en électrochimie parce que le mécanisme et les produits des réactions sont connus pour dépendre fortement du matériau constituant l'électrode et, ainsi dans certains cas, de la préparation de la surface de l'électrode. L'influence des matériaux des électrodes et les électro-catalyseurs constituent une partie très importante des systèmes électrochimiques. L'influence de la structure du support catalytique est, également, un facteur important pour la préparation des électro-catalyseurs. La Figure 2-3 montre un résumé des différents structures et morphologie des support de catalyseur. Les supports métalliques sont présentés, normalement, comme des systèmes unidimensionnels 1 D (fil et électrode en carbone vitreux GCE), bidimensionnels 2 D (feuille, barre, tige, ...) et tridimensionnels 3 D (électrodes volumiques : grille et mousse). Dans ce contexte, la plaque métallique de Ti (Boggs et al., 2009a), la feuille de carbone (D. Wang & Botte, 2014, Abdel Hameed & Medany, 2018), l'électrode de carbone vitreux (D. Wang et al., 2012), la mousse de nickel (Wu, Lin, et al., 2014) et d'autres comme la grille de Ni et la plaque d'acier inox, ont été étudiés comme supports catalytiques efficaces pour la réaction de l'électrolyse de l'urée. La Figure 2-3, présente l'activité catalytique à 500 mV vs. ECS du  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dans une solution alcaline d'urée, en fonction des différents supports métalliques utilisés. Certains auteurs ont étudié l'effet du type de support sur le rendement des systèmes électrochimiques de l'urée (dans  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  KOH et  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée). Les courbes VC à 500 mV ont montré des courants faradiques de  $350 \text{ mA.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$  pour un support en mousse de nickel, contre  $110 \text{ mA.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$  pour un support en feuille d'acier inoxydable (Wu, Lin, et al., 2014).

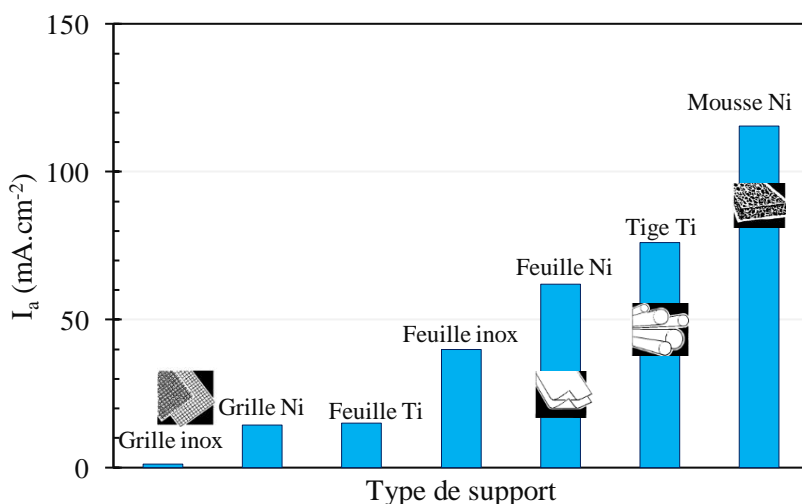


Figure 2-3. Représentation de l'activité électro-catalytique des nanoparticules à base de nickel déposées sur différents types de supports métalliques.

Parmi ces types de supports, les électrodes volumiques offrent une surface réactionnelle plus grande par unité de volume d'encombrement. Les électrodes volumiques présentent une activité catalytique beaucoup plus importante comparée avec d'autres électrodes. Cet accroissement de l'activité électrochimique, résulte de l'augmentation du coefficient de transfert de matière,  $k_d$ , entre l'électrolyte et l'électrode, due à la circulation de l'électrolyte dans les pores.

### 2.4.1. Voltage de cellule ou opératoire, $E_{cell}$

Habituellement, les électrolyseurs ont toujours des pertes qui doivent être compensées par un voltage plus élevé que le voltage minimal d'électrolyse (Laurencelle, 2001). Cette tension inclut le voltage minimal d'électrolyse  $E^0$  (T,p), la surtension globale d'activation des électrodes  $\eta_a$ , la surtension globale de concentration  $\eta_c$  et la résistance globale de la cellule d'électrolyse  $iR_{cell}$ . Le Tableau 2-3 présente toutes les composées du système qui influencent ce voltage de cellule. La formule du  $E_{cell}$  est donnée par l'Eq. 2-4 (Coeuret & Storck, 1993)

$$E_{cell} = E^0 + \eta_a + \eta_c + iR_{cell} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Tableau 2-3. Effets des différentes paramètres sur le voltage de la cellule (Opu, 2015).

Paramètres	Influence
Matériau de l'électrode	$E^0, \eta_a, \eta_c, iR_{cell}$
Pression d'opération	$E^0$
Type d'électrolyte	$iR_{cell}$
Rotation de la barre d'agitation	$iR_{cell}, \eta_a$
Volume d'électrolyte	$iR_{cell}$
Distance entre électrodes	$iR_{cell}$
Concentration de l'électrolyte	$iR_{cell}$
Conception/forme de l'électrode	$iR_{cell}, \eta_a$
Température d'opération	$iR_{cell}, \eta_a, E^0$

Le Tableau 2-3 montre des résultats qui correspondent aux effets de différents facteurs de la cellule qui influencent le voltage appliqué. La surtension d'activation des électrodes  $\eta_a$  correspond à la barrière énergétique à franchir pour déclencher toute réaction électrochimique d'oxydo-réduction, spécifiquement liée au transfert d'électrons qui se produit à l'interface des électrodes. Les surtensions d'activation sont localisées à l'interface électrode/électrolyte dans la zone de la double couche électrochimique (Coeuret & Storck, 1993). La surtension de concentration,  $\eta_c$ , est causée par un gradient de concentration des réactifs ou des produits au sein de l'électrolyte et à la surface de l'électrode, en

raison du faible transport de matière au cours de la réaction (Coeuret & Storck, 1993). Compte tenu du transport de matière limité, les molécules des réactifs ne peuvent pas s'approcher ou les molécules des produits ne peuvent pas s'écartier des sites de réaction sous le courant spécifié, ce qui entraîne un épuisement des réactifs ou une accumulation des produits à la surface de l'électrode. Le terme de  $iR_{\text{cell}}$ , représente la chute ohmique provoquée par la présence de ces résistances pour le système électrolytique global. Ces résistances sont attribuées essentiellement : au circuit électrique externe (i.e. câblage et les connexions aux électrodes), à la couverture partielle des électrodes par les produits formés, au transport des ions, à la membrane séparatrice et à la surtension propre des électrodes (Coeuret & Storck, 1993; Opu, 2015) .

## 2.5. L'électrode à base de mousse de Nickel

L'oxydation de molécules organiques à une électrode de nickel en milieu alcalin fait parvenir de faibles densités de courant (Schäfer, 1987). Pour surmonter cette problématique, les électrodes volumiques sont bien adaptées, car elles présentent une porosité et une surface spécifique importante. L'objectif d'une électrode volumique est d'offrir le maximum de surface réactionnelle par unité de volume, afin de minimiser les coûts d'investissement pour une production donnée (Coeuret & Storck, 1993).

La mousse métallique est un type d'électrode volumique poreuse avec une surface beaucoup plus grande par rapport à la surface géométrique d'une électrode plane. Elle s'agit d'une structure grille réticulée tridimensionnelle (3 D), qui contient un grand volume de pores remplis de vide (Figure 2-4).

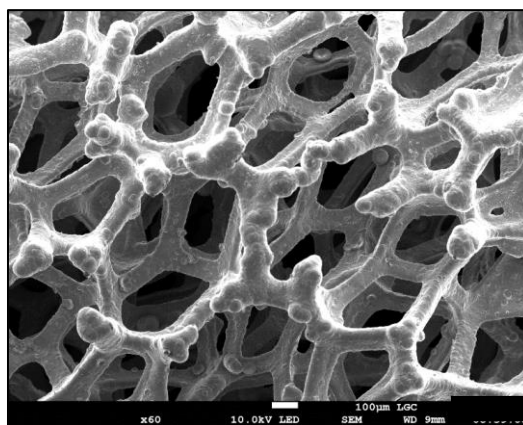


Figure 2-4. Photographies de la mousse de nickel à pores ouverts vue au microscope électronique (MEB).

### 2.5.1. Production industrielle de la mousse de nickel

Les éponges métalliques à pores macroscopiques peuvent être fabriquées à l'aide d'une structure polymérique poreuse. La morphologie est évidemment basée sur la structure de la mousse polymère, ce qui implique certains avantages, comme l'homogénéité des pores.

La méthode de préparation consiste à déposer un revêtement (soit par pulvérisation cathodique, par galvanoplastie ou par dépôt chimique en phase vapeur) du nickel métallique sur un support polymère réticulé, tels que la mousse de polyuréthane. Puis, le support polymère est calciné pour éliminer l'éponge de polyuréthane, dans une atmosphère contrôlée à haute température (pyrolyse). Le nickel métallique qui en résulte est utilisé dans des applications où une conductivité électrique et thermique élevée sont demandées (Recemat BV, 2015).

### 2.5.2. Généralités sur la mousse de Ni

La mousse de nickel est un matériel très léger, avec une haute porosité et une pureté supérieure à 99,9% de nickel (Recemat BV, 2015). La mousse est caractérisée par le nombre de pores présents dans la structure par cm, ce qui détermine son grade. La mousse utilisée dans cette étude comprend environ 20 pores par cm linéaire. La taille moyenne des pores ( $\varnothing$  mm) permet d'identifier la structure cellulaire de la mousse. La densité relative indique le rapport de masse entre la mousse métallique poreuse et la masse du même volume du matériau solide de base. La surface spécifique d'un matériau poreux est définie comme la surface interstitielle des vides et des pores soit par unité de volume apparent ( $S_v, m^2.m^{-3}$ ) du matériau poreux. Physiquement, la surface spécifique représente la capacité d'adsorption d'un matériel. Les propriétés intéressantes de la mousse de Ni comprennent, la faible conductivité thermique, une haute résistance mécanique, une bonne rigidité et une génial perméabilité.

Tableau 2-4. Caractéristiques de la mousse de Ni utilisée comme support pour les catalyseurs monométalliques et bimétalliques (Recemat BV, 2015).

Propriétés théoriques de la mousse	Valeur
Densité brute [ $g.cm^{-3}$ ]	0,45
Porosité [%]	95 %
Grade [Pores. $cm^{-1}$ ]	20
Diamètre de pores $\varnothing$ [mm]	0,4
Densité relative [mousse/Ni solide]	4,8 %
Surface spécifique [ $m^2.m^{-3}$ ]	5400
Résistivité à 20 �C [ $\mu\Omega.cm$ ]	6,9
Conductivité thermique à 0-100 �C [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]	90,9

Les propriétés physiques, thermiques et électriques de la mousse de nickel sont listées dans le Tableau 2-4. La mousse de nickel peut contenir quelques traces d'éléments chimiques résultants du procédé de fabrication comme du fer, du cuivre, du chrome, du chlore, du carbone et d'autres éléments.

## 2.6. Catalyseurs pour l'électrolyse de l'urée

Un dépôt catalytique est utilisé pour réduire les surtensions au cours de l'électrolyse. Les voies de synthèse des catalyseurs électrochimiques constituent une aire de recherche en voie de développement aujourd'hui. Certains auteurs ont étudié différents matériaux d'électrode pour le traitement de l'urée dans un milieu contenant du chlorure (Simka et al., 2007, 2009). Parmi les matériaux catalytiques étudiés, seules les électrodes de (Pt–Ir)<sub>70:30</sub> et (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–IrO<sub>2</sub>)<sub>70:30</sub> supportées sur une tige de Ti étaient suffisamment efficaces pour décomposer l'urée en produits non toxiques (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>). Plus tard, l'électro-oxydation de l'urée en milieu alcalin, a été étudié avec l'objectif de la valorisation de l'urée (urine) et la production directe d'un combustible : l'hydrogène. Les catalyseurs à base de métaux nobles comme le Pt, l'Ir ou le Ru sont coûteux et, par conséquent, des catalyseurs moins chers à base de métaux non nobles ont été considérés pour l'oxydation de molécules organiques en milieu alcalin. Sur ce principe, Boggs et Botte ont démontré par voltampérométrie cyclique qu'une électrode de nickel modifiée à l'oxyhydroxyde de nickel (NOMN) présentait le meilleur rapport entre le potentiel appliqué et le courant obtenu (Boggs et al., 2009a; King & Botte, 2011). L'électrolyse de l'urée avec le Ni a été testée pendant 22 h avec un voltage constant de 1,5 V. Les résultats ont montré des courants faradiques de 20 mA, une conversion de 13 % de la solution d'urée et une production d'H<sub>2</sub> pur à la cathode, N<sub>2</sub> (96,1%) et des petites traces de O<sub>2</sub> (1,9%) côté anode (Boggs et al., 2009a; Botte, 2009).

Cependant, la désactivation des catalyseurs et, par conséquent, la diminution du rendement catalytique a conduit à la recherche de catalyseurs plus adaptés. Les solutions qui ont reçu le plus d'attention pour les chercheurs, ont été la synthèse de catalyseurs nanostructurés, de catalyseurs bimétalliques et de catalyseurs nanostructurés bimétalliques (Sayed et al., 2019). Ces types de catalyseurs peuvent aider à augmenter le rendement catalytique et à limiter la désactivation de l'électrode.

### 2.6.1. Catalyseurs nanostructurés

Depuis 2008, les chercheurs se sont intéressés aux électrodes avec nanostructures de Ni(OH)<sub>2</sub> qui peuvent améliorer les propriétés catalytiques pour l'électrolyse de l'urée. Dans la littérature, il apparaît que les nanostructures montrent une activité catalytique intéressante. La raison de ce comportement est attribuée à la grande surface des nanostructures, ce qui peut, offrir plus des sites actifs, favoriser le transfert d'électrons et améliorer la densité de courant considérablement.

Certains auteurs ont synthétisé de nanofeuilles de Ni(OH)<sub>2</sub> par la méthode d'exfoliation de couches supportées sur une électrode en carbone vitreux (D. Wang et al., 2011) pour l'étude de l'électro-oxydation de l'urée en milieu alcalin. L'analyse électrochimique de l'électro-oxydation de l'urée sur l'électrode modifiée a montré une diminution de 100 mV du potentiel de début de la réaction. Ainsi, la densité de courant anodique a augmenté d'un facteur de 170 par rapport aux électrodes en Ni(OH)<sub>2</sub>

classiques (sans nanostructures). Plus tard, les mêmes auteurs ont synthétisé et caractérisé des nanorubans de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par traitement hydrothermal (D. Wang et al., 2012). La densité de courant spécifique a augmenté d'un facteur de 10 en présence des nanorubans de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , soit  $7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$ , comparé avec  $0,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  sans nanostructures. Ensuite, ils se sont intéressés à la synthèse des nanofeuilles de nickel supportées sur l'oxyde de graphène, à travers la méthode de réduction électrochimique (ERGO) (D. Wang et al., 2013). Ces nanocomposites d'ERGO ont rapporté un effet synergique qui a amélioré la densité de courant anodique et diminué le blocage de la surface catalytique pour l'électro-oxydation de l'urée. Le courant faradique a été doublé en présence des nanocomposites d'ERGO de  $23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , comparé avec  $13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec le Ni pur.

Des nanostructures tridimensionnelles 3 D, sous la forme de nanotubes ouverts de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , (Figure 2-5) ont été déposées sur la mousse de Ni par hydrolyse en présence de nanobâtonnets de ZnO (Ji et al., 2013). Le courant faradique des nanotubes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a atteint  $62,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $500 \text{ mV}$  vs. ECS. Des nanostructures unidimensionnelles, sous forme de nanofilaments de Ni ont été préparées par électrodéposition de Ni sur de l'oxyde d'aluminium anodique (AAO) nanoporeux supporté sur de feuille de Ti (Yan et al., 2014). La caractérisation physicochimique a rapporté la présence de longs nanofilaments avec un diamètre de  $90 \text{ nm}$ , une charge catalytique de  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une surface électrochimiquement active ( $A_{\text{SEA}}$ ) de  $79,1 \text{ cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$ . La densité de courant d'oxydation des nanofilaments de Ni dans  $1 \text{ M KOH} + 0,33 \text{ M}$  d'urée a été d'environ  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ainsi, un réseaux de nanofilaments de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a été synthétisé par la méthode d'électrodéposition, sur un support en polycarbonate (F. Guo et al., 2015). L' $A_{\text{SEA}}$  des nanofilaments de nickel a été de  $25 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et le pic de densité de courant anodique de  $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , dans  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$  et  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'urée avec une stabilité considérable.

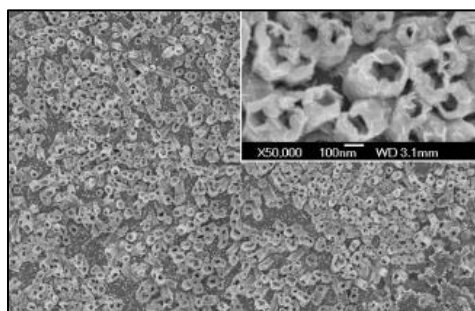


Figure 2-5. Images MEB de nanotubes d'hydroxyde de nickel cultivés sur de la mousse de Ni. Images reproduites avec la permission de Ji et al., 2013.

Autres types de nanostructures récemment synthétisées par électrodéposition, ont été les nanocoupelles et les nanosphères creuses de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Wu, Ji, et al., 2014). La formation des réseaux de nanocoupelles ou des sphères creuses était déterminée pour le temps de déposition. L'analyse par voltampérométrie cyclique des solutions alcalines d'urée a montré une activité catalytique spécifique au-dessus de  $400$



$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  pour les nanocouppelles, tandis que vers  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  pour les sphères creuses (Figure 2-6). La faible activité catalytique des sphères creuses était due à la résistance au transport de l'électrolyte et des gaz à travers les sphères. Suite à la synthèse de nanocouppelles de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , certains auteurs ont préparé de nanofeuilles de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  déposées sur la mousse de Ni par traitement hydrothermal suivi d'une calcination (Wu, Lin, et al., 2014). Les nanofeuilles d'oxyde de nickel se sont révélées être bien ordonnées et alignées verticalement sur la mousse de nickel (Figure 2-6). La charge catalytique rapportée a été de  $0,33 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  et sa caractérisation a mis en évidence la présence de méso/micropores d'une surface spécifique BET ( $A_{\text{BET}}$ ) d'environ  $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . La densité de courant d'oxydation des nanofeuilles de NiO dans une solution alcaline d'urée a été mesurée à  $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  à  $400 \text{ mV vs. ECS}$ .

Les nanoparticules de graphène avec Ni ajouté ont été préparées par flux d'oxyde de graphène avec de l'acétate de nickel à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h, suivi d'une calcination sous une atmosphère d'argon à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (N. A. M. Barakat et al., 2016). La densité de courant dans une solution d'urée 2 M en milieu alcalin était d'environ  $125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . Certains auteurs ont synthétisé de nanoflocons supportés sur la mousse de Ni par déposition électrochimique et une exfoliation in situ des couches de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Ghanem et al., 2017). La caractérisation physicochimique de l'électrode a montré des nanoflocons de 2-3 nm d'épaisseur, d'une surface spécifique BET de  $470 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et  $A_{\text{SEA}}$  de  $154 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . L'électrode avec nanoflocons de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a montré une activité catalytique supérieure pour l'oxydation électrochimique de l'urée en solution alcaline (au-dessus de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $500 \text{ mV vs. ECS}$ ) comparativement à celle avec des nanocouppelles ( $23,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) (Wu, Ji, et al., 2014).

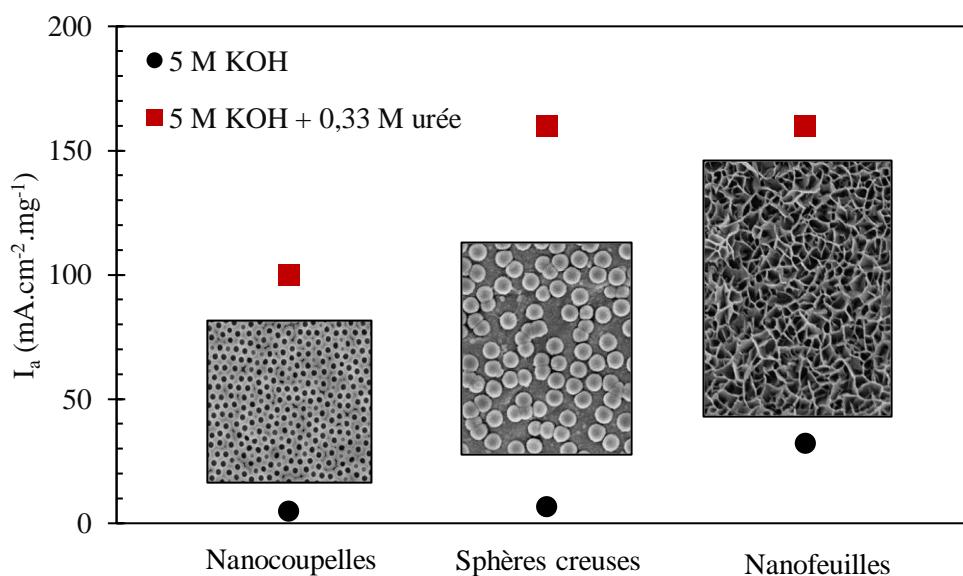


Figure 2-6. Variations de la densité du courant spécifique (en unités de  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) associées à la morphologie de surface de la couche de catalyseur  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Images reproduites avec la permission de (Wu, Ji, et al., 2014; Wu, Lin, et al., 2014).

Le catalyseur au nickel peu coûteux est optimal pour l'oxydation de l'urée en milieu alcalin, mais des améliorations sont nécessaires pour minimiser le blocage de la surface et augmenter la densité de courant. La principale limitation rencontrée avec les électrodes de nanostructures de Ni(OH)<sub>2</sub> concerne la catalyse de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin. Afin d'éviter l'évolution de cette réaction, une des solutions possibles, c'est l'inclusion d'un deuxième ion métallique dans le réseau de l'hydroxyde de nickel.

### 2.6.2. Catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques, en tant qu'électrode 'multifonctionnelle', permettent d'augmenter l'activité catalytique, de diminuer le potentiel de début de la réaction et d'améliorer la stabilité de l'électrode en même temps. Les catalyseurs multi-métalliques ont été étudiés en déposant des métaux du groupe du platine (Ru, Rh, Ir, et Pt) sur un support à base de nickel. Plusieurs auteurs ont synthétisé un électrocatalyseur bimétallique fritté de Ni-Pt pour l'utiliser comme anode pour l'électro-oxydation de l'urée en solution alcaline et le comparer avec le Ni seul et le Ti/Pt (Urbańczyk et al., 2017). L'activité catalytique de l'électrode bimétallique Ni-Pt s'est révélée plus élevée que celle du Ni seul et Ti/Pt, avec une densité de 16,5 mA.cm<sup>-2</sup> à 500 mV vs. ECS. Parmi les métaux nobles étudiés supportés sur le Ni, le Rh a présenté un intérêt particulier pour l'électro-oxydation de l'urée (Boggs et al., 2009a; King & Botte, 2011).

Une étude réalisée en 2013 pour la réaction du reformage à sec du méthane, a démontré l'intérêt du Rh combiné avec le Ni. Certains auteurs ont montré que, le dépôt de faibles quantités de Rh supportés sur des catalyseurs monométalliques à base de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possédaient une activité catalytique plus élevée que les catalyseurs en Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purs (Figure 2-7). L'hypothèse d'un effet synergique entre le Ni et le Rh dans les catalyseurs  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été proposée. La désorption à température programmée du CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD), a démontré la capacité du catalyseur bimétallique Rh/Ni à adsorber et à dissocier des quantités importantes de CO<sub>2</sub> de la surface du catalyseur (Hou & Yashima, 2003). C'est une découverte importante liée à l'électro-oxydation de l'urée, car l'amélioration du rendement observé avec les catalyseurs Ni/Rh peut être liée à la désorption du CO<sub>2</sub>, qui est un produit anodique de la réaction d'oxydation et l'étape limitante de la réaction (Daramola et al., 2010).

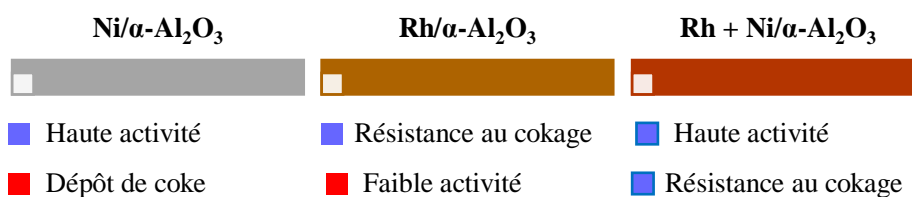


Figure 2-7. Diagramme des propriétés des catalyseurs supportés sur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le reformage à sec du méthane (Hou & Yashima, 2003).

Comme pour le reformage à sec du méthane, le Rh pur n'est pas actif catalytiquement pour l'électrooxydation de l'urée, selon les résultats présentés dans la littérature (Boggs et al., 2009a). Cependant, combiné avec le Ni, il peut améliorer fortement l'activité catalytique de l'électrode. Certains auteurs ont préparé des électrodes en Rh supportées sur une plaque de Ni par électrodéposition (Miller et al., 2012). L'analyse électrochimique dans  $5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH} + 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée a montré une augmentation de la densité de courant anodique de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour les électrodes en Ni et Ni-Rh, respectivement. Également, une légère diminution du potentiel de début de la réaction d'électrooxydation de l'urée de 25 mV en présence de Rh et une amélioration de la stabilité de l'électrode au cours du temps ont été rapportées.

L'effet du Co sur des électrodes à base de  $\text{Ni(OH)}_2$  a également été étudié depuis 1988. L'analyse d'un système alcalin à  $5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$ , a signalé que l'ajoute de Co à l'électrode de  $\text{Ni(OH)}_2$  : permet au nickel d'atteindre un état d'oxydation plus élevé, d'augmenter la surtension de la réaction de dégagement d'oxygène (OER) et, en plus, il favorise l'utilisation de la matière active (Armstrong et al., 1988). Dans l'électro-oxydation de l'urée, le Co pur n'est pas un catalyseur actif. Cependant, l'incorporation du cobalt au nickel (nickel cobaltite,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) a réduit considérablement le potentiel initial d'oxydation du Ni (II) à Ni (III) et, par conséquent, a diminué le potentiel d'électro-oxydation de l'urée (Yan et al., 2012a). Les études électrochimiques, dans une solution alcaline contenant de l'urée, ont démontré que le potentiel initial d'électro-oxydation de l'urée diminue, jusqu'à ce qu'il atteigne environ 43 wt % de contenu en Co et ne présentant pas d'activité catalytique à 100 wt% Co, bien représenté dans la Figure 2-8. Selon leurs hypothèses, l'incorporation du Co à la surface de l'électrode génère de plus en plus de défaut de la structure catalytique du  $\text{Ni(OH)}_2$  (qui dit plus de défauts, dit aussi plus des sites actifs disponibles). Par ailleurs, il a été observé que le Co tend à diminuer les densités des pics anodiques, c'est-à-dire, l'activité catalytique de l'électrode.

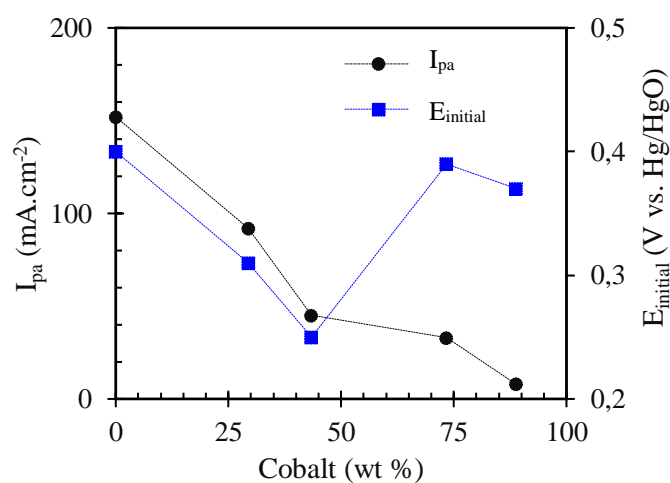


Figure 2-8. Tracé du pic de densité de courant ( $I_{pa}$ ) et le potentiel de début ( $E_{initial}$ ) en fonction du contenu du Co pour l'électrooxydation de l'urée (Yan et al., 2012a).

Le catalyseur à base de Ni-Zn a été rapporté comme favorable pour améliorer l'activité catalytique et diminuer le potentiel initial de la réaction d'oxydation de l'urée. Le pic de la densité de courant anodique a augmenté de  $22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour l'électrode en Ni à  $67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour l'électrode Ni-Zn ( $\text{Ni}_{62}\text{Zn}_{38}$ ) et le potentiel de début a diminué de 40 mV pour l'électrode de Ni-Zn (Yan et al., 2012b). Une électrode trimétallique à base de Ni-Co-Zn a été également préparée par électrodéposition. L'activité catalytique de l'électrode trimétallique Ni-Zn-Co ( $\text{Ni}_{51}\text{Zn}_{30}\text{Co}_{19}$ ) a diminué, due à la présence du cobalt, comparée avec celle du Ni-Zn, mais le potentiel de début de la réaction a diminué 80 mV.

### 2.6.3. Catalyseurs nanostructurés bimétalliques

Les différentes nanostructures (uni, bi et tridimensionnelles), qui fonctionnent comme catalyseurs actifs, ont été étudiées en conjonction avec les électro-catalyseurs bimétalliques. Des catalyseurs sous forme de nanoclusters de Ni déposés sur carbure de tungstène, Ni-WC/C, ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation séquentielle et utilisés pour l'électro-oxydation de l'urée (L. Wang et al., 2014). La présence de WC permet la synthèse de nanoparticules uniformes, qui présentent une excellente activité et stabilité pour l'électro-oxydation de l'urée (nanoclusters montrés dans la Figure 2-9). L'addition de WC au Ni/C a augmenté la surface électrochimiquement active de  $14,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour le Ni/C jusqu'à  $50,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et, par conséquent, la densité de courant pour l'oxydation de l'urée atteint vers  $700 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  pour l'électrode avec 20% Ni et 20% WC. Les auteurs ont considéré que l'activité du catalyseur résultait de l'effet synergique entre le Ni et le WC, ainsi que de la morphologie des nanostructures du composite. Sur la même ligne, certains auteurs ont synthétisé des nanoparticules de NiO supportées sur des nanotubes de carbone à parois multiples Ni-WC, par électrodéposition (Lohrasbi & Asgari, 2015) et par imprégnation séquentielle (L. Wang et al., 2015). Ces dernières nanostructures de Ni-WC uniformes, présentent plus de sites disponibles et une réduction de la résistance de transfert d'électron de l'oxydation de l'urée (L. Wang et al., 2015). L' $A_{\text{SEA}}$  de Ni-WC est de  $114 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , lorsque la densité de courant du Ni-WC est de 3 à 15 fois supérieure à celle des catalyseurs en Ni-WC/C et Ni/C, respectivement.

Des nanofeuilles de  $\text{NiMoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (présentées dans la Figure 2-9) sur la mousse de Ni ont été synthétisées à partir d'un traitement hydrothermal à  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h (Liang et al., 2015). L'électrode obtenue a présenté une activité et une stabilité catalytique élevées dans l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin. La caractérisation de la surface spécifique de l'électrode en présence de Mo a été de  $102 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , contre  $54 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'électrode sans Mo. La densité de courant anodique dans  $1 \text{ M KOH} + 0,33 \text{ M}$  d'urée était de  $830 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  à 500 mV, laquelle était environ 4 fois plus élevée que l'électrode en  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sans Mo. Récemment, des nanotiges  $\text{NiMoS}$  supportées sur une maille de Ti et encapsulées par des nanofeuilles minces ont été préparées (X. Wang et al., 2018). Les nanotiges ont été synthétisées par traitement hydrothermal suivi par une sulfonation. L'analyse électrochimique dans une solution alcaline

avec de l'urée, par voltampérométrie linéaire, a montré un pic de densité de courant anodique de  $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $0,5 \text{ V}$ , ce qui a donné une réduction du potentiel en comparaison avec les nanofilaments de Ni (Yan et al., 2014). D'autres auteurs ont préparé des nanofibres de Ni-Mn supportées sur une électrode en carbone, par la méthode d'électro-filage suivie d'une calcination sous Ar à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 h (N. Barakat et al., 2016). L'addition de Mn sur Ni/C a produit un catalyseur stable pour l'électro-oxydation de l'urée. La densité de courant anodique dans  $1 \text{ M KOH} + 0,33 \text{ M}$  d'urée était de  $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  avec un potentiel initial de  $290 \text{ mV vs. ECS}$  (Figure 2-9).

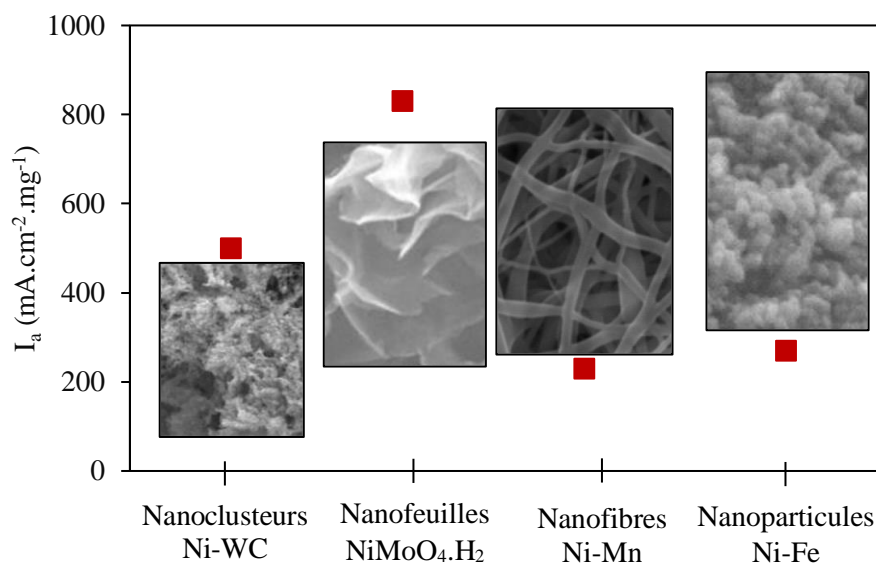


Figure 2-9. Comparaison de l'activité catalytique de diverses électrodes bimétalliques nanostructurées. Les densités de courants spécifiques sont présentées dans une solution  $1 \text{ M KOH} + 0,33 \text{ M}$  d'urée au potentiel de  $500 \text{ mV}$ . Images reproduites avec la permission de L. Wang et al., 2014; Liang et al., 2015; Wu et al., 2017; N. Barakat et al., 2016, respectivement.

Des nanoparticules de NiFe encapsulées dans du carbone (CE-NiFe) et supportées par une mousse de Ni, ont été synthétisées par pyrolyse thermique (Wu et al., 2017). Les électrodes préparées possédaient une charge catalytique de  $0,15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de nanoparticules de NiFe encapsulées (Figure 2-9). La caractérisation physico-chimique des nanostructures a estimé une  $A_{\text{BET}}$  de  $80 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , une  $A_{\text{SEA}}$  de  $16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et une taille moyenne des pores de  $2,4 \text{ nm}$ . Les analyses électrochimiques ont montré que le CE-NiFe permet de diminuer le potentiel initial et augmenter la densité de courant anodique de l'électrooxydation de l'urée. La densité de courant anodique observée à  $0,5 \text{ V}$  dans  $1 \text{ M KOH} + 0,33 \text{ M}$  d'urée a été de  $68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour le CE-NiFe et la mousse sans dépôt, respectivement.

### 2.6.3.1. Catalyseurs nanostructurés bimétalliques en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

En 2008, Vidotti et al. ont étudié l'électro-oxydation de l'urée à travers des électrodes qui contenaient des nanostructures de nickel/cobalt Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> synthétisées par la méthode sonochimique et déposées sur l'oxyde d'indium-étain (ITO) par électrodéposition (Vidotti et al., 2008). La caractérisation physico-chimique a montré des particules de 2 à 5 nm de diamètre, dont la forme n'était pas bien définie. La caractérisation électrochimique, dans 0,1 M KOH en présence d'urée, a présenté une diminution du pic de densité de courant anodique de 0,480 à 0,210 mA.cm<sup>-2</sup> pour le Ni(OH)<sub>2</sub> et Ni<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>, respectivement. Par contre, le potentiel initial de la réaction a diminué 185 mV pour l'électrode de Ni<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>, comparé avec l'électrode avec Ni(OH)<sub>2</sub>.

Des nanocomposites sous la forme de nanofilaments bimétalliques de Ni-Co ont été préparés par la technique d'électrodéposition avec une charge massique catalytique de 1,3 mg.cm<sup>-2</sup> (Yan et al., 2015). Les couches de nanofilaments de Ni-Co déposées sur la surface de l'électrode, ont augmenté 3 fois la densité de courant anodique dans 1 M KOH + 0,33 M d'urée (nanofilaments de la Figure 2-10). Également, une diminution du potentiel de début de la réaction d'environ 30 mV pour les nanofilaments Ni-Co par rapport aux nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub> a été rapporté.

Les nanostructures en 3 D permettent de réduire la résistance, facilitent le flux de l'électrolyte et le transport des électrons et augmentent la surface de contact électrode – électrolyte. Le potentiel initial de la réaction d'électrolyse de l'urée a diminué environ 60 mV comparé avec celle de nanoparticules de NiO. Certains auteurs ont étudié l'effet des nanoparticules de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ni<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>), sous la forme de fleurs, supportées sur une feuille de carbone et d'acier inox synthétisées par la méthode hydrothermale (Schranck et al., 2018). Les nanofleurs ont formé des clusters, qui ressemblaient à ceux rapportées précédemment (D. Wang et al., 2017). La densité de courant anodique dans 1 M KOH en présence de 0,33 M d'urée à 0,50 V a donné 12,2 et 10,1 mA.cm<sup>-2</sup> pour les nanofleurs supportées sur une feuille de carbone (nanofleurs de la Figure 2-10) et d'acier inox, respectivement. Les nanofleurs de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont diminué le voltage initial environ 40 mV au total, par rapport à l'électrode en NiO.

En 2017, d'autres auteurs ont synthétisé des nanofeuilles en 2 D de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ni<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>) à partir de la méthode hydrothermale suivie par un traitement de calcination, et supportées sur une maille d'acier inox (D. Wang et al., 2017). La caractérisation physicochimique de la surface spécifique BET des nanoparticules a été de 65,6 et 5,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Ni(OH)<sub>2</sub>, respectivement. Les nanoparticules de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont montré une diminution du potentiel initial de la réaction d'électrolyse de l'urée (5 mol.L<sup>-1</sup> KOH + 0,33 mol.L<sup>-1</sup> d'urée) de 80 mV comparé avec celle de nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub>. La densité de courant anodique a augmenté de 3,6 mA.cm<sup>-2</sup> pour les nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub> à 108 mA.cm<sup>-2</sup> pour les NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 0,6 V vs. Hg/HgO, mais l'activité catalytique à long terme était à améliorer. Certains auteurs ont proposé une amélioration de cette électrode avec la préparation d'un réseau de nanofilaments de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sous la forme d'une nanostructure en 3 D, déposées sur une feuille

en fibre de carbone (Yang et al., 2017). La densité de courant anodique dans 1 M KOH + 0,33 M d'urée a augmenté énormément en présence des nanofilaments de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  à  $240 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mg}^{-1}$  (Figure 2-11) c'est-à-dire, presque 3 fois plus que les nanofeuilles en 2 D  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (D. Wang et al., 2017).

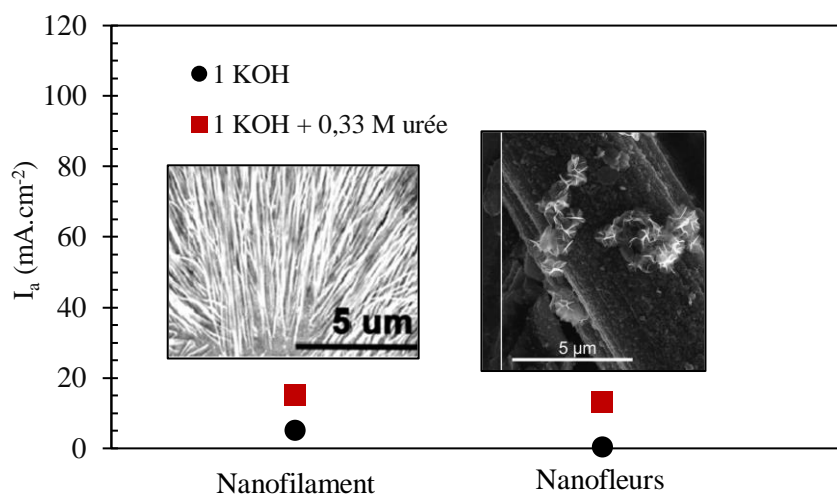


Figure 2-10. Variations de la densité du courant (en unités de  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) associées à la morphologie de surface de la couche de catalyseur  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  à  $400 \text{ mV vs Hg/HgO}$ . Images reproduites avec la permission de Yan et al., 2015; Schranck et al., 2018; respectivement.

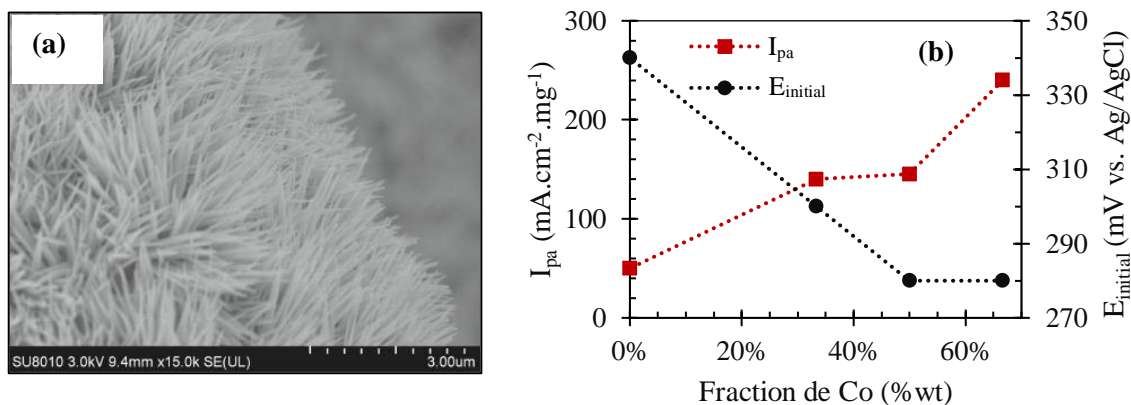


Figure 2-11. (a) Images de la MEB et (b) courbe de densité de courant et potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée en fonction de la composition de Co des nanofilaments de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Image prise avec la permission de Yang et al., 2017.

### 2.6.3.2. Catalyseurs nanostructurés bimétalliques en $\text{Ni}_x\text{-Rh}_y$

Des nanoparticules de  $\text{Ni}_{100-x}\text{Rh}_y$  ont été synthétisées par l'imprégnation de poudre de graphite avec des solutions aqueuses de sels de nickel et de rhodium, suivi par une réduction sous  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (Mirzaei et al., 2019). La taille des nanoparticules obtenues a varié de  $15 \text{ nm}$  pour le Ni pur à  $2 \text{ nm}$  pour Rh pur.

La densité de courant anodique dans 1 M KOH en présence de 0,33 M d'urée, a montré que l'électrode avec le meilleur rendement était le Ni<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>, avec 183,3 mA.cm<sup>-2</sup>, comparé avec l'électrode en absence de Rh de 113 mA.cm<sup>-2</sup> (Figure 2-12a). Comparé avec le nickel pur, une augmentation de la performance électro-catalytique des composites est observée pour une fraction de rhodium jusqu'à environ 30 at.% et une dégradation au-delà. Contrairement aux conclusions présentées par certains auteurs (King & Botte, 2011) sur la possibilité d'un effet synergique entre le Ni et le Rh, ces auteurs (Mirzaei et al., 2019) ont réfuté cette hypothèse. Selon leurs études, l'addition de Rh au nickel a diminué la taille des nanoparticules et ainsi maximisé la quantité de sites Ni (II / III) qui réagissent avec l'urée. Ainsi, une diminution du potentiel initial de l'électrooxydation de l'urée (Figure 2-12b), en fonction de la fraction de rhodium jusqu'à environ 25 at.%. Au-delà de 25 at. % Rh, le potentiel commence à augmenter jusqu'à 0,32 mV pour l'électrode en présence de 75% Rh.

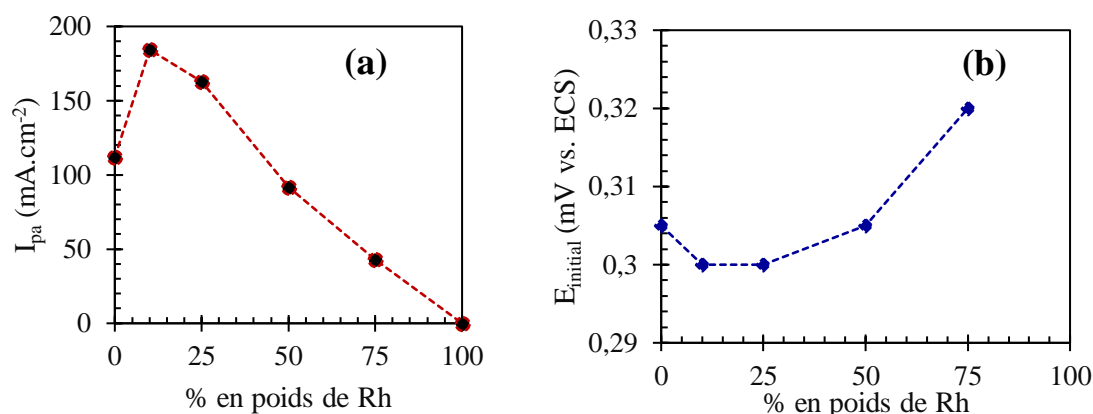


Figure 2-12. (a) Évolution de pic de la densité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) et (b) du potentiel initial ( $E_{initial}$ ) mesurée en fonction de la fraction de rhodium, dans KOH 1 mol.L<sup>-1</sup> avec de l'urée à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, à 10 mV.s<sup>-1</sup>.

Dans la même ligne, certains auteurs ont investigué des particules poreuses de Ni-Rh qui ont été déposées sur la mousse de Ni par l'électrodéposition en deux étapes : une électrodéposition en présence d'un agent structurant (bulles d'hydrogène) pour la déposition de Ni sur la mousse de Ni, suivi par une deuxième étape d'électrodéposition classique de Rh sur la surface de Ni/mousse Ni (Qian et al., 2020). Les structures des Figure 2-13a et b montrent que les dépôts de Ni sont composés de nombreuses microparticules. Après électrodéposition de Rh sur la mousse de Ni/Ni, la morphologie poreuse de la mousse de Ni-Rh/Ni reste bonne, mais sa taille de particule augmente (Figure 2-13b), et la surface des particules est plus grosse que celle de la mousse de Ni/Ni (Figure 2-13a). La surface réelle des nanoparticules de Ni-Rh/mousse de Ni a été 20 fois plus grande que sa contrepartie en Ni seul. Ces résultats ont été en accord avec l'hypothèse d'un effet promoteur de l'augmentation de la rugosité sur la surface réelle due au Rh. Qui dit plus de rugosité, dit plus de sites Ni(OH)<sub>2</sub> disponibles pour l'échange



électrode – électrolyte et aussi une surface spécifique plus importante. La présence de rhodium dans l'électrooxydation de l'urée n'a pas montré d'effet sur le potentiel de début de la réaction.

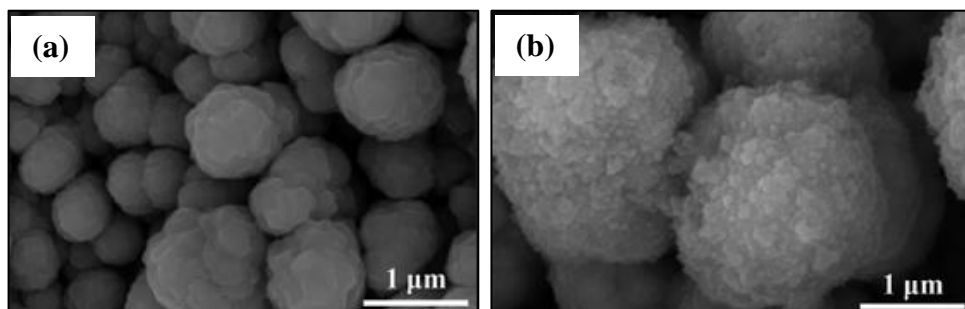


Figure 2-13. Morphologies par MEB de la mousse de Ni/Ni (a) et de mousse de Ni-Rh/Ni (b). Images prises avec la permission de Qian et al., 2020.

#### 2.6.4. Conclusions préliminaires

En résumé, l'analyse électrochimique d'une solution alcaline d'urée en utilisant des électrodes avec dépôt de nanostructures de grande surface de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , comme les nanofeuilles, nanocoupelles ou nanoclusters montre une activité catalytique plus importante que sa contrepartie sous la forme de nanotubes, de nanofilaments ou de nanoflocons. Selon les résultats rapportés dans la littérature, l'incorporation de nanostructures de cobalt au nickel (nickel cobaltite,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), pour la réaction électrooxydation de l'urée, tends à réduire le potentiel de début d'électrooxydation de l'urée et améliorer sa stabilité au cours de la réaction (Yan et al., 2012a). Physiquement, ce comportement a été expliqué par deux raisons : le Ni atteint un état d'oxydation plus élevé et, ainsi, le Co favorise le transfert d'électrons pendant la réaction.

Par ailleurs, les nanostructures de Ni-Rh ont aussi une excellente activité catalytique pour l'électrooxydation de l'urée, qui n'a pas été tellement étudiée, mais qui présentent des propriétés très intéressantes. En accord avec la littérature, le mélange Ni-Rh permet d'améliorer l'activité catalytique, favorise la dispersion du Ni et déplace vers des valeurs plus élevées la réaction de dégagement d'oxygène (OER).

#### 2.7. Conclusion

On a pu constater sur ce chapitre que l'électrolyse de l'urée est une réaction qui implique plusieurs étapes successives de désintégration de la molécule de l'urée sur des électrodes à base de nickel. Ces réactions donnent lieu à des réactions successives d'adsorption et de désorption des composants de la réaction. L'étape limitante de l'électro-oxydation de l'urée est la désorption du  $\text{CO}_2$  de la surface du

catalyseur, qui tend à désactiver le catalyseur au cours de la réaction. Le problème majeur de ce type de catalyseur est sa désactivation, qui influe négativement sur les performances catalytiques.

Dans la plupart des travaux actuels sur la préparation d'électrodes à base de Ni, les chercheurs se concentrent sur deux facteurs principalement : l'amélioration de l' $A_{SEA}$  de l'électrode, ce qui augmente la densité de courant anodique et renforcer la stabilité au cours de la réaction et la diminution du potentiel d'oxydation.

L'incorporation des structures de taille nanométrique dans les électrodes pour augmenter l' $A_{SEA}$ , ou l'ajoute de métaux nobles ou d'autres, peuvent modifier le potentiel de départ de la réaction d'électro-oxydation de l'urée. Malheureusement, il a été démontré que la diminution du potentiel de début est généralement associée à une diminution de la densité de courant anodique pour les électrodes en présence de Co. Ainsi, certains auteurs ont constaté que le rhodium est plus actif, sélectif et résistant au dépôt de coke sur la surface catalytique.

La mousse de Ni, en tant qu'électrode volumique, présente une excellente activité catalytique. L'utilisation des électrodes volumiques pour l'électrolyse de l'urée permet d'optimiser la production d'hydrogène en offrant une grande surface de contact liquide - solide. Le gain de surface géométrique, et particulièrement de surface active due à l'utilisation d'électrode volumique, permet d'accroître le rapport productivité/investissement.

Enfin, étant donné l'objectif de cette thèse, nous avons porté un intérêt particulier à la synthèse de catalyseurs électrochimiques nanostructurés bimétalliques, spécialement sur le  $NiCo_2O_4$  et le  $Ni_x-Rh_y$ . Dans ce qui précède, nous avons présenté les voies de synthèse disponibles dans la littérature. Parmi ces méthodes de synthèse, la méthode hydrothermale présente des avantages, en comparaison avec les autres techniques : synthèse des structures bien définies, une méthode relativement facile à mettre en œuvre et adaptée à la synthèse de nanostructures sur la surface d'une électrode volumique comme la mousse.

Tableau 2-5. Résumé des méthodes de synthèse des catalyseurs en fonction du matériel anodique et du support utilisé.

Matériel de l'anode/support	Méthode de synthèse	Référence
<b>ÉLECTRODES AVEC DIFFÉRENTS SUPPORTS MÉTALLIQUES</b>		
Particules Ni(OH) <sub>2</sub> /plaque de Au	Électrodéposition	(Vedharathinam & Botte, 2013)
Nanorubans Ni(OH) <sub>2</sub> /GCE	Hydrothermale	(D. Wang et al., 2012)
Nanofeuilles NiO/ Mousse de Ni	Hydrothermale	(Wu, Lin, et al., 2014)
Nanofeuilles Ni(OH) <sub>2</sub> /GCE	Exfoliation par couches	(D. Wang et al., 2011)
Nanocomposites ERGO-Ni/GCE	Réduction électrochimique	(D. Wang et al., 2013)
Nanotubes Ni(OH) <sub>2</sub> /mousse Ni	Hydrolyse et électrodéposition	(Ji et al., 2013)
Nanofilaments Ni/ feuille de Ti	Électrodéposition	(Yan et al., 2014)
Nanofilaments NiO/ feuille de Ni	Électrodéposition	(F. Guo et al., 2015)
Nanocoupes/sphères Ni(OH) <sub>2</sub> /feuille inox	Électrodéposition	(Wu, Ji, et al., 2014)
Nanoflacons Ni(OH) <sub>2</sub> / Mousse de Ni	Déposition chimique et exfoliation	(Ghanem et al., 2017)
Nanotubes Ni/MWCNT	Décomposition thermique	(Bian et al., 2017)
<b>NANOSTRUCTURES BIMÉTALLIQUES</b>		
Nanoclusters Ni-WC/C	Imprégnation séquentielle	(L. Wang et al., 2014)
Nanotubes Ni-WC/MWCNT	Imprégnation	(L. Wang et al., 2015)
Nanotubes NiO-WC/MWCNT	Électrodéposition	(Lohrasbi & Asgari, 2015)
Nanofeuilles NiMoO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O/mousse de Ni	Hydrothermale	(Liang et al., 2015)
Nanotiges NiMoS / maille de Ti	Hydrothermale et sulfonation	(X. Wang et al., 2018)
Nanofibres Ni-Mn / C	Electrospinning et calcination	(N. Barakat et al., 2016)
Nanoparticules NiFe/ mousse de Ni	Pyrolyse thermique	(Wu et al., 2017)
Nanostructures NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ITO	Électrodéposition	(Vidotti et al., 2008)
Nanofilaments NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AAO	Électrodéposition	(Yan et al., 2015)
Nanofeuilles NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / maille inox	Hydrothermale	(D. Wang et al., 2017)
Nanofeuilles NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Carbone	Hydrothermale	(Yang et al., 2017)
Nanofleurs Ni-Co/ feuille carbone-inox	Hydrothermale	(Schranck et al., 2018a)
Nanoparticules Ni <sub>100-x</sub> Rh <sub>x</sub> /C	Déposition chimique	(Mirzaei et al., 2019)
Grains Ni-Rh / mousse de Ni	Électrodéposition	(Qian et al., 2020)

---

## **Chapitre 3. Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation**

### **3.1. Introduction**

Ce chapitre est entièrement consacré aux méthodes et appareillages utilisés au cours de ce travail. Il est divisé en deux parties principales : (A) synthèse et caractérisation des électro-catalyseurs et (B) cellule de synthèse d'hydrogène en continu. La 'Synthèse et caractérisation des électro-catalyseurs', décrit la méthode hydrothermale de synthèse des catalyseurs, le dispositif expérimental et le protocole opératoire de la mise en place. Aussi, l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique et électrochimique des nanostructures. Les protocoles de préparation et d'activation de la surface des électrodes sont également décrits.

La Partie B présente une description du système qui a permis de tester les électro-catalyseurs nanostructurés préparés auparavant, supportés sur une électrode volumique 3D. Cette partie est consacrée à la description de l'installation globale de production d'hydrogène dans une cellule électrochimique type micro-flux. Aussi, les techniques d'analyse de la solution d'électrolyse et les gaz produits lors de l'électrolyse de l'urée sont présentées.

### **Parte A- Synthèse et caractérisation des électro-catalyseurs**

Ce chapitre résume les principaux protocoles opératoires et méthodes de caractérisation employés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, les méthodes générales de synthèse de nanoparticules sont présentées. Ensuite, les méthodes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sont détaillées.

### **3.2. Méthode de synthèse de nanoparticules**

#### **3.2.1. Synthèse de nanoparticules par traitement hydrothermal**

La réaction hydrothermale est basée sur la cristallisation de nanoparticules à partir d'une solution aqueuse qui contient le précurseur à haute température et à haute pression, pour la préparation des particules fines d'oxyde. La morphologie des nanostructures est ajustée en modifiant les paramètres expérimentaux. Ce type de synthèse est réalisée dans un autoclave, récipient étanche capable de supporter une pression élevée, afin de dépasser la température d'ébullition du solvant employé. Dans le cas de l'eau, cela permet de réaliser des traitements thermiques supérieurs à 100°C en milieu aqueux.

La croissance de ces nanoparticules est le résultat de la solubilité du précurseur dans l'eau à la température et à la pression expérimentales, dans un réacteur hydrothermal. La pression relativement élevée permet de synthétiser des phases cristallines qui sont instables dans des conditions de fonctionnement normales. Un gradient de température est maintenu dans le réacteur : à l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un support, produisant ainsi les nanoparticules.

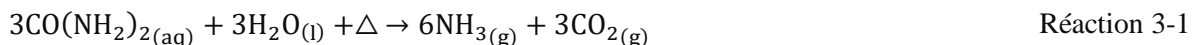
La popularité de la procédure hydrothermale de synthèse de nanoparticules est, due à sa haute efficacité et à sa simplicité de mise en œuvre, pour obtenir des conditions de croissance adéquates. Cette méthode ne permet pas d'obtenir des produits ayant un haut degré de cristallinité en raison de la formation de certains précipités amorphes. Pour compenser ce problème, un post-traitement thermique est nécessaire pour assurer des structures entièrement cristallines.

La solution précurseur contient 3 composants très importants (Li et al., 2015) :

- (a) Précurseur : source de métal en solution aqueuse. Dans notre cas, il s'agit de sels de nickel, de rhodium ou de cobalt (i.e.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) ;
- (b) Minéralisateur : son rôle est de contrôler le pH de la solution.
- (c) Additif : il a pour fonction de contrôler la morphologie.

Le pH de la solution joue un rôle significatif sur la taille et la cristallinité des nanoparticules. Certains auteurs introduisent une faible quantité d'hydroxyde d'ammonium (D. Wang et al., 2012), d'éthanol (Schranck et al., 2018) ou d'urée (Wu, Lin, et al., 2014) dans la solution précurseur, afin d'améliorer la cinétique de cristallisation. On a considéré l'utilisation de l'urée comme un agent ayant un double rôle, qui fonctionne comme un minéralisateur et comme un additif.

Une fois que la température de la solution précurseur commence à augmenter dans le réacteur hydrothermal, l'urée se décompose, ce qui produit des ions  $\text{HO}^-$  qui donne lieu à l'alcalinisation de la solution (F. Wang et al., 2018). La formation des ions  $\text{HO}^-$  à partir de l'urée passe par la dissolution de cette dernière en milieu aqueux (Réaction 3-1), ce qui produit l'ammoniac et le dioxyde de carbone. Ensuite, l'ammoniac dissout dans l'eau génère les ions ammonium et hydroxyde (Réaction 3-2).



### 3.2.2. Présentation du réacteur hydrothermal

Le réacteur hydrothermal est constitué d'un autoclave, revêtu de PTFE. Il est composé de deux parties : une enveloppe extérieure en acier inoxydable (SS 304) et un revêtement intérieur en PTFE de 150 mL avec un couvercle en PTFE. La partie interne en PTFE contient la solution de précurseur et le support

de catalyseur (Figure 3-1). Le réacteur est soumis à une auto-pression, c'est-à-dire, une pression générée à l'intérieur du réacteur scellé. Le réacteur opère de manière isotherme (température constante). L'autoclave entier doit être placé dans le four à la température de synthèse. L'achèvement de la réaction est obtenu lorsque le réacteur est froid.

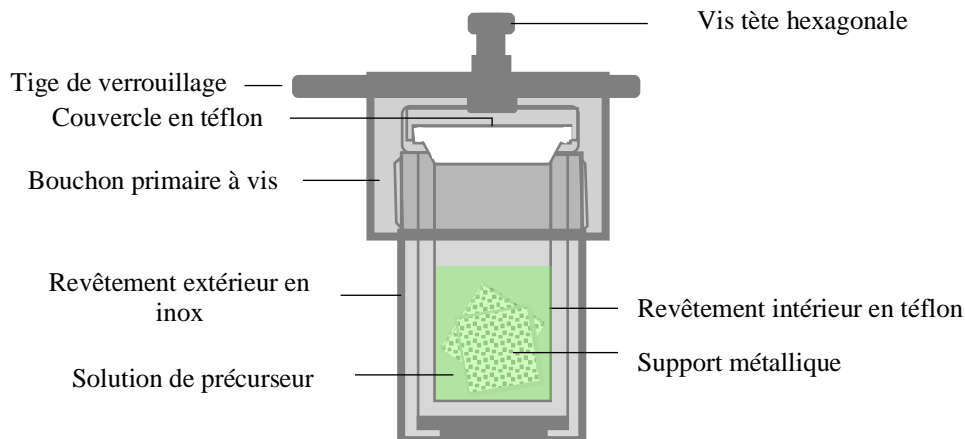


Figure 3-1. Représentation intérieure du réacteur hydrothermal utilisé.

### 3.2.3. Étude de la température de réaction dans la synthèse hydrothermale

La température de synthèse hydrothermale est un paramètre très important pour les nanoparticules préparées par cette méthode. De la littérature on a considéré deux températures différentes pour étudier l'influence sur les analyses électrochimiques dans l'urée. L'étude de ce paramètre a été effectuée dans le cadre de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel. Dans ce sens, sous les mêmes conditions opératoires, nous avons utilisé deux températures de synthèse hydrothermale différentes : 95 °C (Wu, Lin, et al., 2014) et 120 °C (Schranck et al., 2018).

Dans une procédure typique,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,8 mmol) et l'urée (4 mmol) ont été dissous dans de l'eau déionisée (80 mL) sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Le mélange a ensuite été transféré dans l'autoclave en acier inoxydable revêtu de PTFE. La mousse de nickel et un filament de nickel ont été utilisés comme supports de catalyseur. La mousse et le filament de nickel prétraités ont été introduits dans l'autoclave pour la réaction hydrothermale. L'autoclave a été fermé, puis chauffé à 95 °C et maintenue à cette température pendant 8 heures dans un four électrique. Après refroidissement à température ambiante, chaque électrode a été rincée plusieurs fois avec de l'eau déionisée, puis séchée à 100 °C pendant 1 heure. Ces nanoparticules ont été nommées NiO-95. La même procédure a été suivie pour la synthèse à 120 °C (nommées NiO-120). Finalement, les électrodes ont été calcinées à 300 °C pendant 2 heures. La charge massique du catalyseur en  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , a été calculée comme la différence en poids des électrodes avant le traitement hydrothermal et après la calcination, par rapport à la surface géométrique du support.

### 3.2.4. Protocole de synthèse des électrocatalyseurs de matériaux à base de Nickel

### 3.2.5. Préparation de la surface réactionnelle

Les supports de catalyseur utilisés pour l'électrolyse sont les mousses de nickel, qui serviront en tant qu'anode et cathode dans le système en continu. Par ailleurs, une électrode massive de nickel de 1 mm de diamètre et 150 mm de longueur a été utilisée pour la caractérisation électrochimique, puis une mousse de nickel de 1 cm x 1 cm pour la caractérisation physico-chimique des nanoparticules.

Nos supports de catalyseur de mousse de nickel doivent subir un traitement préalable avant d'être introduites dans le traitement hydrothermal. Dans le cas du filament de nickel, il doit être d'abord, poli avec du papier émeri d'une taille de grain d'environ 65 mm, et ensuite nettoyé. Ainsi, avant chaque synthèse, on décape les supports de catalyseur à base de nickel avec l'acide chlorhydrique HCl à 1 M, pendant 10 minutes, pour éliminer les oxydes présents à la surface. Ensuite, l'immersion dans l'acétone pure 99% pendant 10 minutes, élimine toute trace de contaminants de la surface. On rince les supports de catalyseur avec l'eau distillée après chaque étape. Finalement, on sèche à 100 °C.

### 3.2.6. Protocole de préparation des solutions de précurseurs catalytiques

La synthèse des catalyseurs suit toujours le même protocole opératoire. Le sel métallique (ou les sels métalliques, si le précurseur visé est bimétallique) à une concentration donnée est dissout sous agitation dans 80 mL d'eau déionisée. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes, puis 0,08 mol d'urée (4,80 g) sont ajoutés à la solution et le pH du milieu est mesuré. De cette manière, deux solutions de précurseurs monométalliques au nickel, deux solutions de précurseurs Ni-Co et deux solutions de précurseurs Ni-Rh ont été préparées. Leurs dénominations et leurs caractéristiques sont recensées dans les tableaux ci-après (Tableaux 3-1, 3-2 et 3-3).

Tableau 3-1. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO).

Dénomination de la solution de précurseur	C <sub>Ni</sub> (M)	n <sub>Ni</sub> (mol)
NiO-0,25	0,25	0,02
NiO-1	1,00	0,08

Tableau 3-2. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de nickel cobalt (NCO).

Dénomination de la solution de précurseur	C <sub>Ni</sub> (M)	C <sub>Co</sub> (M)	n <sub>Ni</sub> (mol)	n <sub>Co</sub> (mol)
NCO-20	4	1	0,32	0,02
NCO-50	1	1	0,08	0,08

Tableau 3-3. Composition des solutions de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de nickel rhodium (NiO-Rh).

Dénomination de la solution de précurseur	$C_{Ni}$ (M)	$C_{Rh}$ (M)	$n_{Ni}$ (mol)	$n_{Rh}$ (mol)
NiO-Rh <sub>4</sub>	0,25	0,015	0,02	0,001
NiO-Rh <sub>1</sub>	1,00	0,015	0,08	0,001

### 3.2.7. Protocole opératoire de la synthèse des nanostructures

Les supports de catalyseurs à base de nickel (la mousse et le filament de nickel) prétraités et ensuite la solution de précurseur sont introduits dans l'autoclave. Le réacteur hydrothermal est bouché, puis placé dans l'étuve (Venti-Line, 56 Prime), où la température est maintenue constante à 120 °C, pendant 14 heures. Après ce temps, la réaction est arrêtée en retirant le réacteur de l'étuve. Après refroidissement à température ambiante (20-25 °C), le réacteur scellé est ouvert. Tous les supports de catalyseurs avec les nanostructures attachées à la surface sont rincés plusieurs fois à l'eau dé-ionisée, puis séchées à 100 °C pendant 1 heure dans l'étuve. Finalement, toutes les électrodes sont calcinées sous air à 300 °C pendant 2 heures dans un four (Thermolyne, 47900), pour convertir l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel. La Figure 3-2 présente un diagramme du protocole opératoire de la synthèse des nanoparticules.

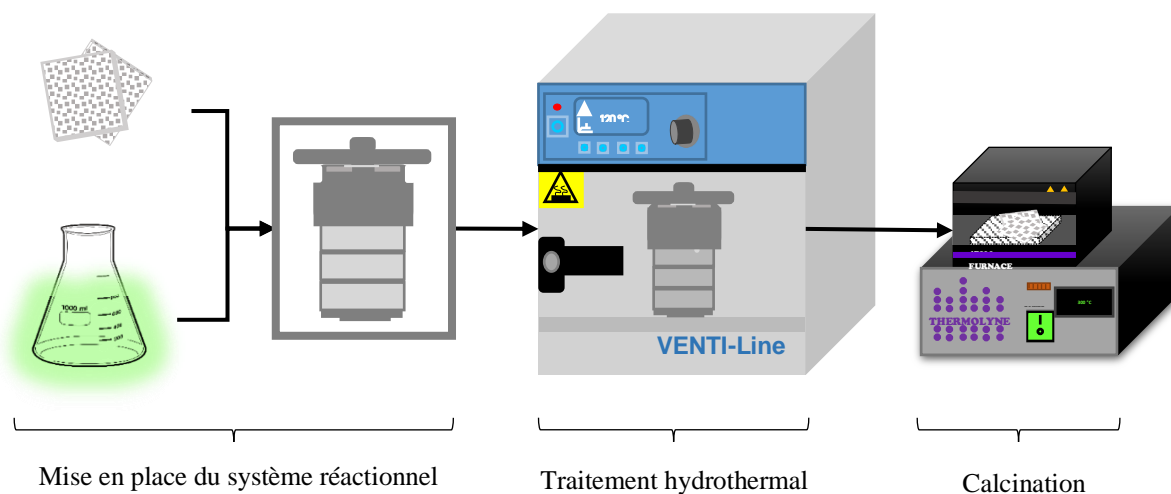


Figure 3-2. Protocole opératoire de la synthèse hydrothermale des nanostructures en trois étapes : la mise en place du système hydrothermal, la réaction hydrothermale et la calcination.



### **3.3. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules**

Une série de techniques d'analyse structurale et morphologique ont été réalisées afin de caractériser les nanoparticules. La caractérisation des nanoparticules a été faite sur les échantillons déjà traités par calcination. Avant cette étape de caractérisation, les échantillons doivent être totalement secs, sinon, la vaporisation d'eau obstruera le faisceau d'électrons et interférera avec la qualité de l'image. La préparation des échantillons comprenait un dégazage sous vide pendant plusieurs heures avant l'analyse, pour éliminer tout contaminant de la structure poreuse. Ce prétraitement a été réalisé pendant toute la nuit pour tous les échantillons.

#### **3.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La MEB est une technique non destructive cruciale pour caractériser les matériaux solides. La MEB donne des informations sur l'échantillon reliées à la morphologie, la composition chimique et la structure cristalline (Cheng, 1999). La MEB permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides et poreux de haute résolution et avec une grande profondeur de champ et avec du relief de la surface des échantillons (EAG Lab, 1999).

Le microscope électronique à balayage est équipé d'une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons. Un faisceau d'électrons est formé à partir de la source d'électrons. Grâce aux lentilles électromagnétiques, ce faisceau d'électrons est focalisé directement sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires, qui sont ensuite détectés et convertis en signaux électriques (LinkiLab, 2019). En balayant le faisceau et en détectant la variation du nombre d'électrons diffusés dans toute la surface de l'échantillon, les signaux qui dérivent des interactions électron-échantillon sont collectés, traités et traduits en pixels dans un monitor pour former une image de la surface en 3 D.

La morphologie et composition chimique des électrodes avec dépôt des nanoparticules a été caractérisée à l'aide de la MEB. Les images des électrodes préparées ont été obtenues avec une microscope type JEOL JSM-7100F qui possédait un canon à émission de champ (FEG) de haute résolution.

#### **3.3.2. La microanalyse X (EDS)**

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique souvent couplée à la microscopie électronique à balayage, via l'émission dans la gamme de rayonnement X. En combinaison à la MEB, l'analyse EDS donne l'analyse élémentaire sur des surfaces d'analyse jusqu'à des tailles de l'ordre du nanomètre. Le faisceau d'électrons de MEB sert également à ioniser les atomes pour qu'ils émettent des rayons X, donc, l'énergie est fortement dépendant de la composition élémentaire de l'échantillon. La technique EDS utilise la sensibilité du détecteur à l'énergie des photons X émis par les

atomes qui contiennent l'échantillon (EAG Lab, 1999). Les spectres EDS révèlent directement la présence d'éléments atomiques dans l'échantillon.

La composition chimique des nanoparticules déposées sur la surface de la mousse a été déterminée avec la spectroscopie de dispersion d'énergie X-ray. La MEB a été couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie Oxford ASDD X-Max 50 mm<sup>2</sup>, de la marque Oxford Instruments.

### 3.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La température de calcination est un paramètre essentiel qui influence le comportement électrochimique et la surface spécifique des nanoparticules. L'analyse ATG a été faite sur la mousse de nickel pour déterminer la température optimale de calcination : oxydation de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> en l'oxyde de nickel NiO. Les échantillons sont étudiés dans la plage de température de 30 jusqu'à 400 °C avec une rampe de température de 10 °C.min<sup>-1</sup>, dans un creuset en alumine (Tableau 3-4). Un second creuset vide est utilisé comme référence. L'analyse est réalisée dans une atmosphère d'azote. Le thermogravimètre utilisé est un modèle ATG-Q600 de la marque TA Instruments.

Tableau 3-4. Conditions d'analyse pour l'ATG-ATD

Conditions	Unités	Valeur
Vitesse de chauffage	°C.min <sup>-1</sup>	10
Plage de température	°C	30 – 400
Q <sub>N2</sub>	mL.min <sup>-1</sup>	2

### 3.3.4. Mesure des surfaces spécifiques par analyse BET

La méthode BET (Brunauer – Emmett – Teller) permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon. Cette technique d'analyse est basée sur l'adsorption, suivi pour une désorption d'une monocouche d'un gaz (N<sub>2</sub>, Ar ou Kr) à basse température, à la surface de l'échantillon. La quantité de gaz adsorbée est tracée en fonction de la pression relative. Ces courbes sont appelées des isothermes. La surface spécifique représente la surface totale d'un échantillon par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules du gaz, exprimée en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La surface spécifique des catalyseurs a été calculée à partir des isothermes correspondants en appliquant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller pour une gamme de pression relative (p/p<sup>0</sup>) de N<sub>2</sub>.

La surface BET a été mesurée par l'adsorption d'azote à -195,8 °C dans un appareil Tristar 3.00 de Micromeritics. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ont été obtenues sur un analyseur Micromeritics TriStar 3000 à -196 °C sur une large gamme de pression relative, de 0,01 à 0,995. Le logiciel d'exploitation (TriStar II Plus Version 3.00) offre la possibilité de tracer les isothermes à partir

d'une pression d'équilibre basse, de calculer les surfaces spécifiques, notamment par le modèle BET, et de déterminer le volume et les distributions de tailles de pores par la méthode BJH.

### 3.4. Caractérisations électrochimiques des nanoparticules

Pour l'ensemble des mesures réalisées dans ce travail, des procédures électrochimiques ont été élaborées à partir de différentes méthodes d'analyses électrochimiques qui seront présentées par la suite. Ces techniques électrochimiques sont : la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel (VC) et la chronoampérométrie (CA). Toujours afin de pouvoir comparer les résultats, les procédures sont restées les mêmes pour l'ensemble des catalyseurs. Les caractéristiques des électrodes et de l'électrolyte sont résumées dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5. Protocole du système pour l'analyse des électrodes à base de nickel.

Caractéristiques du système	
Anode	Filament de nickel, 0,16 cm <sup>2</sup>
Cathode	Mousse de nickel, 2,0 cm <sup>2</sup>
Électrolyte support, C <sub>KOH</sub>	KOH (5,0 mol.L <sup>-1</sup> )
Espèces actives, C <sub>CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,33 mol.L <sup>-1</sup> )

#### 3.4.1. Réacteur électrochimique de taille analytique à trois électrodes

Les électrodes préparées ont été analysées dans un réacteur à trois électrodes, pour l'étude électrochimique des nanoparticules electrocatalytiques synthétisées. Le système est constitué d'une électrode de travail (ET), d'une électrode auxiliaire (EA) et d'une électrode de référence (ER). La réaction électrochimique d'intérêts se passe à l'électrode de travail. Le corps du réacteur est en verre sous la forme d'un ballon avec quatre orifices (Figure 3-3). Une des ouvertures de la cellule électrochimique est utilisée pour l'électrode de travail, l'autre pour l'électrode auxiliaire, la troisième pour l'électrode de référence et la dernière pour le dégazage de la solution avec d'azote.

L'électrode de travail utilisée est un filament de Ni (1,0 mm de diamètre, pureté 99 %) qui a été soumis auparavant au traitement hydrothermal pour le dépôt des nanoparticules. La surface géométrique de l'électrode de travail est de 0,16 cm<sup>2</sup>. L'électrode auxiliaire utilisée pour les essais électrochimiques est une mousse de Ni (1,3 x 1,0 cm, 20 pores.cm<sup>-1</sup>; 1,6 mm d'épaisseur). Un fil de Ni (1,0 mm de diamètre, pureté 99,5 %) a été soudé sur la mousse de Ni pour l'utiliser comme collecteur de courant de la cathode. La mousse de Ni est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. L'électrode au calomel saturée (ECS), en solution aqueuse saturée de chlorure de potassium (KCl), a été introduite dans le réacteur comme électrode de référence. Les valeurs de potentiel

sont mesurées par rapport au ECS en KCl ( $E = 242 \text{ mV vs. ENH}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'électrode de référence est placée proche de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. La distance de séparation entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est  $\sim 0,5 \text{ cm}$ , la distance entre l'électrode de travail et l'auxiliaire est de  $\sim 1,0 \text{ cm}$ .

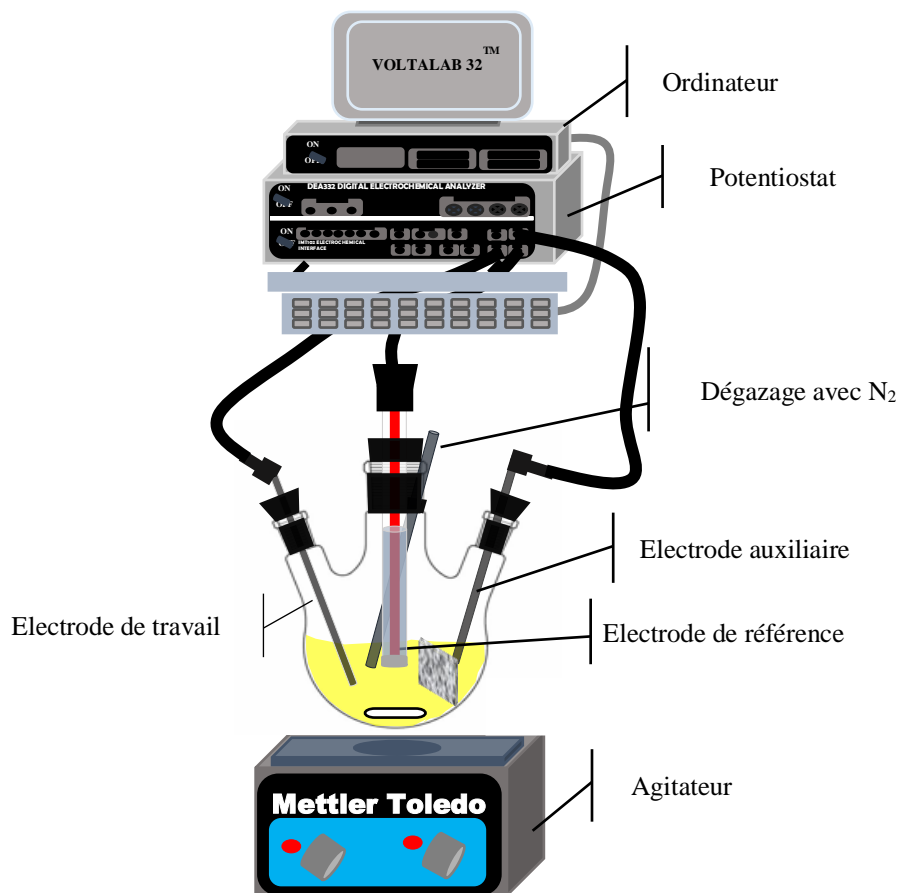


Figure 3-3. Représentation schématique du montage électrochimique : Potentiostat-Galvanostat piloté par logiciel VoltaLab et cellule électrochimique de réaction sous un agitateur et une barre magnétique.

L'électrode de travail et la contre électrode sont attachées au potentiostat par des pinces crocodile d'acier, qui assurent la conductivité électrique. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur électrochimique numérique Radiometer Model DEA 332 équipé d'une interface électrochimique IMT 102 et un ordinateur personnel a été utilisé pour le stockage et l'enregistrement des données. Toutes les acquisitions de données au cours de mesures électrochimiques ont été enregistrées sur l'ordinateur via l'interface RS-232 avec le logiciel VoltaMaster 2. La représentation schématique de toute l'installation d'analyse électrochimique des électro-catalyseurs est montrée sur la Figure 3-3.

Les analyses électrochimiques ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote), pour éliminer les gaz indésirables dissous dans la solution qui peuvent être réactifs. Pour optimiser ce processus, la solution est vigoureusement agitée lors du barbotage à l'azote pendant 10 minutes. Le volume de la solution électrolytique utilisée est de 20 mL. Les mesures ont été faites à température ambiante.

### 3.4.2. Préparation et activation de la surface modifiée/réactionnelle

Avant toute analyse électrochimique, les électrodes sont nettoyées par immersion dans l'acétone et l'eau distillée séparées pendant 10 minutes. Après le rinçage de la surface réactionnelle, l'activation de la surface réactionnelle est une étape très importante dans les analyses électrochimiques. En effet, la surface du matériau peut être recouverte d'oxyde ou d'impuretés. Des cycles d'activation par voltampérométrie cyclique (allers – retours) sont appliqués pour obtenir des conditions de surface reproductible, nous avons considéré une vingtaine de cycles. Les conditions opératoires sont précisées dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6. Protocole d'activation des électrodes à base de nickel.

	<b>Activation</b>
Méthode	Voltampérométrie cyclique
Électrolyte support, $C_{\text{KOH}}$	KOH (5,0 mol.L <sup>-1</sup> )
Désaération	10 min
Vitesse de balayage, $v$	20 mV.s <sup>-1</sup>
Nombre de scans, $N_{\text{cycles}}$	20
Range de potentiel	0 à 800 mV vs. ECS à KCl <sub>sat.</sub>

### 3.4.3. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse dans laquelle le potentiel cyclique appliqué varie entre les bornes  $E_1$  et  $E_2$  en fonction du temps (Figure 3-4a). Le graphique qui en résulte présente le courant résultant en fonction du potentiel (Figure 3-4b), dû à la réduction et à l'oxydation des espèces présentes en solution à l'électrode de travail. L'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique réside dans la possibilité d'effectuer une analyse des procédés électrochimiques des espèces électro-actives dans les deux sens de réaction (Trémillon, 1993). Par ailleurs, la voltammétrie cyclique est grandement utilisée pour la caractérisation des électrodes. Elle peut être utilisée pour déterminer l'activité d'un matériau pour une réaction donnée, l'aire de surface réelle, etc.

Les voltampérogrammes sont obtenus en l'absence de toute convention, aussi, le flux par migration est minimisé par l'addition d'un excès de l'électrolyte support. Un voltammogramme est obtenu lorsqu'un cycle complet est réalisé : augmentation du potentiel de la borne inférieure à la borne supérieure, puis retour à la borne inférieure. La forme du voltammogramme dépend du choix des bornes, de la vitesse

de variation du potentiel et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail. La voltampérométrie cyclique résulte donc d'un balayage aller-retour de potentiel.

Lors des travaux présentés dans ce manuscrit, cette technique a été utilisée pour obtenir les voltammogrammes caractéristiques des différentes électrodes préparées. Ces mesures ont permis de déterminer les phénomènes ayant lieu à l'interface couche catalytique catalyseur/électrolyte. Les densités de courant ont été normalisées avec la surface géométrique de l'électrode de travail. Les conditions de caractérisation sont détaillées dans le Tableau 3-7.

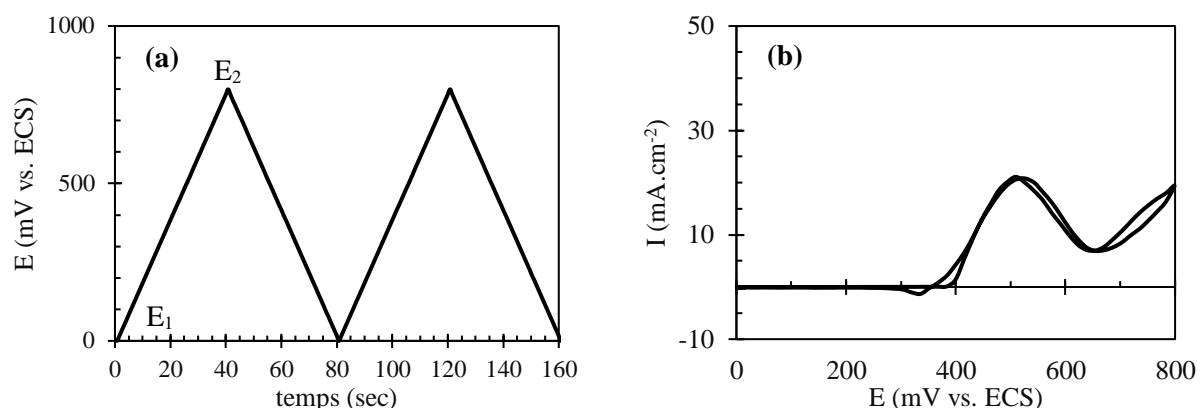


Figure 3-4. (a) Variation du potentiel entre les bornes  $E_1$  et  $E_2$  en fonction du temps à  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et (b) densité de courant en fonction du potentiel appliqué dans  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH et  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'urée.

Tableau 3-7. Protocole de l'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique (VC) des électrodes à base de nickel.

Analyse électrochimique	
Électrolyte support, $C_{\text{KOH}}$	KOH ( $5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Espèces actives	Urée, ( $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Désaération	10 min
Vitesse de balayage, $v$	$20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Nombre de cycles $N_{\text{cycles}}$	5
Range de potentiel appliqué	0 à 800 mV vs. ECS à $\text{KCl}_{\text{sat}}$ .

#### 3.4.4. Chronoampérométrie – mesures potentiostatiques

La chronoampérométrie (CA) consiste en la mesure du courant qui traverse l'électrode dont le potentiel appliqué est maintenu constant pendant un certain temps fixe (Figure 3-5a). La chronoampérométrie permet d'étudier l'évolution du courant en fonction du temps, tel que présentée à la Figure 3-5b (J. Wang, 2000). Le potentiel choisi correspond à la tension de la réaction électrochimique, qui est limitée

par le transport de matière en solution. Les courbes chronoampérométriques débutent par un pic de courant capacitif, provenant de la charge de la double couche. En raison de l'appauvrissement progressif de la solution en espèce électroactive au voisinage de l'électrode, la densité de courant décroît au cours du temps (Trémillon, 1993).

Tableau 3-8. Protocole de l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (CA) des électrodes à base de nickel.

Analyse électrochimique	
Électrolyte support, $C_{\text{KOH}}$	KOH ( $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ )
Espèces actives	Urée, ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ )
Temps de réaction	8 h
Potentiel appliqué, $E_{\text{app}}$	500 mV vs. ECS à $\text{KCl}_{\text{sat}}$ .

Dans ce travail, la chronoampérométrie a été utilisée pour étudier la stabilité de la réaction d'oxydation électrochimique de l'urée des différents electrocatalyseurs synthétisés. Les conditions de caractérisation sont détaillées dans le Tableau 3-8.

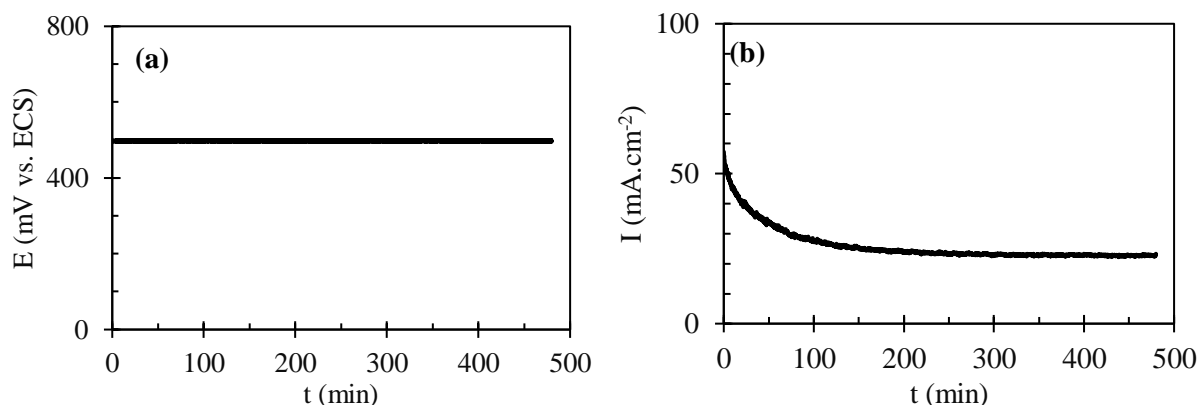


Figure 3-5. (a) Application d'un potentiel constant et (b) mesure du courant en fonction du temps dans  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  KOH et  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée à 500 mV vs. ECS.

## Partie B – Banc d'électrolyse : synthèse d'hydrogène en continu

Dans cette section, nous nous intéressons à une description plus détaillée de l'appareillage. Une cellule électrochimie commerciale (Micro-Flow Cell, Electrocell) constituée de plaques parallèles a été utilisée pour la production d'hydrogène en continu.

Diverses modifications peuvent être apportées au réacteur électrochimique, concernant le type d'électrode utilisée (matériau, structure, géométrie), la division ou non de la cellule et la configuration du flux de l'électrode. La direction générale du courant électrique peut être parallèle (Figure 3-6a) ou perpendiculaire (Figure 3-6b) à celle de l'écoulement. Par ailleurs, la configuration de flux croisé (Figure 3-6c), bien adaptée aux électrodes poreuses de faible épaisseur effective, réduit la chute de pression et améliore considérablement le déplacement des gaz de la surface de l'électrode. Le mode "flux-croisé" a été déjà utilisé avec des très bons résultats dans diverses applications de synthèse électrochimique (Green et al., 2014), pour le traitement de déchet (Pérez et al., 2017) et pour la conception de batteries redox vanadium (Tseng, 2011), ayant de très bons résultats. Dans le cadre de cette étude, la configuration des électrodes à flux croisé a été choisie.

Parmi ces modifications possibles, nous nous sommes intéressés en l'utilisation des électrodes volumiques, type mousse métalliques modifiées avec nanoparticules bimétalliques. Les électrodes sont traversées par un électrolyte en écoulement forcé au débit volumique stationnaire,  $Q_v$ .

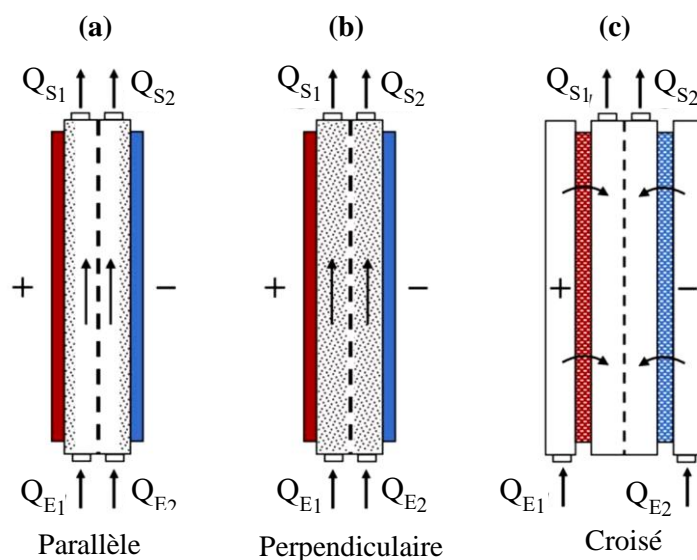


Figure 3-6. Principales configurations de réacteurs à électrode volumique. Image prise avec la permission de (Arenas et al., 2020).

Les électrolyseurs du type plaques parallèles sont généralement constitués de cellules élémentaires, séparées l'une de l'autre par une membrane (Trémillon, 1993). Le compartiment situé entre l'électrode



positive, ou anode, et la membrane, est appelé compartiment anodique, et le compartiment situé entre l'électrode négative, ou cathode, et la membrane, est appelé compartiment cathodique. On fait circuler l'électrolyte dans le compartiment anodique d'une part, l'électrolyte y prenant le nom d'anolyte, et dans le compartiment cathodique d'autre part le catholyte.

### **3.5. Présentation de l'installation du banc d'électrolyse**

#### **3.5.1. Présentation globale de l'installation**

L'installation générale de la station de production d'hydrogène en continu est représentée dans la Figure 3-7. Cette nouvelle installation a été conçue pendant le cadre de cette thèse, pour la production d'hydrogène dans un réacteur à deux compartiments. La cellule d'électrolyse est placée au-dessus de la station, et deux réservoirs de stockage de l'électrolyte se trouvent plus bas. Dans la cellule à micro-flux, chaque cellule élémentaire est placée debout sur sa tranche et l'électrolyte circule de bas en haut. Pendant le fonctionnement de la cellule, les électrolytes sont continuellement mis en circulation à travers la cellule par une pompe péristaltique.

Un réservoir de mélange sous agitation magnétique, permet d'assurer l'homogénéité de la solution avant d'être pompée dans la cellule. Pour des raisons de sécurité et de facilité de circulation des produits, le bac de récupération de l'électrolyte et des produits (colonne séparatrice) doit être placé au-dessous de la cellule d'électrolyse. À la sortie de la cellule, le mélange liquide-gaz est évacué et recueilli dans les colonnes séparatrices gaz-liquide. Les gaz sont recollectés dans des sacs d'échantillonnage.

Une pompe péristaltique à deux voies, assure la circulation de l'électrolyte et peut pomper simultanément des électrolytes (anolyte et catholyte) avec le même débit. Pour les tests, on a considéré le fonctionnement de l'installation au régime transitoire (recyclage à 100 %), étant donné les faibles volumes employés à l'échelle de laboratoire (1,0 L dans chaque compartiment). Le diagramme de flux d'un système de production d'hydrogène dans un circuit fermé est montré est monté Figure 3-8.

Une étude a aussi été faite sur la variation du débit de l'électrolyte en fonction de la production d'hydrogène et le taux de consommation du réactif, dans un système ouvert/continu. Pour ces tests, une modification de l'installation en circuit fermé est apportée (Figure 3-9). Pour récupérer la solution à la sortie de la cellule (effluent), un deuxième bac est placé côté anodique. Tandis que le catholyte continu en mode de recirculation de la totalité de l'électrolyte.

### 3.5.2. Description de la station de production d'hydrogène en continu

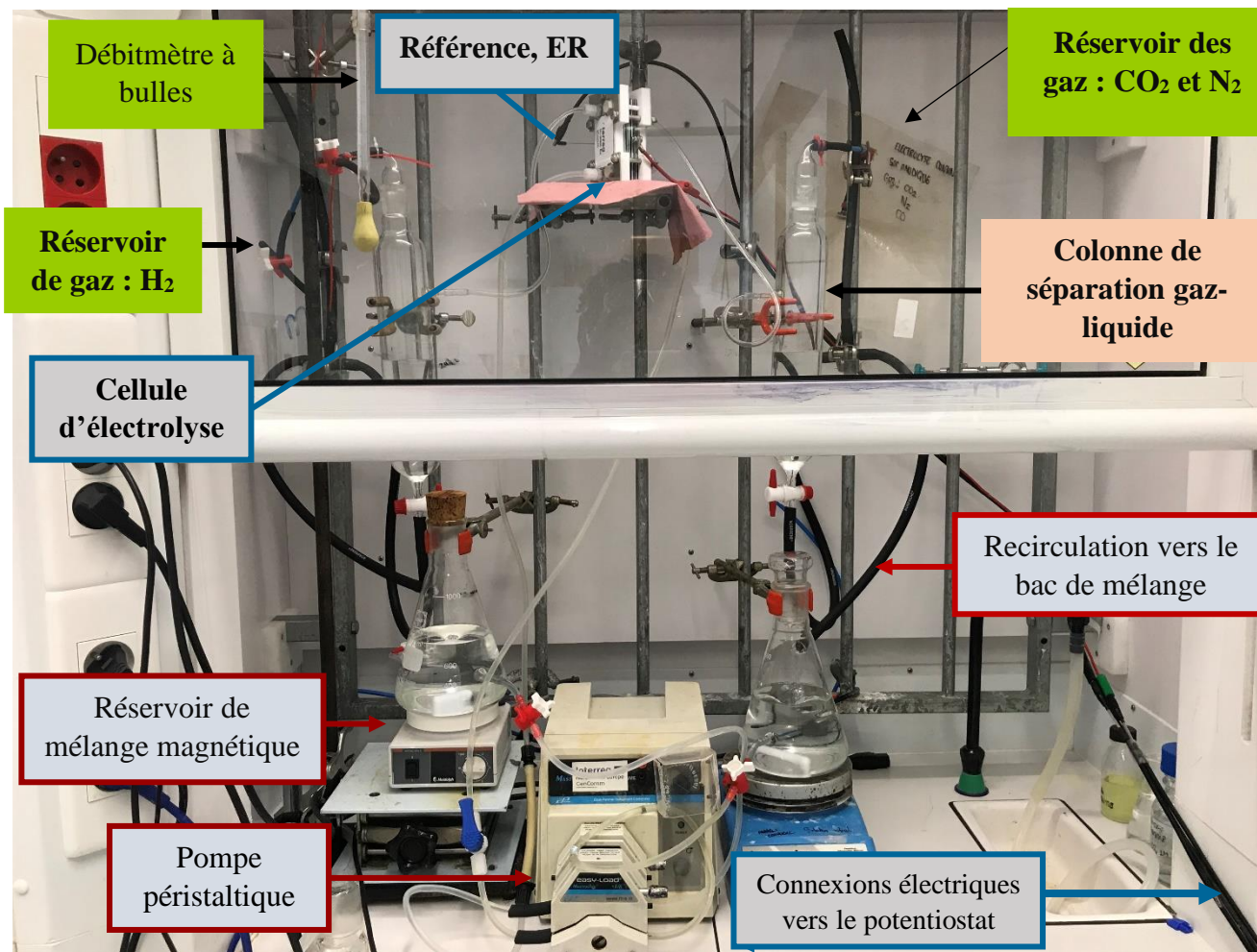


Figure 3-7. Schéma de l'installation. Mode de fonctionnement en régime transitoire (recirculation de l'électrolyte).

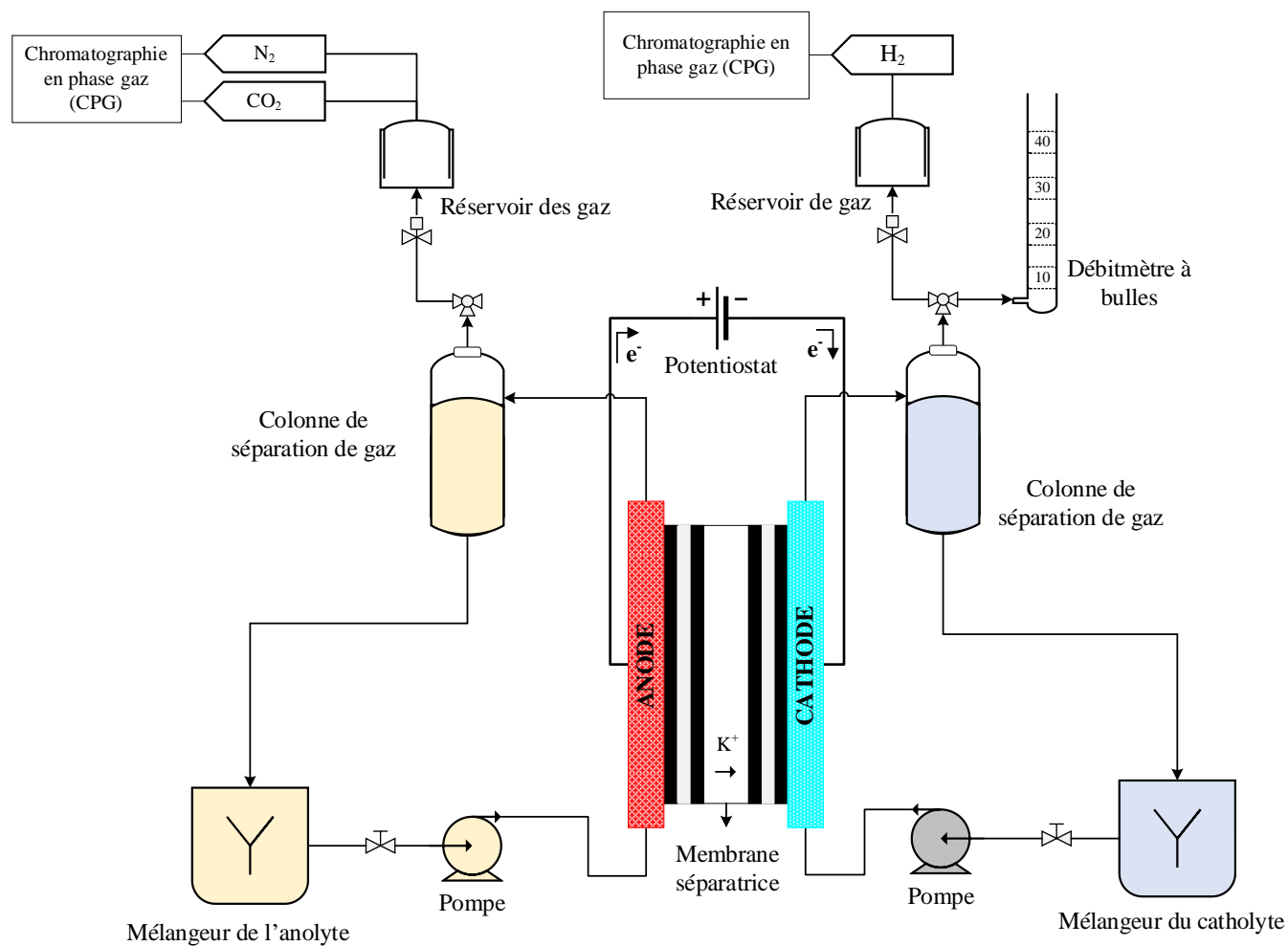


Figure 3-8. Dispositif expérimental de production d'hydrogène en continu à travers la cellule électrolytique à flux parallèle divisé, en montrant les circuits hydrauliques des compartiments anodique et cathodique, les circuits de récupération des gaz et ainsi l'instrumentation électrique. Régime transitoire dans les deux compartiments.

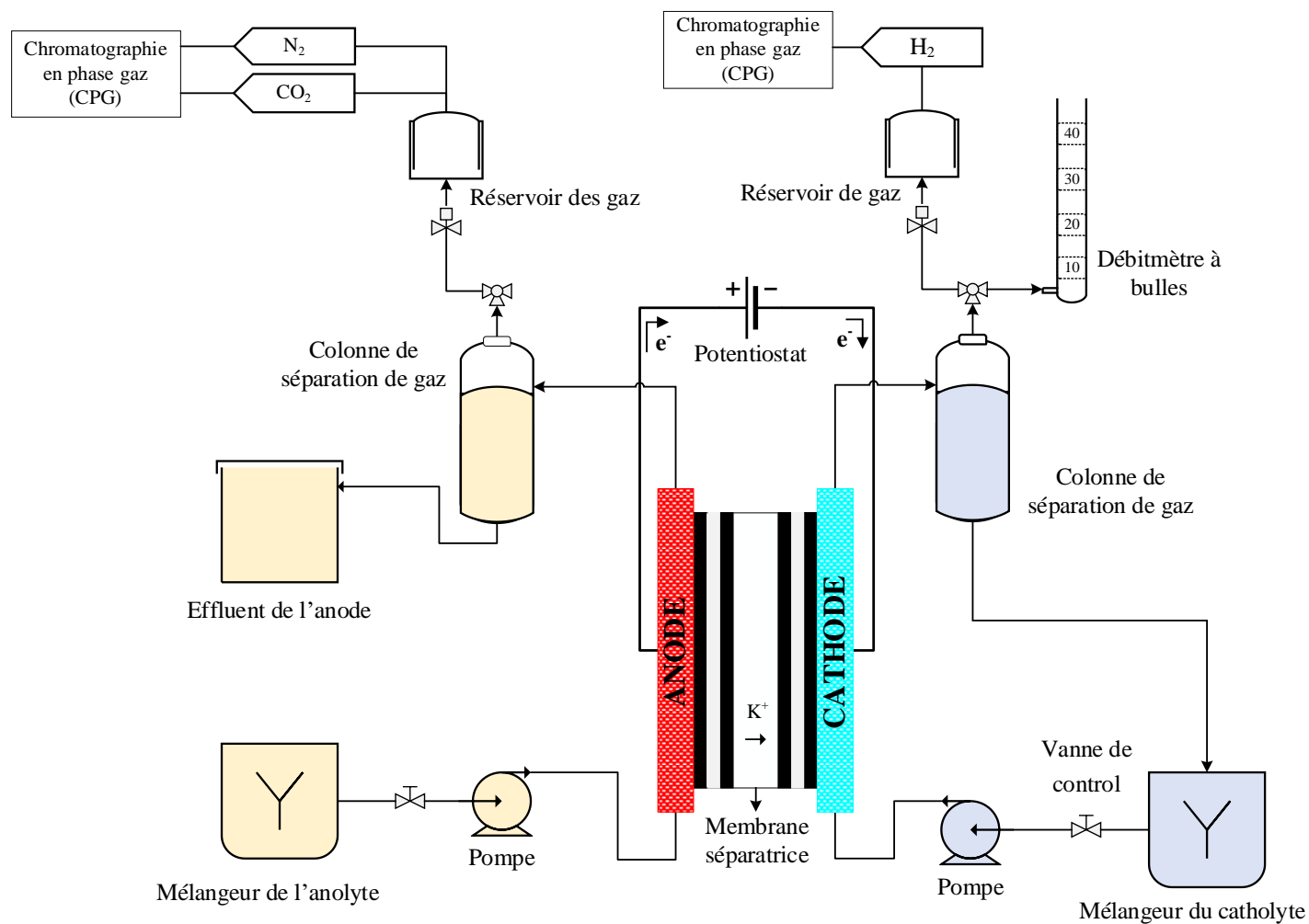


Figure 3-9. Dispositif expérimental de production d'hydrogène en continu à travers la cellule électrolytique à flux parallèle divisé. Régime permanent dans le compartiment anodique. Régime transitoire dans le compartiment cathodique.

### 3.5.3. Réacteur électrochimique en continu

La cellule d'électrolyse utilisée dans cette étude est un cellule type Micro-Flow Cell (MFC) d'ElectroCell. L'entrée et la sortie de l'électrolyte sont montrées Figure 3-10. L'anolyte et le catholyte s'écoulent dans la cellule par les trous du bas et sortent par les trous du haut (Figure 3-10). Lors des électrolyses (oxydation et réduction), il se produit sur la cathode un fort dégagement gazeux due à la formation de l'hydrogène. Tandis que sur l'anode, il y a formation du dioxyde de carbone et de l'azote. Afin d'éviter la création de bouchons de gaz à l'intérieur de la cellule, l'écoulement de l'électrolyte du bas vers le haut, augmente la vitesse de délogement des gaz de la surface réactive. Le débit volumique standard pour un compartiment de circulation d'écoulement individuel est compris entre 0,05 jusqu'à 1,5 L.min<sup>-1</sup>, avec une vitesse d'écoulement située entre 1,2 et 30 cm.sec<sup>-1</sup>.

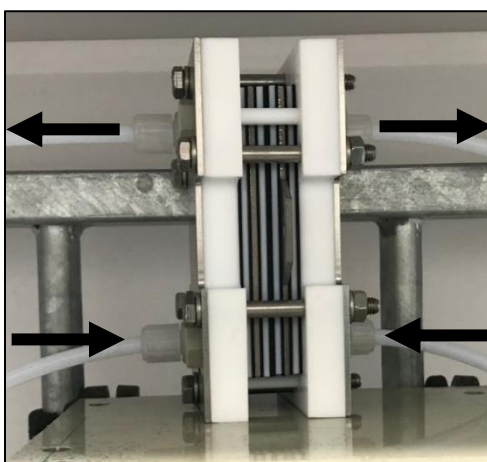


Figure 3-10. La conception du flux d'électrolyte de la cellule MFC (vue latérale) de 10 cm<sup>2</sup>.

La surface géométrique effective des électrodes est de 10 cm<sup>2</sup>. Les électrodes de travail et auxiliaire sont constituées d'une mousse de nickel modifiée, d'une épaisseur de 1,6 mm. Ces électrodes reçoivent un prétraitement de dépôt du catalyseur par traitement hydrothermal. Les caractéristiques de ces mousses ont été données précédemment. La séparation inter électrodes est d'environ 8 mm.

La mousse de nickel est combinée à une plaque monopolaire de nickel (chaque électrode a sa propre connexion électrique), qui sert de collecteur de courant et contacts électriques (Figure 3-11a). Le collecteur de courant est une structure rigide de nickel, qui contient un trou carré au milieu, pour y placer la mousse de nickel. Le potentiel est appliqué sur le collecteur de courant de Ni, qui est en contact avec la mousse de nickel. La connexion potentiostat – cellule est assurée à l'aide d'une cosse à œillet isolée attachée au collecteur de courant et relié au potentiostat par un câble DC (Figure 3-11a).

L'électrode de référence est placée juste à côté de l'anode (Figure 3-11a). L'électrode de référence en Ag/AgCl 3,4 M KCl est assemblée dans un cadre de circulation de l'électrolyte en PTFE de la cellule. Le corps de l'électrode est en PEEK, qui est très résistant aux solutions basiques utilisées.

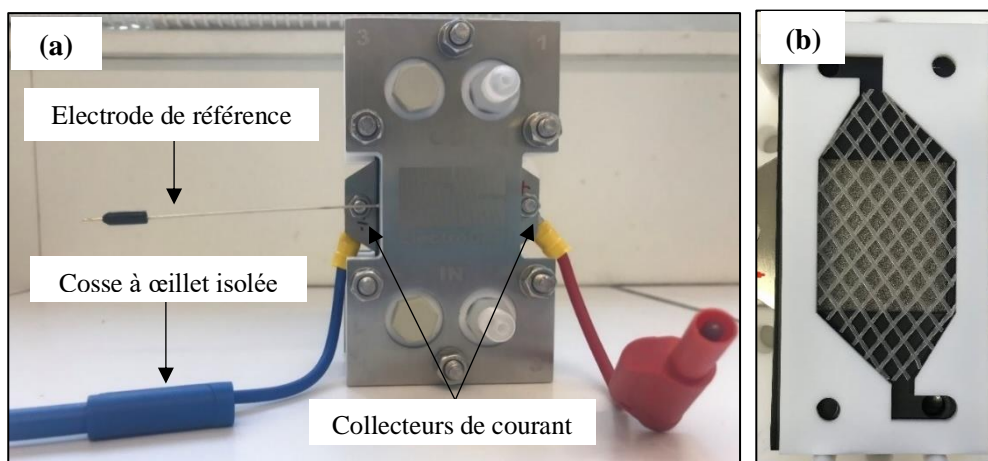


Figure 3-11. Cellule d'électrolyse de 10 cm<sup>2</sup> (MFC) (a) connexions électriques de la cellule MFC et (b) vue interne de la cellule d'électrolyse avec le promoteur de turbulence en PTFE.

Des cadres de circulation de l'électrolyte (1-3 mm d'épaisseur) assurent que l'électrolyte s'écoule directement à travers les électrodes de mousse de nickel, à l'aide de promoteurs de turbulence. Théoriquement, les promoteurs de turbulence améliorent le coefficient de transfert de matière,  $k_m$  des espèces électroactives de l'écoulement vers les électrodes dans le circuit de l'écoulement (Arenas et al., 2020; Coeuret & Storck, 1993). Ainsi, ils entraînent un transfert de masse plus uniforme tout au long de l'électrode, ce qui homogénéise également la distribution du courant. Les promoteurs de turbulence utilisés dans cette cellule ont une épaisseur de 0,5 mm et ils sont placés à chaque côté des électrodes. Le filet en plastique utilisé est celui spécialement conçu par Electrocell AB pour ce type d'électrolyseur. Ces promoteurs comprennent un réseau de fils triangulaires en polypropylène (Figure 3-11b), avec une grille en forme de diamant de 10 mm et 8 mm et une porosité de 0,90.

Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane échangeuse de protons, type Nafion 324 de 0,1016 mm d'épaisseur. Cette séparation permettra de limiter le mélange des gaz produits dans chaque compartiment.

L'assemblage de la cellule est assuré par des joints d'étanchéité qui sont disposés entre chaque élément de la cellule (cadre de circulation de l'électrolyte, collecteur de courant, membrane séparatrice). Ces joints sont conçus en EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) durci au peroxyde. Les matériaux des plaques de fermeture (pas en contact avec les médias) sont normalement en acier inoxydable.

L'électrolyte support utilisé dans le système est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 5 mol.L<sup>-1</sup>. Les matériaux utilisés à l'intérieur de la cellule pour le circuit sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et pour le promoteur de turbulence en maille le polyvinylidène fluorure (PVDF), qui sont tous les deux résistants aux solutions basiques.

### **3.5.4. Équipements connexes**

#### **3.5.4.1. Appareillage**

Les électrodes de mousse de nickel (anode et cathode) sont reliées au potentiostat par des cosses à œillet isolées elles-mêmes reliées au collecteur de courant puis au potentiostat par un câble DC. Les électrolyses ont été réalisées grâce au Potentiostat/Galvanostat Radiometer Model DEA 332, équipé d'une interface électrochimique IMT 102. Il est capable de fournir un courant maximum de 2 A et est contrôlé par le logiciel EC-Lab. Le système est relié à un ordinateur, pour le stockage et l'enregistrement des données. Toutes les acquisitions de données au cours de mesures électrochimiques ont été enregistrées avec l'ordinateur via l'interface RS-232 et le logiciel VoltaMaster 2.

#### **3.5.4.2. Le circuit hydraulique**

Le circuit hydraulique est constitué d'une pompe péristaltique à deux voies (pompe MASTERFLEX, modelé L/S Standard Analog Drive 7520-40), qui assure des débits de l'électrolyte. Les tuyaux utilisés pour relier les différentes parties entre elles sont en Tygon E-3603/néoprène, pour sa bonne résistance chimique aux conditions alcalines. Le débit d'alimentation de l'électrolyte dans le réacteur a été compris entre 25-100 mL.min<sup>-1</sup> pour le système en régime permanent, et 50-150 mL.min<sup>-1</sup> pour le régime transitoire. Ces débits ont été choisis de manière arbitraire. Le même débit en l'électrolyte est alimenté dans chaque compartiment.

Le bac d'alimentation et de prémélange est un erlenmeyer modifié. Il s'agit d'une cuve agitée d'environ 1000 mL de volume place sur un agitateur magnétique. Elle contient une entrée en haute pour l'électrolyte provenant de la cellule et une sortie au-dessous pour la circulation vers la cellule d'électrolyse.

#### **3.5.4.3. Le système de récupération des gaz**

En sortie de la cellule d'électrochimique, il y a deux colonnes séparatrices. Dans le système fermé, la solution électrolytique retour au réservoir d'agitation. Tandis que la phase gaz, qui est plus légère, reste en haute de la colonne. À la sortie de la colonne en haut, il y a une vanne qui permet, soit de récupérer les gaz dans un sac d'échantillonnage, soit de mesurer le débit de gaz produit. Le débit de gaz hydrogène produit est mesuré avec un débitmètre à bulles. Côté anode, les gaz sont récupérés directement dans le sac d'échantillonnage pour les caractériser par chromatographie gazeuse.

## **3.6. Préparation des électrodes et membrane**

### **3.6.1. Activation de la surface réactionnelle des électrodes**

Comme décrit pour la préparation des électrodes d'analyse électrochimie, la surface des électrodes d'électrosynthèse d'hydrogène en continu, doit être aussi préalablement préparée. Au protocole décrit

dans la section 3.2.5, un traitement par ultrason de 15 minutes est ajouté. Après le rinçage de la surface réactionnelle, une activation électrochimique de la surface est effectuée, par voltammétrie cyclique en milieu basique. De manière générale, le balayage du potentiel de 0 jusqu'à 800 mV à la vitesse de balayage de potentiel de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et 50 cycles d'aller et retour ont été tracés. Les conditions opératoires pour l'activation de la surface des électrodes sont précisées dans le Tableau 3-9.

Tableau 3-9. Protocole d'activation des électrodes volumiques à base de nickel dans la MFC.

<b>Activation de la surface réactionnelle</b>	
Méthode	Voltampérométrie cyclique
Électrode de travail/ auxiliaire	Mousse de Ni ( $10 \text{ cm}^2$ , 1,6 mm)
Électrode de référence	Sonde de Ag/AgCl à $\text{KCl}_{\text{sat}}$ .
Électrolyte support, $C_{\text{KOH}}$	KOH ( $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ )
Désaération	20 min
Vitesse de balayage, $v$	$100 \text{ mV.s}^{-1}$
Nombre de scans, $N_{\text{cycles}}$	50
Range de potentiel	0 à 800 mV vs. Ag/AgCl
$Q_{v\_électrolyte}$	$100 \text{ ml.min.}^{-1}$

### 3.6.2. Prétraitement de la membrane séparatrice

La membrane a été activée avant son utilisation pour améliorer le transport des protons. Le protocole suivi a commencé par l'immersion de la membrane dans l'eau desionisée bouillante pendant 60 minutes. Ensuite, la membrane a été mise dans de l'acide concentré (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bouillante pendant 60 minutes. Le traitement à l'acide permet de protonner la membrane et s'assurer que les échantillons soient sous forme acide ( $\text{H}^+$ ). Après rinçage de la membrane avec de l'eau desionisée, elle a été immergée dans de l'eau desionisée bouillante pendant 60 minutes. Finalement, la membrane est activée et prête pour son utilisation. La température de prétraitement de la membrane est comprise entre 80-100 °C (Benkaddour, 2013; Tseng, 2011).

## 3.7. Conditions des expériences

### 3.7.1. Système en régime permanent

L'influence du débit d'électrolyte a été étudiée dans un système en régime permanent. Au total, 3 débits volumique d'électrolyte ont été étudiés, spécifiquement à 25, 50 et  $100 \text{ mL.min}^{-1}$ . Pour se placer et, assurer l'état stationnaire, le temps d'électrolyse est fixé à 30 minutes, pour chaque débit étudié. Le potentiel appliqué a été choisi à  $E = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ . Le courant et le potentiel sont enregistrés au cours de l'électrolyse.



L'électrolyte utilisé dans les deux compartiments est une solution de  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  KOH et de  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée. L'anolyte est en régime permanent (site d'oxydation électrochimique de l'urée). Le volume total d'anolyte qui passe à travers la cellule pendant 30 min d'électrolyse à l'aide du montage présenté dans la Figure 3-9, est récupéré dans un réservoir. Tandis que le catholyte (site de réduction de l'eau) a été recyclé en continu au même débit volumique de l'anode. Le volume du catholyte est de 1000 mL pour chaque analyse.

Étant donné que le volume de la cellule d'électrolyse est de 20 mL, le temps de passage de la solution dans la cellule ( $\tau_{\text{cell}}$ ) a été calculé en fonction des débits étudiés. Le temps de passage de l'électrolyte dans l'électrode ( $\tau_{\text{électrode}}$ ) a également été calculé, sachant que le volume de l'électrode est de  $1,52 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . Les temps de passage dans la cellule et dans l'électrode sont reportés Tableau 3-10. Le débit d'hydrogène produit est enregistré chaque 3 minutes, grâce au débitmètre à bulles connecté à la colonne de séparation. Une double connexion, permet aussi, de récupérer les gaz dans les réservoirs, pour les analyses par chromatographie en phase gaz (GC).

Tableau 3-10. Protocole de l'électrolyse de l'urée dans un système ouvert à potentiel constant imposé (CA) dans une solution 5 M KOH + 0,33 M d'urée.

Débit de l'électrolyte, $Q_v \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	Temps de passage (sec)		Volume de l'électrolyte, $V_{\text{sol}} \text{ (mL)}$
	$\tau_{\text{cell}}$	$\tau_{\text{électrode}}$	
25	48	3,6	750
50	24	1,8	1500
100	12	0,9	3000

Temps d'électrolyse : 30 min ; volume de la cellule d'électrolyse ( $V_{\text{cell}}$ ) :  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$  ; volume de l'électrode ( $V_{\text{électrode}}$ ) :  $1,52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ .

L'influence du potentiel appliqué a été aussi considéré dans un système en régime permanent. Au débits  $100 \text{ mL.min}^{-1}$ , le potentiel appliqué a été étudié à 450 mV vs Ag/AgCl et comparé avec cela à 500 mV vs Ag/AgCl. Pour se placer à l'état stationnaire, le temps d'électrolyse est fixé aussi à 30 minutes. Le courant et le potentiel sont enregistrés au cours de l'électrolyse.

### 3.7.2. Système en régime transitoire

L'influence du débit d'électrolyte a été aussi étudiée dans un système en régime transitoire. Dans ce cas, 3 débits volumique d'électrolyte ont été étudiés pour l'électrolyse de l'urée, spécifiquement à 50, 100 et  $150 \text{ mL.min}^{-1}$ . Le potentiel appliqué a été choisi à  $E = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ . La solution a été électrolysée pendant 24 heures à un potentiel constant. Le volume de solution traité est de 1000 mL. Les temps de séjour de l'électrolyte dans le réservoir de mélange, sont indiqués dans le Tableau 3-11,

( $\tau_r = V_r/Q_v$ ). Le débit d'hydrogène produit est contrôlé et accumulé au cours de l'électrolyse. Les gaz sont donc collectés puis analysés par chromatographie en phase gaz (GC).

Tableau 3-11. Protocole de l'électrolyse à long terme (recirculation) à potentiel constant imposé (CA) dans une solution 5 mol.L<sup>-1</sup> KOH + 0,33 mol.L<sup>-1</sup> d'urée.

Débit de l'électrolyte, $Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Temps de séjour dans le réservoir, $\tau_r$ (min)	Temps de séjour dans la cellule, $\tau_{cell}$ (min)
50	20	0,20
100	10	0,10
150	7	0,07

### 3.8. Techniques d'analyse chimique

Afin de qualifier les produits formés par l'électrolyse de l'urée, des analyses en phase gazeuse et liquide ont été effectuées. L'analyse des produits gazeux a été faite grâce à la chromatographie en phase gazeuse (CPG). La consommation de réactif après l'électrolyse a été évaluée avec une électrode d'ammoniac. Une titration à l'aide d'un pH-mètre a été faite pour la détermination de la concentration du CO<sub>2</sub> absorbé dans la solution alcaline.

#### 3.8.1. Analyse de la composition des gaz produits par CPG

La chromatographie en phase gaz (CPG) est une technique analytique couramment utilisée et qui permet la séparation d'une large gamme de molécules en phase gazeuse. En chromatographie phase gazeuse, l'échantillon est injecté en tête de colonne et son élution dans la colonne est assurée par un flux de gaz inerte. La colonne est composée d'une phase stationnaire, qui permet la rétention des molécules selon leur affinité pour celle-ci. Les molécules sont ainsi séparées dans la colonne avant de rencontrer le détecteur en fin de colonne.

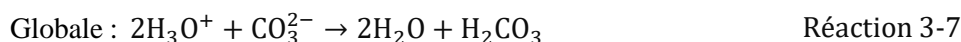
Les gaz ont été analysés avec un chromatographe en phase gazeuse de Perkin Elmer, le Clarus 580, équipé de deux détecteurs, un détecteur de conductivité thermique (TCD) (module A) et un FID (module B). L'instrument comprenait également une colonne Shincarbon St 100/120, un méthaniseur et un générateur d'hydrogène. Le four était réglé de 100 à 200 °C. La quantification des gaz a été faite par un étalonnage externe. Le volume d'injection de l'échantillon est de 50 µL. Le gaz vecteur était l'argon. Le TCD a été utilisé pour déterminer les composants tels que H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Le FID a détecté le CO et du CO<sub>2</sub>, à l'aide du méthaniseur.

### 3.8.2. Dosage du CO<sub>2</sub> absorbé dans la solution anodique

Un des produits issus de l'électrolyse de l'urée, est le CO<sub>2</sub> à l'anode. Grâce aux conditions fortement alcalines de l'électrolyte, le CO<sub>2</sub> est presque totalement absorbé dans la solution. La réaction d'absorption entre le KOH et le CO<sub>2</sub> produit une solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Réaction 3-3) (Bohloul et al., 2017; Kim et al., 2012). Un excès de KOH conduit à la formation exclusive de carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (notre système possède 5 mol.L<sup>-1</sup>).



Une solution de carbonate est composée d'ion hydroxyde HO<sup>-</sup>, l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et l'ion hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La coulée de HCl dans la solution de carbonate de potasse va réagir d'abord avec l'ion hydroxyde (Réaction 3-4) et l'ion hydrogénocarbonate (Réaction 3-5) présentes dans la solution. Ce volume v<sub>A1</sub> de HCl indique que tout le HO<sup>-</sup> a été neutralisé et que seul de l'hydrogénocarbonate est présent dans la solution. Ensuite, un volume v<sub>A2</sub> de HCl est utilisé pour neutraliser tous les hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ce qui correspond au v<sub>A2</sub> nécessaire pour le dosage des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et, également à ceux dus au dosage de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Réaction 3-6). La formation d'une mole de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> correspond à la présence initiale d'une mole de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution et à l'absorption par la solution d'une mole de CO<sub>2</sub> (Réaction 3-7).



Le dosage du dioxyde de carbonate a été mené grâce à la technique du pH-mètre. Une dilution a été préparée avec 10 mL de la solution à titrer pipetées dans une fiole de 50 mL avec de l'eau distillée (facteur de dilution de 5). On place la solution dans un bécher, sous agitation vigoureuse. L'électrode pH combinée est immergée dans la solution. Des indicateurs colorés ont été aussi utilisés pour suivre le virage. Dès que l'acide commence à couler dans la solution titrante, le pH mesuré commence à varier. Une fois stable, la valeur du pH et du volume d'acide HCl ajouté sont enregistrés. Les quantités de HCl ajoutées à la solution, pour obtenir le virage sont notées. Le volume d'acide correspondant au virage de fuchsia à incolore, représente le v<sub>A1</sub> (Réaction 3-5). Le volume d'acide correspondant au virage de violet vers jaune, représente le v<sub>A2</sub> (Réaction 3-6). Une courbe est construite sur le pH = f(v<sub>HCl</sub>), où c'est zone de virage sont identifiées. La concentration du CO<sub>2</sub> absorbé est calculée avec l'Eq. 3-1 :

$$[\text{CO}_{2,\text{abs}}] = [\text{H}_3\text{O}^+] * \frac{(v_{A2} - v_{A1})}{v_E} \quad \text{Eq. 3-1}$$

### 3.8.3. Dosage de l'urée par une électrode d'ion sélective (EIS)

Un protocole a été mis au point pour déterminer le taux de consommation d'urée, ( $X_{urée}$ ) après l'électrolyse, à partir d'une méthode indirecte. Après l'électrolyse, l'anolyte a reçu un traitement thermique de décomposition de l'urée en ammoniac et dioxyde de carbone. Ensuite, la concentration d'ammoniac, dans des échantillons dilués, a été mesurée à l'aide d'une électrode d'ions sélective du gaz d'ammoniac (ISE). En fonction d'une courbe de calibration construite à différentes concentrations d'urée, chaque concentration d'ammoniac, produit lors de la thermolyse, est reliée à une concentration d'urée dans la solution (Figure 3-12).

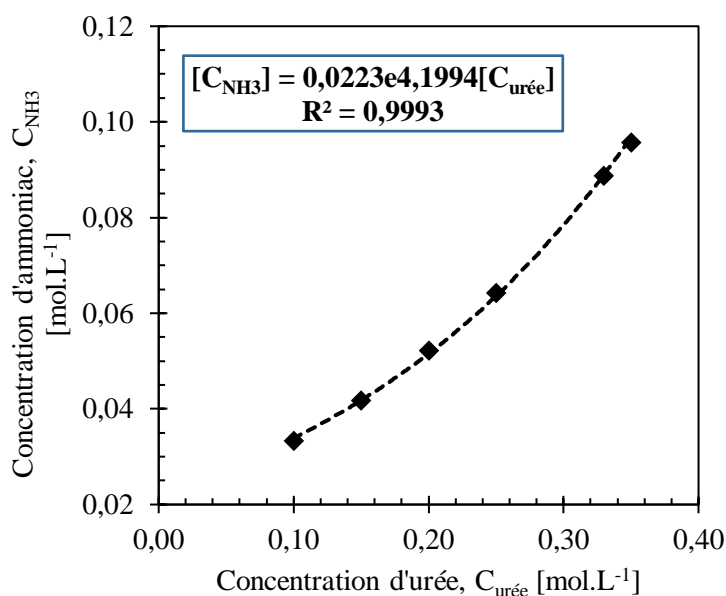
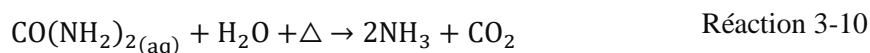
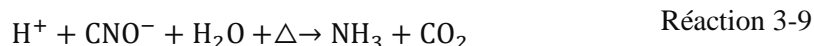


Figure 3-12. Relation entre la concentration d'urée et d'ammoniac en solution. Température : 25 °C.

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement à la caractérisation de la solution anodique (lieu de la réaction d'électro-oxydation de l'urée). D'après la littérature, la détermination des concentrations de l'urée dans des diverses substances, comme le lait ou les solutions d'électrolyse, a été déjà estimée à l'aide d'une électrode sélective d'ions (Boggs et al., 2009a; Sharma et al., 2008).

#### 3.8.3.1. Thermolyse de l'urée : décomposition en ammoniac

Pour réaliser le dosage avec l'électrode spécifique, après l'électrolyse des solutions aqueuses d'urée en milieu alcalin, il est nécessaire de casser les molécules d'urée qui restent en ammoniac. La réaction de thermolyse de l'urée a été choisie. La décomposition de l'urée en ammoniac et dioxyde de carbone est lente à température ambiante. Lors de l'augmentation de la température, l'urée se décompose en ammoniac et en ions isocyaniques (Réaction 3-8). C'est une réaction irréversible à pH supérieur à 12. Ensuite, l'hydrolyse de l'ion isocyanique produit de l'ammoniac  $NH_3$  et du dioxyde de carbone  $CO_2$  (Réaction 3-9) (Lu, 2017). La réaction générale est présentée en Réaction 3-10.



Le dispositif expérimental pour la décomposition de la solution aqueuse d'urée est présenté Figure 3-13. Il s'agit d'un réacteur type ballon tricol à fond rond d'une capacité de 500 mL. Le réacteur comporte trois ouvertures. L'une d'elles sert à insérer une sonde de température connectée à l'agitateur magnétique. La deuxième sert à l'échantillonnage de la solution d'urée au cours de la thermolyse. Dans la troisième ouverture, le réacteur est relié à un condenseur, pour la condensation d'éventuelles vapeurs.

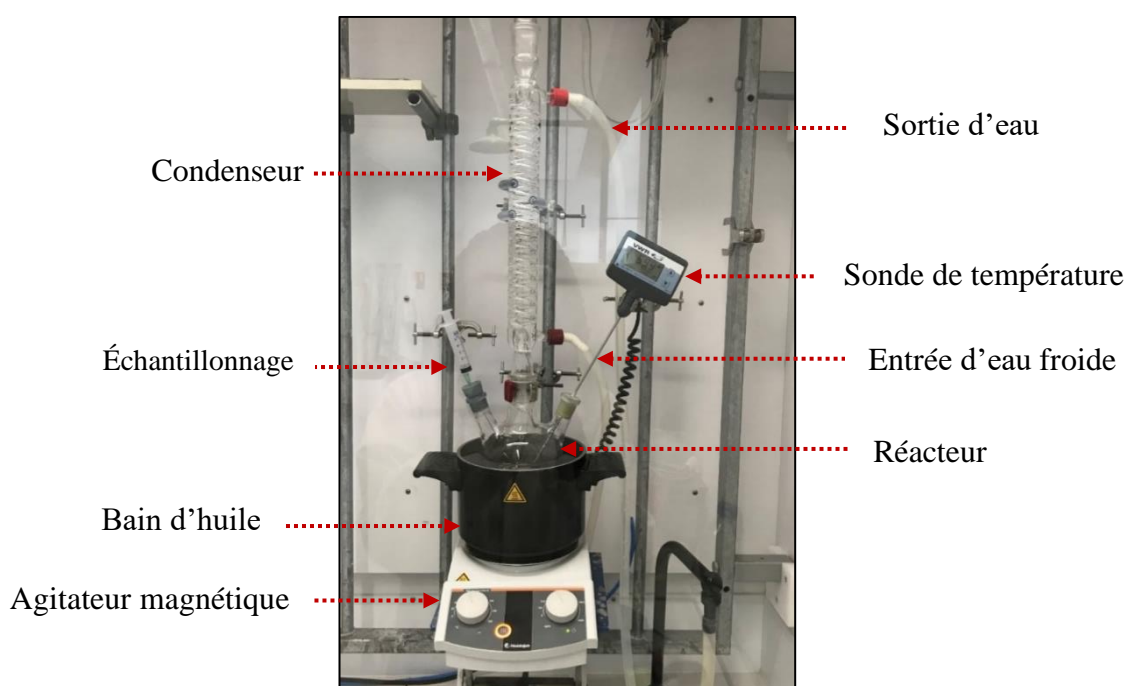


Figure 3-13. Montage de décomposition de l'urée en ammoniac par thermolyse de l'urée.

Le volume de la solution à décomposer est de 250 mL. La solution d'étude est agitée à 500 rpm, à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La vitesse d'agitation augmente le taux de transfert de masse, qui à son tour favorise la formation d'ammoniac et de dioxyde de carbone, en consommant l'urée n'ayant pas réagi dans le réacteur (Mahalik et al., 2010; Sahu et al., 2011). La chaleur est fournie par le fond du réacteur. Lorsque la température augmente, le phénomène de l'évaporation de l'eau est évident. Dans cette étude, la température de la thermolyse de l'urée a été fixée au-dessous de la température d'évaporation de l'eau, à 70 °C (Botte, 2009; Lu, 2017). Par conséquent, la vapeur d'eau est limitée dans les gaz produits. Le temps de la réaction est aussi limité à 2 heures (temps choisi arbitrairement).

Au fur et à mesure de la réaction, le produit, qui est un mélange gazeux d'ammoniac, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, passe par le condenseur. On fait l'hypothèse que la totalité des produits gazeux a été condensé et recueilli dans la solution.

### 3.8.3.2. Mesure de la concentration de l'urée (méthode indirecte)

Une fois que l'urée est décomposée en ammoniac et dioxyde de carbone par l'étape précédente, la concentration d'ammoniac dans la solution est déterminée à l'aide une électrode d'ion sélectif (Orion ISE, Thermo Scientific). L'électrode permet de déterminer les concentrations d'ammoniac dans les solutions aqueuses, en unités de  $\text{mg.L}^{-1}$ , ppm ou  $\text{mol.L}^{-1}$  (ThermoScientific, 2009). Pour le calcul de la concentration d'ammoniac, l'équation de Nernst modifiée relie les potentiels mesurés (mV) avec la concentration d'ammoniac (Eq. 3-2) :

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{réf}} * 10^{(E_{\text{mes}} - E_{\text{réf}}/S)} * \text{DF} \quad [\text{mol. L}^{-1}] \quad \text{Eq. 3-2}$$

Où,  $C_{\text{NH}_3}$  est la concentration totale de l'ammoniac dans l'échantillon,  $C_{\text{réf}}$  est une solution de concentration d'ammoniac connue ( $C_{\text{réf}} = 0,001 \text{ mol. L}^{-1}$ ),  $E_{\text{mes}}$  est le potentiel mesuré pour l'échantillon en mV,  $E_{\text{réf}}$  est le potentiel mesuré à la concentration  $C_{\text{réf}}$ ,  $S$  est la pente expérimentale de l'électrode et  $\text{DF}$  le facteur de dilution ( $\text{DF} = 200$ ).

A partir d'une courbe de calibration, présentée dans la Figure 3-12, une équation qui relie la concentration d'ammoniac avec cela d'urée présente dans la solution est donnée, avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,9993$ . Cela signifie que 99,93 % de la variation de la concentration de  $\text{NH}_3$  peut être expliquée par la variation de la concentration d'urée avec une relation exponentielle.

$$C_{\text{urée}} = \ln(C_{\text{NH}_3}/0,0223)/4,1994 \quad [\text{mol. L}^{-1}] \quad \text{Eq. 3-3}$$

Pour les expériences, 0,5 mL de l'échantillon (de la réaction de la thermolyse) ont été collectés et dilués dans de l'eau distillée à 100 mL (200 fois la dilution, des flacons volumétriques ont été utilisés pour la précision). Pour chaque analyse, 50 mL de solution ont été utilisés pour mesurer la concentration d'ammoniac dissous dans la solution. Ensuite, l'échantillon a été placé dans un bain-marie à une température inférieure à 25 °C. La solution est légèrement agitée à 200 rpm avec un barreau magnétique. Toute de suite, 1 mL d'ajusteur de force ionique ISE Orion™ est ajouté à la solution. L'électrode d'ammoniac, connectée au pH-mètre en mode mV, et immergée dans la solution d'analyse. La réponse de l'électrode en mV a été notée quand la lecture reste stable. La réponse de l'électrode n'a pas été affectée par de faibles changements en température de la solution vers 25,4 °C ( $\pm 0,2$ ). L'installation de mesure de la concentration diluée de l'urée est représentée dans la Figure 3-14.

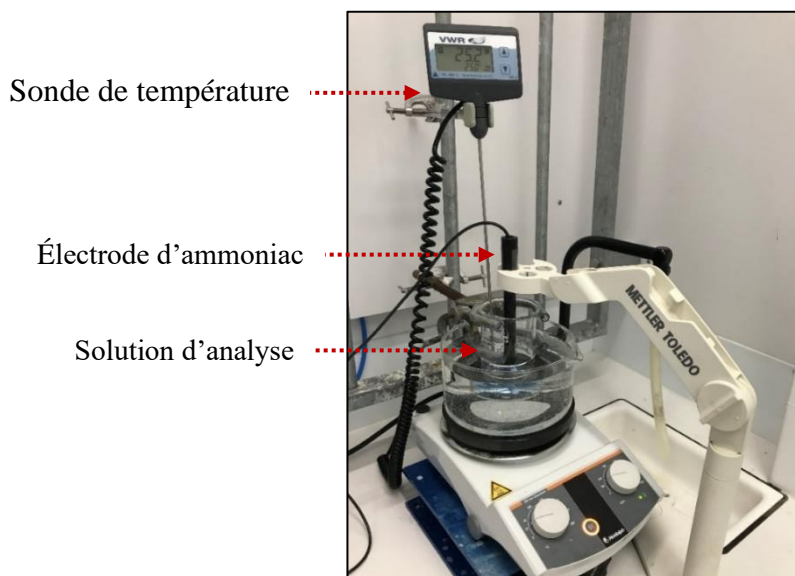


Figure 3-14. Installation pour la mesure de la concentration d'urée.

### 3.9. Performances du procédé

#### 3.9.1. Critères de performances du procédé

Les analyses de la solution d'électrolyse obtenus avant et après l'électrolyse ont permis de déterminer les performances de l'électrosynthèse. Le taux de conversion ( $X_{urée}$ ), ou le rendement faradique ( $\eta_F$ ) sont autant de paramètres accessibles grâce à l'analyse des produits d'électrooxydation de l'urée. Ils sont définis ci-dessous.

Le taux volumétrique de production d'hydrogène ( $m^3_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}_{cell}$ ) a été déterminé à partir du débit moyenne d'hydrogène produit pendant le temps total d'électrolyse et normalisé avec le volume de la cellule d'électrolyse 20 mL. Le volume d'hydrogène dégagé par volume effectif de cellule est :

$$\dot{V}_{H_2-cell} = \left( \dot{V}_{H_2_{exp}} / V_{cell} \right) \left[ m^3_{H_2} \cdot h^{-1} / m^3_{cell} \right] \quad \text{Eq. 3-4}$$

A partir de la loi des gaz parfaits, le nombre de moles d'hydrogène produits expérimentalement, peut être déterminé avec l'Eq. 3-5 :

$$n_{H_2,produit} = \dot{N}_{H_2_{exp}} * t_f = \left( P \cdot \dot{V}_{H_2_{exp}} / R \cdot T \right) t_f \quad \text{Eq. 3-5}$$

Le rendement faradique  $\eta_F$  est le rapport entre la quantité d'électricité nécessaire pour la synthèse de  $n$  moles l'hydrogène produits ( $H_2$ ), rapportée à la quantité d'électricité totale passée depuis le début de la réaction. Dans notre cas, puisque 1 mole d'urée produit 3 moles d'hydrogène, le rendement faradique, calculé sur la base de l'hydrogène, s'écrit :

$$\eta_F (\%) = \frac{n_{H_2, \text{produit}}}{Q} (v_{H_2} / n_e) \cdot F = (n_{H_2, \text{produit}} / Q) \cdot 2 \cdot F \quad \text{Eq. 3-6}$$

Où  $n_{\text{produit}}$  représente le nombre de moles d'hydrogène produit,  $Q$  est la charge électrique consommée (C), qui est le produit de l'intensité de courant mesurée 'i' et la durée d'électrolyse ' $t_f$ ' et  $F$  la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ).

Le courant moyen ( $i_{\text{moy}}$ ) a été calculé par le théorème de la valeur moyenne, par une méthode d'intégration sur le temps total de l'électrolyse. Le théorème indique que, pour une fonction continue et différentiable  $f(x)$  sur l'intervalle donné  $[a, b]$ , il existe un nombre ' $c$ '  $\in [a, b]$ , tel que :

$$i_{\text{moy}} = 1 / (t_f - t_i) \cdot \int_{t_i}^{t_f} f(x) dx \quad \text{Eq. 3-7}$$

Ici  $i_{\text{moy}}$  est la valeur moyenne de l'intensité de courant de la fonction  $f$  sur l'intervalle  $[t_f; t_i]$ .

L'énergie électrique consommée ( $\epsilon_i$ ) par l'électrolyseur est directement proportionnelle à la tension de cellule  $E_{\text{cell}}$  :

$$\epsilon_i = \int_0^{t_f} E_{\text{cell}} i_{\text{moy}} dt = E_{\text{cell}} i_{\text{moy}} t_f \quad \text{Eq. 3-8}$$

Où  $E_{\text{cell}}$  représente la tension de cellule (V).

Le taux de conversion de l'urée a été déterminé pour le système en régime permanent et transitoire pour l'anolyte préférentiellement. Le taux de conversion de l'urée à un temps  $t_f$  est défini comme le rapport de la quantité de réactif consommée (urée) au temps  $t_f$  sur la quantité initiale au  $t=0$  (Eq. 3-9), où  $C_{\text{urée,E}}(t=0)$  et  $C_{\text{urée,E}}(t_f)$  sont les concentrations de l'urée à l'instant initial ( $t=0$ ) et final ( $t_f$ ), respectivement.

$$X_{\text{urée}} (\%) = \frac{C_{\text{urée,E}}(t=0) - C_{\text{urée,E}}(t_f)}{C_{\text{urée,E}}(t=0)} \quad \text{Eq. 3-9}$$

### 3.9.2. Bilan de matière dans un réacteur type piston

Pour un réacteur type piston, l'écoulement se déplace par tranches parallèles et indépendantes, sans mélange dans la direction de l'écoulement. Le bilan de matière de l'urée dans une tranche d'épaisseur ' $dx$ ' (Figure 3-15), par rapport à la cellule s'écrit selon l'Eq. 3-11 (Couret & Storck, 1993; Gilroy, 1998).

$$Q_v \cdot C_{\text{urée}} = Q_v \left[ C_{\text{urée}} + \frac{\partial C_{\text{urée}}}{\partial x} \cdot dx \right] - \left( \frac{\alpha}{n_e} \right) \cdot \frac{I}{F} \cdot \sigma \cdot dx + \epsilon \cdot \ell_c \cdot h_c \cdot dx \cdot \frac{\partial C_{\text{urée}}}{\partial t} \quad \text{Eq. 3-10}$$

$$Q_v \cdot \frac{\partial C_{\text{urée}}}{\partial x} - \left( \frac{\alpha}{n_e} \right) \cdot \frac{I}{F} \cdot \sigma + \ell_c \cdot h_c \cdot \frac{\partial C_{\text{urée}}}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 3-11}$$



Où :  $Q_v$  le débit volumique de l'électrolyte,  $C_{urée}$  la concentration molaire locale du réactif,  $\alpha$  coefficient stœchiométrique de l'urée dans la réaction d'électrooxydation de l'urée ( $\alpha=1$ ),  $n_e$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,  $I$  la densité de courant local à l'anode,  $F$  la constante de Faraday, 96485 C.mol<sup>-1</sup>,  $\sigma$  la surface géométrique de l'électrode ( $A_e$ ) par unité de longueur,  $\ell_c$  la largeur de la cellule d'électrolyse et  $h_c$  la distance inter électrodes.

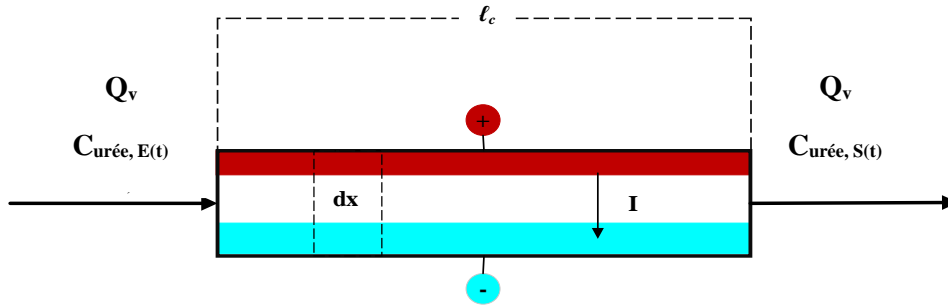


Figure 3-15. Bilan de matière au sein de la cellule d'électrolyse MFC.

Dans la réaction électrochimique, la vitesse de décomposition molaire de l'urée peut être exprimée de la manière suivante, par la loi de Faraday (Couret & Storck, 1993):

$$R_{urée} = \frac{I}{n_e F} \quad [\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{Eq. 3-12}$$

La combinaison des Eq. 3-11 et Eq. 3-12, devient :

$$Q_v \cdot \frac{\partial C_{urée}}{\partial x} - R_{urée} \cdot \sigma + \ell_c \cdot h_c \cdot \frac{\partial C_{urée}}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 3-13}$$

### 3.9.2.1. Vitesse de consommation de l'urée : régime permanent

Au régime permanent, le système n'accumule pas de matière, de tel sort que  $\partial(C_{urée})/\partial t = 0$ . La concentration du réactant devient une fonction de la distance  $\ell_c$  dès l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur.

La simplification de l'Eq. 3-13, s'écrit :

$$R_{urée} \cdot \sigma = Q_v \frac{\partial C_{urée}}{\partial x} \quad \text{Eq. 3-14}$$

L'intégrale de l'Eq. 3-14 sous les conditions limites permet d'obtenir la vitesse de disparition en régime permanent. La vitesse de disparition/consommation de l'urée par unité de surface du compartiment anodique a été calculée à partir de l'équation Eq. 3-15 (régime permanent), en fonction de la vitesse de l'écoulement 'u'. Pour un milieu poreux, la vitesse de l'écoulement est une fonction du débit volumique de l'électrolyte ' $Q_v$ ', la section de passage et la porosité de l'électrode  $u_e = Q_v/(A_e \epsilon_e)$ , où  $\epsilon_e = 0,95$ .

$$R_{urée} = u_e \cdot (C_{urée,E} - C_{urée,S}) \quad [\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{Eq. 3-15}$$

### 3.9.2.2. Vitesse de consommation de l'urée : régime transitoire

Afin d'augmenter le taux de conversion de l'urée (traitement de déchets), un volume d'un litre (1 L) de solution a été traité au régime transitoire. Un réservoir parfaitement agité (zone non réactive) a assuré une recirculation permanente du mélange réactionnel à l'intérieur de la cellule d'électrolyse (zone réactive), le système est représenté Figure 3-16. Pour la consommation de l'urée, le bilan de matière selon le réarrangement de l'Eq. 3-11 s'écrit :

$$Q_v \cdot \frac{\partial(C_{urée})}{\partial x} - R_{urée} \cdot \sigma + \ell_c \cdot h_c \cdot \frac{\partial(C_{urée})}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 3-16}$$

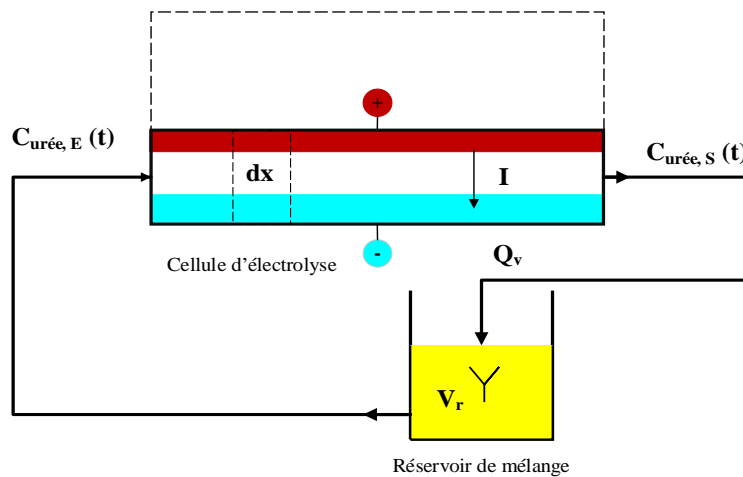


Figure 3-16. Réacteur électrochimie (MFC) associé au réservoir de mélange de la solution d'électrolyse.

La cellule électrolytique fonctionne en mode recyclage, dans un circuit fermé, où la solution a été pompée du réservoir du catholyte et de l'anolyte vers la cellule. Le bilan de matière pour le réservoir de mélange de la solution d'électrolyse, pour l'urée peut être écrit comme :

$$Q_v \cdot C_{urée,S}(t) = Q_v \cdot C_{urée,E}(t) + V_r \frac{dC_{urée,E}(t)}{dt} \quad \text{Eq. 3-17}$$

Soient  $C_{urée,E}(t)$  et  $C_{urée,S}(t)$  les concentrations instantanées à l'entrée et à la sortie de la cellule électrochimique et  $V_r$  le volume du réservoir de mélange de l'électrolyte. Le temps de séjour  $\tau_r = V_r/Q_v$  de l'électrolyte dans le réservoir, il résulte :

$$\left( C_{urée,E}(t) - C_{urée,S}(t) \right) = \tau_r \cdot \frac{dC_{urée,E}(t)}{dt} \quad \text{Eq. 3-18}$$

La solution simultanée des Eq. 3-16 et Eq. 3-18 est compliquée. Si le volume du réservoir ( $V_R$ ) est beaucoup plus grand que celle de la cellule électrolytique ( $V_{cell}$ ), selon la littérature (Coeuret & Storck, 1993; Walsh et al., 2005), le terme transitoire peut être négligé ( $\partial C_{urée}/\partial t \ll \partial C_{urée}/\partial x$ ). Par conséquent, l'Eq. 3-16, après intégration aux conditions limites devient :

$$R_{\text{urée}} = (Q_v/A_e) \cdot (C_{\text{urée,E}}(t) - C_{\text{urée,S}}(t)) \quad \text{Eq. 3-19}$$

Le taux de consommation d'urée dans la cellule au cours du temps et par unité de surface de l'électrode, est donné par la résolution couplée des Eq. 3-18 et Eq. 3-19. L'intégration de Eq. 3-20, aux conditions limites, devient :

$$R_{\text{urée}} = (V_r/A_e) \cdot \frac{dC_{\text{urée,E}}(t)}{dt} \quad \text{Eq. 3-20}$$

$$R_{\text{urée}} = \frac{V_r}{A_e \cdot t_f} (C_{\text{urée,0}} - C_{\text{urée,E}}(t)) \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{Eq. 3-21}$$

Où  $C_{\text{urée,0}}$  représente la concentration d'urée à l'état initial ( $0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). L'Eq. 3-21 mesure le taux de consommation de l'urée au régime transitoire dans le réacteur.

La vitesse de consommation de l'urée a été évaluée, à partir de l'Eq. 3-15 pour le régime permanent et l'Eq. 3-21 pour le régime transitoire. Afin d'exprimer la vitesse de consommation d'urée en unités de grammes d'urée par chaque heure d'électrolyse ( $g_{\text{urée}} \cdot \text{h}^{-1}$ ), on fait le rapport avec la masse volumique de l'urée ( $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et la section droite d'électrolyte ( $A_e = 10 \text{ cm}^2$ ).

### 3.10. Conclusion

Dans ce chapitre, les outils aussi bien numériques que technologiques qui ont été utilisés ont été présentés. Un protocole de préparation des nanostructures catalytiques mono et bimétalliques par traitement hydrothermal a été mise en place. Ainsi, les différentes techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques des nanostructures ont été présentées.

Un aperçu de la nouvelle installation pour la production d'hydrogène par électrolyse, mise au point au laboratoire LSPC, a été présentée en détails. Le système conçu pour un mode de fonctionnement en régime permanent ou transitoire, fonctionnera à pression et à température ambiantes, avec les conditions opératoires décrites auparavant.

En outre, les différents protocoles utilisés pour la caractérisation du réactif, des produits gazeux et ceux dissous dans la solution ont été présentés. Aussi, les différents critères de performances ont été établis.

---

## **Chapitre 4. Synthèses, caractérisations et évaluations électrocatalytiques de matériaux à base de Nickel**

### **4.1. Introduction**

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'électrode massive de nickel et son comportement en milieu alcalin. Une étude analytique est tout d'abord nécessaire, afin d'étudier le comportement du nickel pur vis-à-vis de l'électrooxydation de l'urée. L'étude analytique va aussi permettre de confirmer des résultats trouvés dans la littérature.

Nous nous intéresserons ensuite à des électrodes préparées, par dépôt de nanoparticules mono et bimétalliques sur une surface tridimensionnelle, par traitement hydrothermal. Les électrodes ainsi préparées seront caractérisées d'abord électrochimiquement, puis leur composition, structures et morphologie seront également étudiées.

Certains paramètres opératoires, comme la température du traitement hydrothermal et l'effet de la calcination sur la taille des particules et la morphologie ont été considérés dans une étude préliminaire.

### **4.2. Étude de l'oxydation de l'urée sur une électrode massive de Nickel**

Ces essais ont pour but de déterminer les conditions opératoires (milieu réactionnel, concentration, électrolyte support) qui sont appliquées lors de l'étude des électrocatalyseurs et dans le système en continu. Cette étude permettra en outre de retrouver des résultats de la littérature.

Avant chaque mesure, la surface de l'électrode massive de nickel est renouvelée et nettoyée, selon le protocole décrit dans la section 3.2.5. Dans tous les cas, l'activation électrochimique de l'électrode, par voltampérométrie cyclique (20 cycles aller-retour), a été faite dans une solution de 1 M KOH. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

#### **4.2.1. Comportement électrochimique de l'électrode massive de Nickel**

Les voltampérogrammes de molécules organiques à l'électrode de nickel en milieu alcalin présentent tous la même allure, comme c'est le cas pour le méthanol (Danaee et al., 2008) et pour l'éthanol (Bach Delpuech, 2014). La Figure 4-1 montre un voltampérogramme cyclique (CV) de l'électrode de nickel en absence et en présence de 0,33 M d'urée dans une solution alcaline de 1 M KOH à une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup> et sans agitation de la solution. La courbe noire représente la réaction réversible

de l'électro-oxydation de l'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) en oxyhydroxyde de nickel ( $\text{NiOOH}$ ), dans 1 M KOH à la surface de l'électrode. La réaction commence au potentiel de 285 mV vs. ECS (image insérée de la Figure 4-1). Le courant anodique atteint un maximum à 350 mV vs. ECS, qui représente le potentiel auquel la plus grande quantité de  $\text{NiOOH}$  est formée. L'intensité diminue après avoir atteint un maximum. Ensuite, la réaction d'oxydation de l'eau (OER) commence vers 475 mV vs. ECS. Au balayage retour, un pic de courant cathodique de la réaction réversible de  $\text{NiOOH}$  à  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  apparaît à environ 285 mV vs ECS.

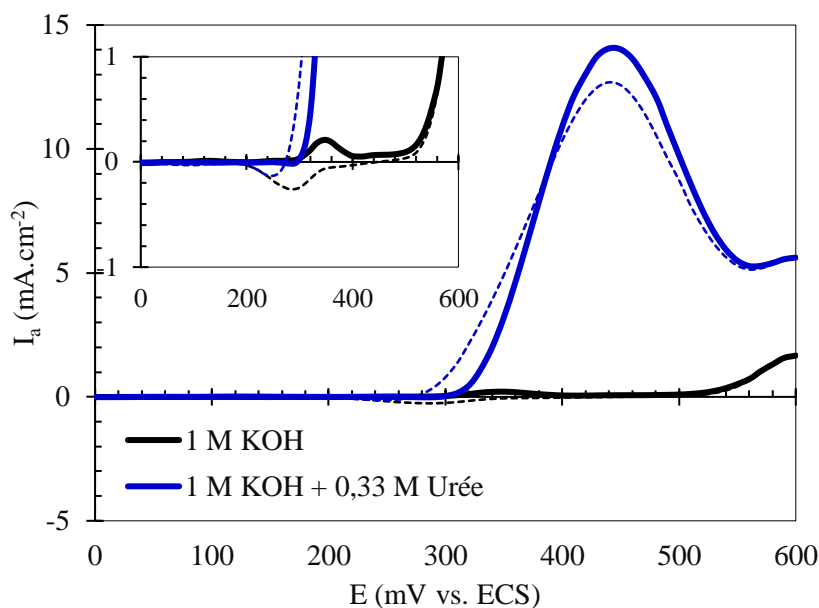


Figure 4-1. Voltampérogramme cyclique de l'électrode de nickel obtenu dans 1 M KOH en l'absence, et en présence d'urée, à 0,33 M et à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les lignes continues correspondent au balayage aller, les lignes en pointillées sont pour le retour.

En présence d'urée (0,33 M), le comportement de la courbe change (courbe bleue de la Figure 4-1). La réaction commence vers 290 mV vs ECS, juste après le potentiel auquel commence la formation des espèces actives  $\text{NiOOH}$ , ce qui démontre son activité catalytique pour l'électro-oxydation de l'urée (EOU). Le pic anodique de l'électro-oxydation de l'urée, au balayage aller, apparaît vers 445 mV vs. ECS, suivi par une diminution de la densité de courant. La réaction d'oxydation de l'eau (OER) est déplacée au potentiel plus positif en présence d'urée. Cela peut être due à l'affinité élevée de l'adsorption de l'urée sur les espèces Ni (III), au lieu de celle des ions  $\text{OH}^-$  qui retarde l'OER. Au balayage retour, un deuxième pic est formé dans la zone d'oxydation de l'urée vers 440 mV vs ECS. Ce comportement a été attribué à la régénération des sites actifs à la surface de l'électrode de Ni, qui oxydent ensuite les molécules d'urée (Vedharathinam & Botte, 2012). Au balayage retour, dans la zone de réduction, on observe une diminution de la charge cathodique (pic de densité de courant cathodique) lors de l'ajout de l'urée (image insérée de la Figure 4-1). Cela peut être expliqué car le potentiel appliqué est maintenant

divisé pour compenser deux réactions qui sont en compétition : l'oxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et l'oxydation de l'urée (selon le mécanisme d'oxydation indirecte de l'urée Figure 4-2).

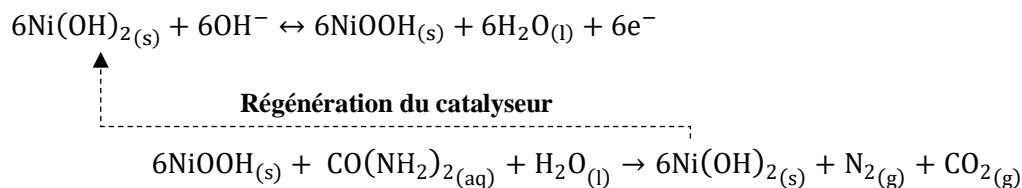


Figure 4-2. Mécanisme de régénération du catalyseur EC (Électrochimique - Chimique) : oxydation indirecte de l'urée sur le catalyseur NiOOH (Vedharathinam & Botte, 2012, 2013).

Lors du balayage aller, les bulles de gaz produits se fixent à la surface des électrodes. Ces minuscules bulles ont besoin de temps pour devenir plus grosses et se détacher de la surface de l'électrode. Alors que pendant le balayage retour, les surfaces des électrodes avaient déjà été bloquées par des produits fixés, la densité de courant était inférieure à celle du balayage aller. Au balayage retour, on constate le croisement des courbes voltampérométriques dans la zone d'oxydation. Des explications possibles proposées dans la littérature pour expliquer un tel phénomène, le considèrent comme un comportement classique des systèmes réactionnels complexes, relié à la régénération du catalyseur (Lee et al., 2019).

#### 4.2.2. Effet de la concentration d'urée

La Figure 4-3 montre l'effet de la concentration d'urée sur l'oxydation électro-catalytique de l'urée à une électrode massive de nickel dans 1 M KOH à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . La concentration de l'urée a été évaluée dans la plage de concentration de 0,05 à 0,5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe notée comme « 0 M Urée » représente la courbe de l'électro-oxydation de l'eau en milieu alcalin (en absence d'urée).

Dans tous les cas, on note l'augmentation de la densité de courant anodique avec l'augmentation de la concentration d'urée, due à la grande disponibilité des molécules d'urée pour l'oxydation (Figure 4-3). Cependant, la saturation de la surface de l'électrode de Ni, par les molécules d'urée, engendre une diminution de la vitesse de la réaction, car les sites actifs de l'électrode de Ni sont tous saturés en urée. Par conséquent, les pics de potentiel de formation des espèces actives NiOOH est déplacée à des valeurs plus positives.

La courbe noire de la Figure 4-4 résume l'effet de la variation de la concentration d'urée sur le pic de densité de courant pour l'oxydation électro-catalytique de l'urée en milieu alcalin. Le courant représente la vitesse de réaction, donc, la vitesse de réaction, augmente avec la concentration d'urée. A concentrations faibles d'urée ( $< 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), un comportement presque linéaire est observé pour la densité de courant anodique. Ici, la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion au sein de l'électrode. Tandis que, lorsque la concentration d'urée augment au-dessus de  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , un

changement d'allure est observé. Au-dessus de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , la densité de courant anodique n'augmente pas linéairement et devient presque indépendante de la concentration d'urée, dû à un processus contrôlé par la cinétique. La courbe bleue de la Figure 4-4, montre que les pics de potentiel d'EOU augmentent avec la concentration d'urée (Vedharathinam & Botte, 2012).

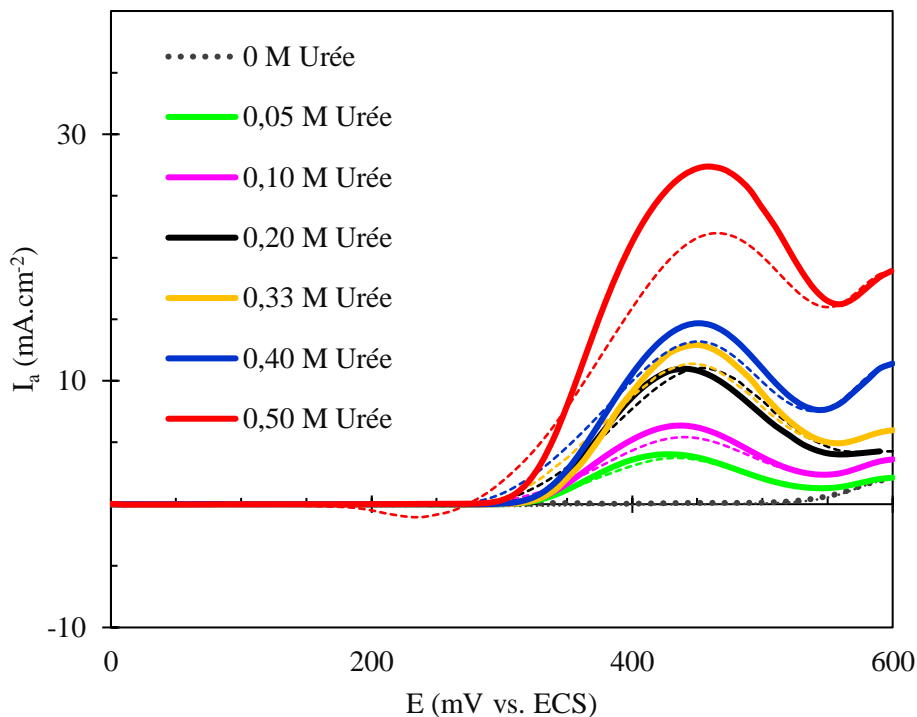


Figure 4-3. Influence de la concentration d'urée sur l'électro-oxydation de l'urée à l'électrode de nickel dans 1 M KOH à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les lignes continues représentent le balayage aller. Les lignes en pointillés représentent le balayage retour.

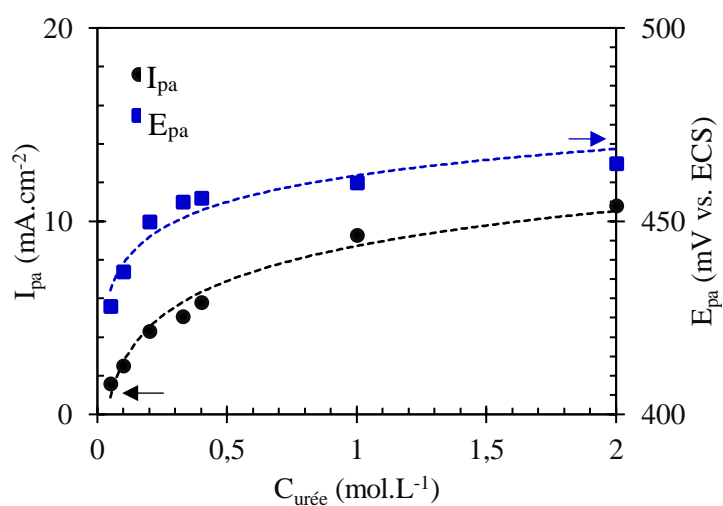


Figure 4-4. Tracé de la densité de courant de pic anodique (courbe noire) et le potentiel de pic anodique (courbe bleue) en fonction de la concentration d'urée au sein de la solution.

### 4.2.3. Effet de la concentration de KOH

L'influence de la concentration en KOH lors de l'électro-oxydation de l'urée à la surface de l'électrode massive de Ni à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et une gamme de potentiel de 0 à 600 mV vs. ECS est montrée sur la Figure 4-5. La concentration de KOH variait de 0,25 jusqu'à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

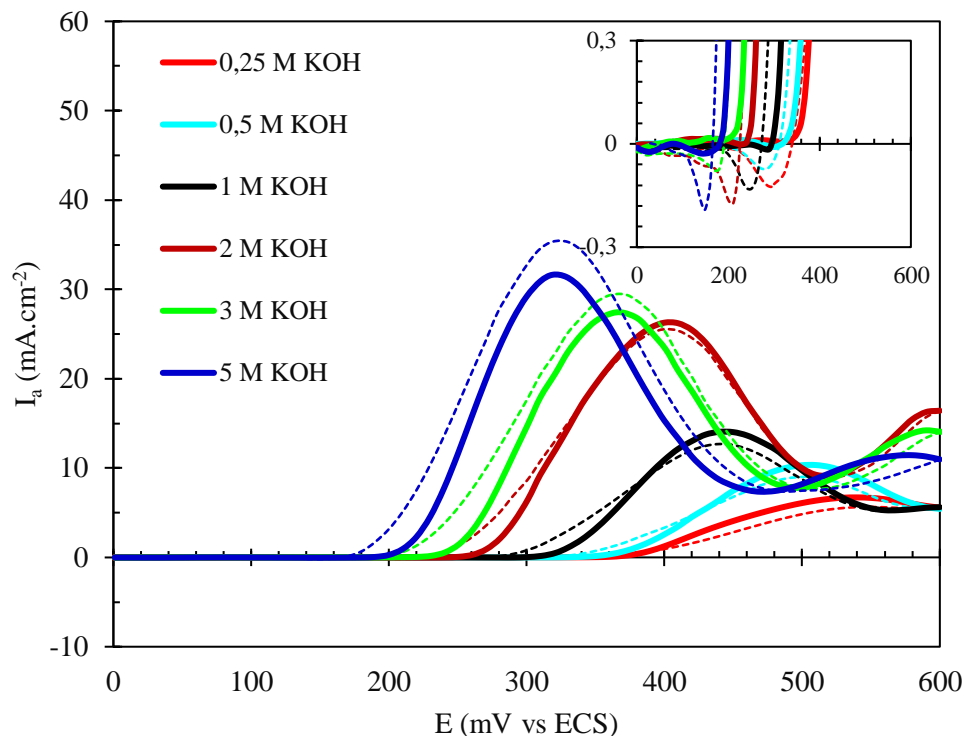


Figure 4-5. Influence de la concentration en KOH sur l'électro-oxydation de l'urée à l'électrode de nickel à  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'urée, à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les lignes continues représentent le balayage aller et les lignes en pointillés le balayage retour.

Certains auteurs ont démontré l'influence des ions  $\text{OH}^-$  sur la formation d'espèces  $\text{NiOOH}$ . Théoriquement, les ions hydroxyde tendent à s'électro-adsorber sur le catalyseur de Ni, donc, cette surface catalytique est dominée par les espèces  $\text{OH}^-$  adsorbées. Par conséquent, l'adsorption d'urée est limitée et la production de  $\text{CO}_2$  est ralentie. Comme indiqué précédemment dans la Réaction 2-13, du mécanisme proposé par (Daramola et al., 2010), le  $\text{CO}_2$  adsorbé peut être éliminé par les espèces  $\text{OH}^-$  adsorbées et les  $\text{OH}^-$  libres au sein de la solution (F. Guo et al., 2016). À mesure que la concentration de KOH augmente, la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  près de la surface du catalyseur augmente, ce qui favorise la formation de sites actifs et le pic retour est plus prononcé.

La courbe bleue de la Figure 4-6 présente la relation proportionnelle entre le pH de la solution et le courant résultant au pic anodique pour l'oxydation électrocatalytique de l'urée (EOU). Les résultats sont cohérents avec la littérature (Vedharathinam & Botte, 2012). En effet, on observe bien que le courant de pic d'oxydation croît avec l'augmentation du pH (cinétique favorisée). La courbe noire de la



Figure 4-6 montre une diminution du potentiel de pic anodique avec l'augmentation du pH de la solution, traduisant une plus grande facilité (thermodynamique plus favorable).

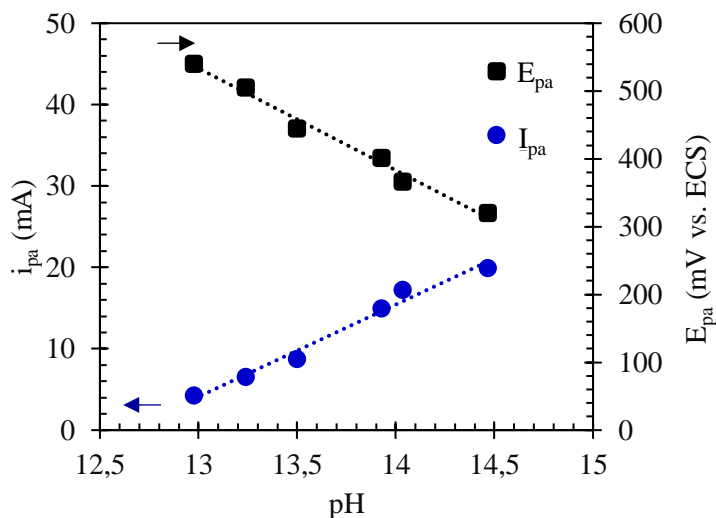


Figure 4-6. Tracé du courant de pic (courbe bleue) et du potentiel de pic anodique (courbe noire) anodique en fonction du pH de la solution.

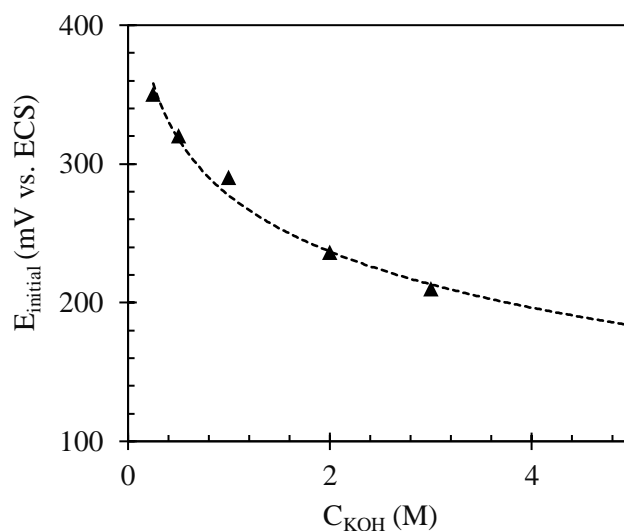


Figure 4-7. Tracé du potentiel de début de l'EOU en fonction de la concentration de KOH.

Le potentiel auquel le courant commence à augmenter, par rapport à la solution en présence d'urée, est connu sous le nom de potentiel de début ( $E_{initial}$ ) d'oxydation. Le potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée est décalé à des valeurs moins positives avec l'augmentation de la concentration en ions hydroxyde (Figure 4-7). Par conséquent, la réaction d'électro-oxydation de l'urée devient thermodynamiquement plus favorable à des concentrations de KOH plus élevées. En résumé, la réaction de formation de espèces NiOOH est facilitée par la quantité croissante d'ions OH<sup>-</sup>.

#### 4.2.4. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic par rapport à la vitesse de balayage peut nous informer sur le mécanisme réactionnel du système. L'effet de la vitesse de balayage sur l'électro-oxydation catalytique de l'urée est présenté dans les voltampérogrammes cycliques de la Figure 4-8. Les voltampérogrammes cycliques sont réalisés à plusieurs vitesses de balayage (de 1 à 100 mV.s<sup>-1</sup>) à une électrode en nickel. C'est évident que la densité de courant anodique ( $I_a$ ) augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage ( $v$ ).

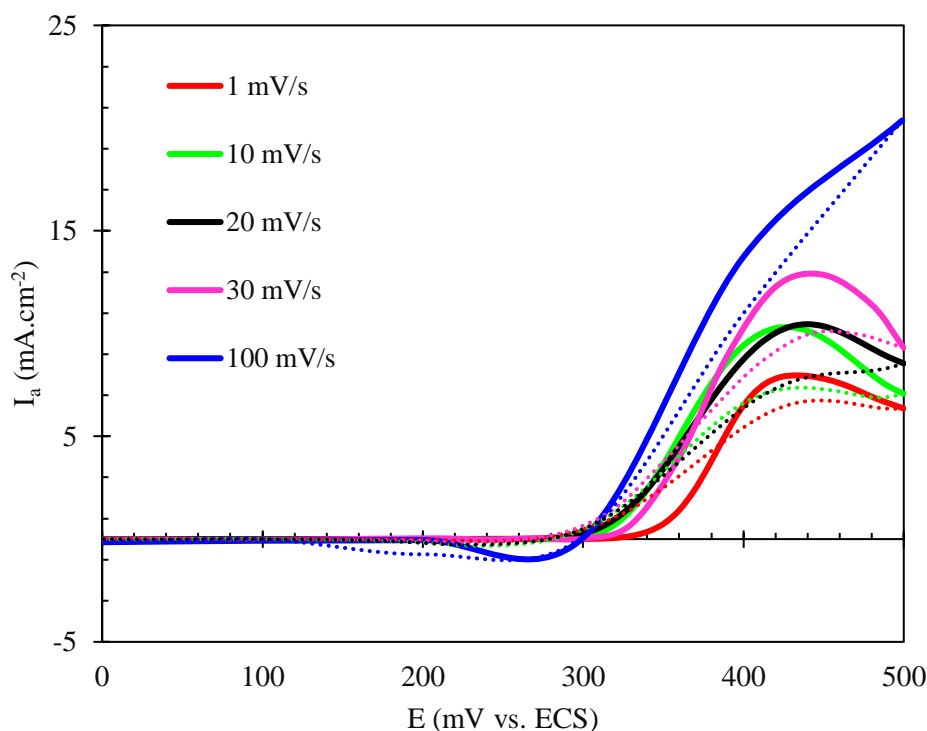


Figure 4-8. Effet de la vitesse de balayage d'une solution de 1 M KOH en présence 0,33 M d'urée d'une électrode de nickel.

Cette relation linéaire, entre le courant anodique ( $i_{pa}$ ) et la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v$ ) (Figure 4-9a), démontre que l'électro-oxydation de l'urée est contrôlée par la diffusion, selon l'équation Randles-Sevcik (Eq. 4-1), où  $n_e$  désigne le nombre d'électrons échangés,  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $\eta_e$  le nombre d'électrons impliqués dans l'étape de transfert de charge,  $C_{urée}$  la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution et  $D_{urée}$  le coefficient de diffusion de l'espèce (Trémillon, 1993).

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n_e \cdot (\alpha \cdot \eta_e)^{1/2} \cdot C_{urée} \cdot D_{urée}^{1/2} \cdot (v)^{1/2} \quad \text{Eq. 4-1}$$

Lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente, les pics de la densité de courant anodique se déplacent vers des valeurs de potentiels plus élevées. Le déplacement vers les potentiels plus élevés peut être expliqué comme une modification de la cinétique de réaction entre l'urée et le Ni (III) à des vitesses

de balayage plus élevées (Figure 4-9b). La relation linéaire entre  $E_{pa}$  et  $v_e$  suggère un mécanisme régi par une cinétique lente de la réaction (Vedharathinam & Botte, 2012).

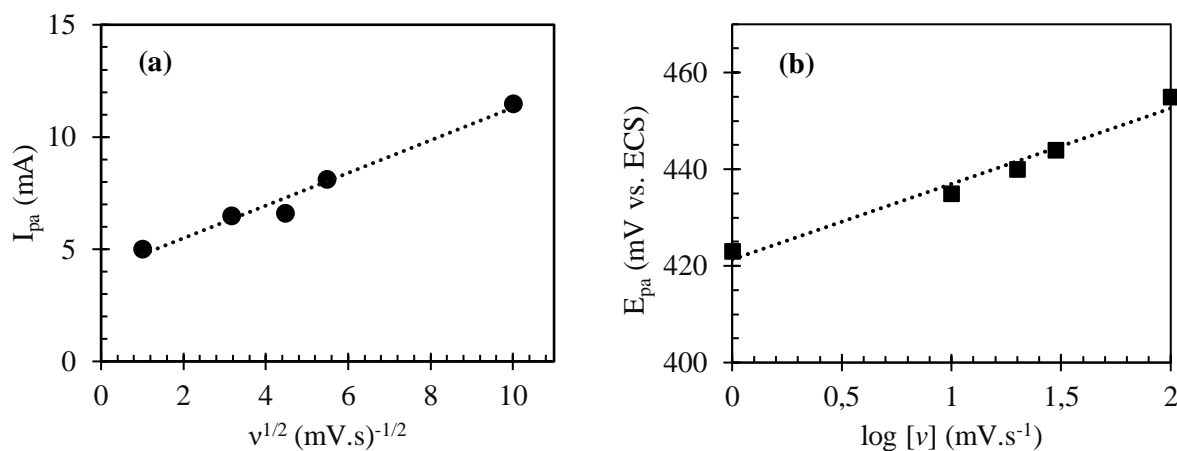


Figure 4-9. (a) Tracé d' $I_{pa}$  pour l'électro-oxydation de l'urée en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel et (b) Variation du potentiel de pic anodique ( $E_{pa}$ ) avec le logarithme de la vitesse de balayage du potentiel pour l'électro-oxydation de l'urée.

#### 4.2.5. Conclusion

L'étude de l'effet de la concentration d'urée par les techniques d'analyse électrochimique a mis en évidence que le courant faradique a tendance à augmenter, lorsque la concentration d'urée augmente, due au nombre des espèces actives qui sont disponibles au sein de la solution. La concentration de  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée a été choisie pour les analyses électrochimiques, car cette concentration est la plus utilisée dans la littérature puisqu'elle correspond bien à la concentration d'urée moyenne dans l'urine humaine.

L'impact de la concentration en ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) est d'avantage remarqué. La concentration de l'électrolyte support modifie considérablement le potentiel de début de la réaction, et en même temps, la densité de courant anodique. Ce potentiel de début de la réaction d'oxydation de l'urée diminue de 350 à 180 mV vs. ECS, lorsque la concentration de KOH augmente de 0,25 à  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ . L'électrooxydation de l'urée est thermodynamiquement favorable à hautes concentration d'ions  $\text{OH}^-$ . Par ailleurs, la résistance du système diminue lorsque la concentration en KOH augmente. Pour l'analyse électrochimique, la concentration de KOH à utiliser sera de  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'étude du comportement électrochimique de l'oxydation électro-catalytique de l'urée a permis de vérifier les données disponibles dans la littérature. L'étude de l'électro-oxydation de l'urée, en milieu alcalin et à l'aide d'une électrode de nickel, a démontré que la réaction est soumise au régime de diffusion contrôlée. Également, la réaction de l'électro-oxydation de l'urée, en milieu alcalin est irréversible et de cinétique lente.

### 4.3. Étude des paramètres de la synthèse hydrothermale

#### 4.3.1. Caractérisation physicochimique de la mousse de nickel

La caractérisation morphologique par MEB, et les analyses quantitatives par EDS de la mousse de nickel ont été réalisées. La Figure 4-10 montre les images de la mousse de Ni obtenues avec le MEB à différentes résolutions. Microscopiquement, la mousse de Ni présente une structure alvéolaire réticulée, qui offre une grande surface disponible pour la croissance de nanostructures des matériaux actifs (Figure 4-10a). La mousse de Ni présente un nombre important de pores de plusieurs centaines de micromètres de diamètre ( $d_p \sim 400 \mu\text{m}$ ). Le taux de porosité très élevé de la mousse (typiquement autour de 95%), facilite la circulation de l'électrolyte dans toute la surface de l'électrode. A haute résolution par MEB, la mousse de nickel révèle une surface relativement lisse, pourvu de quelques aspérités (Figure 4-10b).

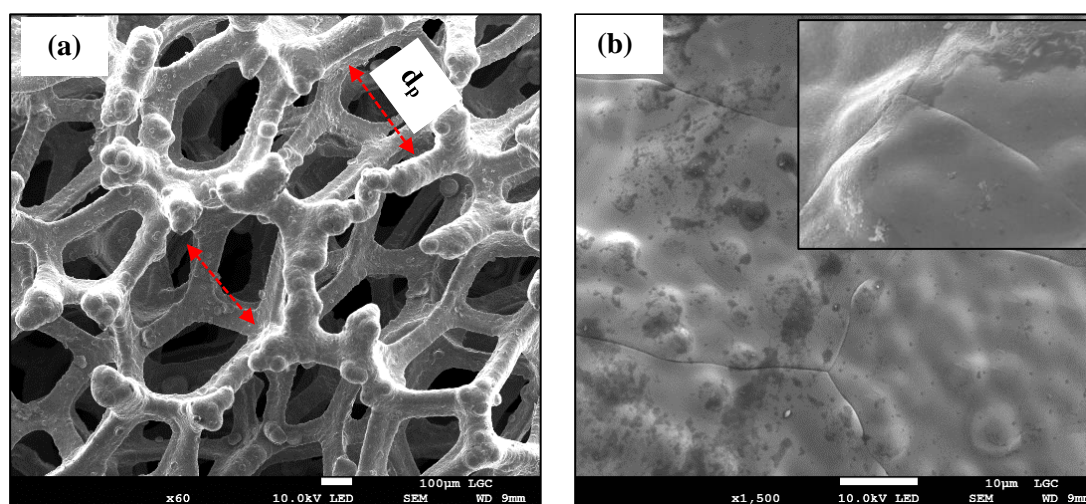


Figure 4-10. Micrographies par MEB de la surface de la mousse de nickel à cellules ouvertes en 3 D.

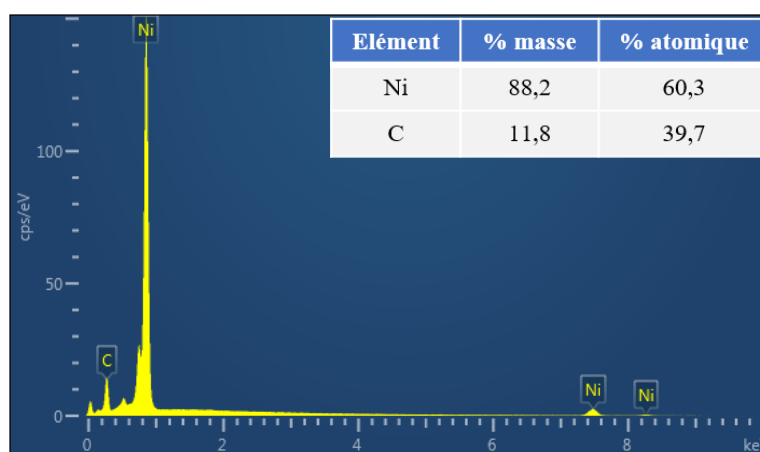


Figure 4-11. Spectre EDS de la mousse de nickel non-modifiée.

Une analyse EDS a été pratiquée sur la mousse de nickel non-modifiée. Les diagrammes fournis par les mesures EDS ont permis de détecter la présence de quantités importantes de Nickel (60,3% atomique),

le reste étant du carbone (39,7 %) (Figure 4-11). Ce matériau est par la suite utilisé comme support de catalyseur.

La Figure 4-12a présente des images obtenues par MEB, à haute résolution, de la mousse de nickel après l'immersion dans une solution molaire d'acide chlorhydrique (HCl) pendant 10 minutes. Le HCl élimine la couche d'oxyde, qui est formée à la surface de l'électrode, due à l'exposition à l'air. Grâce à l'acide, la rugosité de la surface de la mousse augmente. Une structure plus rugueuse fournira plus de sites actifs pour la nucléation et la croissance des nanostructures lors de la synthèse hydrothermale. Une surface plus rugueuse et plus poreuse est donc obtenue après le traitement à l'acide (Figure 4-12b).

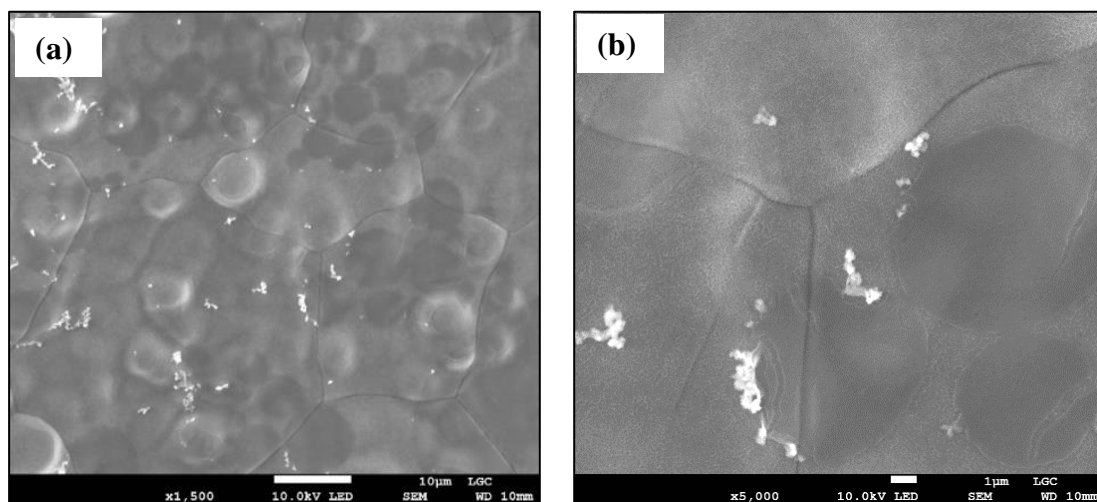


Figure 4-12. Images par MEB de la mousse de nickel après le traitement à l'acide (HCl).

### 4.3.2. Étude de la température de réaction dans la synthèse hydrothermale

Des nanostructures d'oxyde de nickel synthétisées à deux températures différentes sont présentées ci-dessous. En suivant le même protocole décrit dans la littérature (Wu, Lin, et al., 2014), la température de 95 °C a été considérée (NiO-95). À des fins de comparaison, les mêmes nanoparticules monométalliques ont été synthétisées à 120 °C (NiO-120) (Schranck et al., 2018). Les charges massiques en catalyseur des électrodes ont été mesurées à 0,4 et 0,7 mg, pour le NiO-95 et NiO-120, respectivement.

#### 4.3.2.1. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique a été déterminée par MEB, BET et analyse élémentaire EDS des nano catalyseurs synthétisés sur la surface de la mousse de nickel, comme support de catalyseur.

Les Figure 4-13a et b présentent les images obtenues par microscopie électronique à balayage des nanoparticules, sous forme de feuillets déposées sur la mousse de nickel, par le traitement hydrothermal

à 95 °C. Des nanofeuilles bien définies et homogènes ont été obtenues bien distribuées et réparties sur toute la surface. Une vue à haute résolution, montre la formation des agrégats des nanofeuilles. La formation des structures poreuses est bien mise en évidence dans la Figure 4-13b, bien en accord avec les résultats de la littérature (Wu, Lin, et al., 2014).

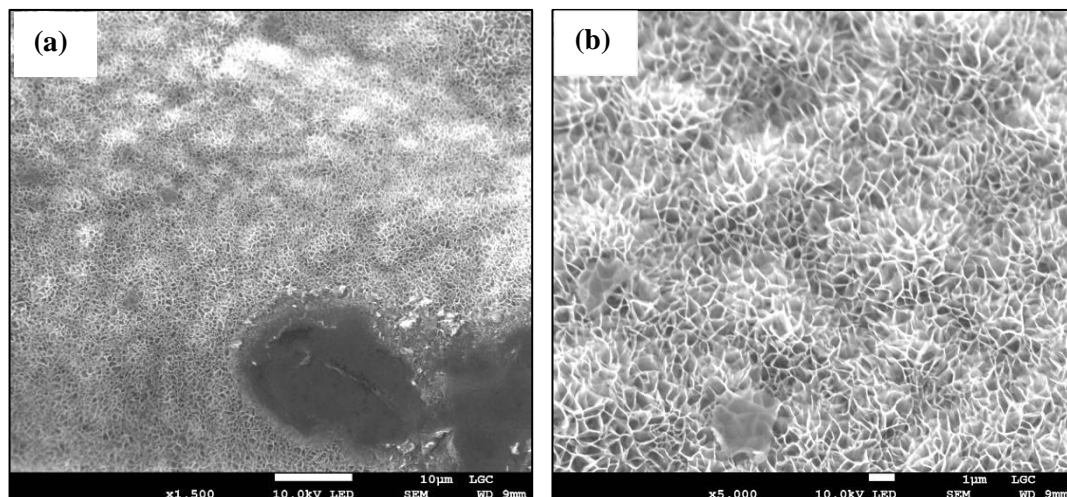


Figure 4-13. Images MEB des oxydes de nickel (NiO-95) obtenues à 95 °C et 8 heures de réaction.

Afin de déterminer les pourcentages atomiques des éléments Ni et O dans NiO déposés sur la mousse de nickel, l'analyse MEB-EDS a été utilisée. Une composition atomique de 56,5 % Ni et 27,6 % O. Le ratio atomique Ni : O mis en évidence la formation de NiO<sub>0,5</sub>. Il est observé 15,6 % C, qui est attribué au support du catalyseur de mousse de nickel (Figure 4-14). La distribution homogène de Ni et O dans NiO/mousse de nickel confirme le bon déroulement de la synthèse et l'efficacité de la méthode.

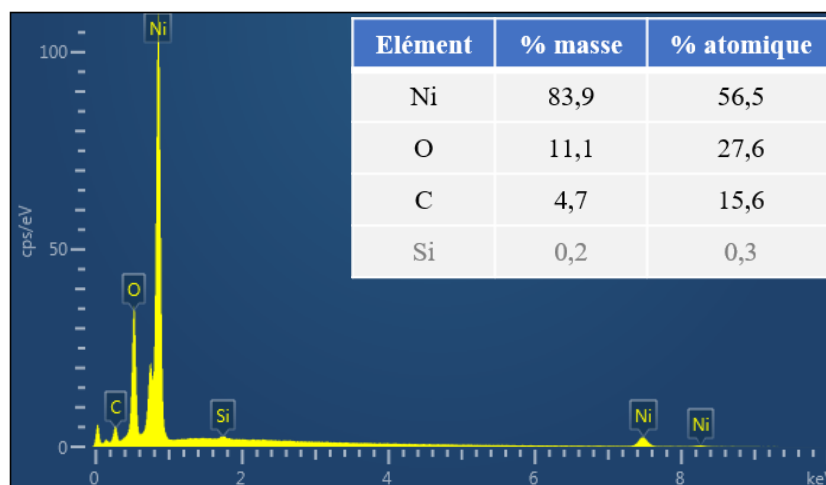


Figure 4-14. Spectres EDS des oxydes de nickel (NiO-95) obtenus à 95 °C.

La surface spécifique ( $A_{BET}$ ) des nanoparticules a été déterminée à partir de des courbes isothermes d'adsorption et désorption de l'azote de la surface d'analyse, et par la méthode de BET. Les isothermes des nanostructures de NiO-95 sont présentées dans la Figure 4-15. L'hystérèse entre les courbes

d'adsorption et désorption est une indication de l'existence de structures mésopores qui ont été synthétisées. La surface spécifique des nanoparticules du NiO-95, calculée par la méthode de BET, a été mesurée à  $2,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La taille moyenne des pores a été évaluée à  $8,8 \text{ nm}$ .

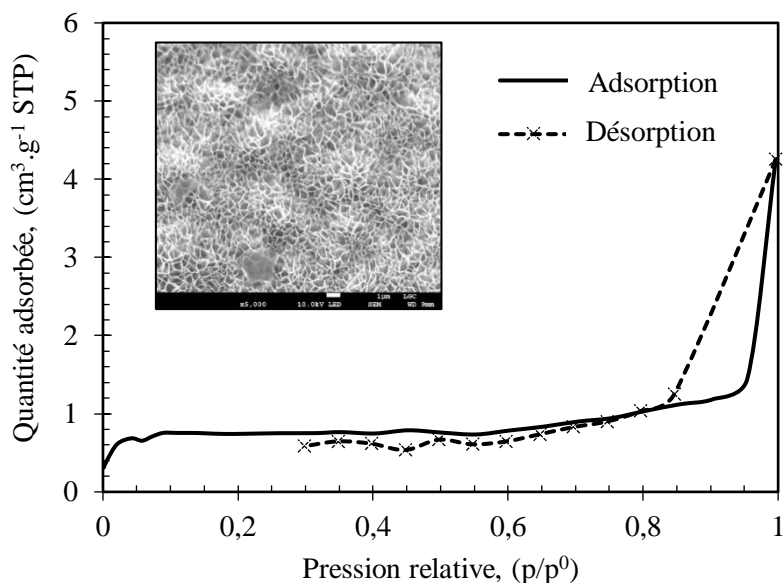


Figure 4-15. Isothermes d'adsorption/désorption des oxydes de nickel (NiO-95) obtenus à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour étudier l'effet de la température sur la synthèse hydrothermale, des nanoparticules d'oxyde de nickel ont été synthétisées sur la mousse de nickel à la température de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . La Figure 4-16a présente les nanofeuilles homogènes et bien définies synthétisées. Des températures de réaction plus hautes entraînent une agglomération des nanoparticules. Les sphères d'environ  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de diamètre étaient couvertes de petites de nanofeuilles (Figure 4-16b). Des clusters ont été aussi formés à la surface de la mousse de nickel, en forme de petites sphères.

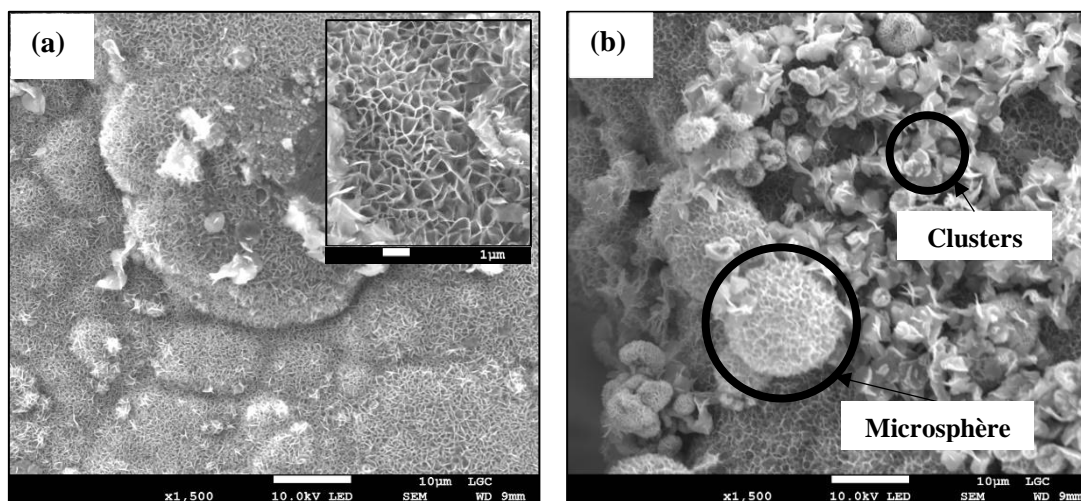


Figure 4-16. Images MEB des oxydes de nickel (NiO-120) obtenues à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  et 8 heures de réaction.

L'analyse EDS a mis en évidence la présence du composé d'oxyde de nickel NiO formé sur diverses zones de la mousse de nickel avec les nanoparticules formées (Figure 4-17). Dans toutes les sections analysées, les principaux éléments déterminés ont été le Ni, O et C. La composition atomique de 38,0 % Ni et 39,1 % O, mise en évidence la formation de l'oxyde de nickel (NiO), où le ratio atomique Ni : O est bien 1 : 1. Le 22,9% C correspond au support du catalyseur de mousse de nickel (Figure 4-17).

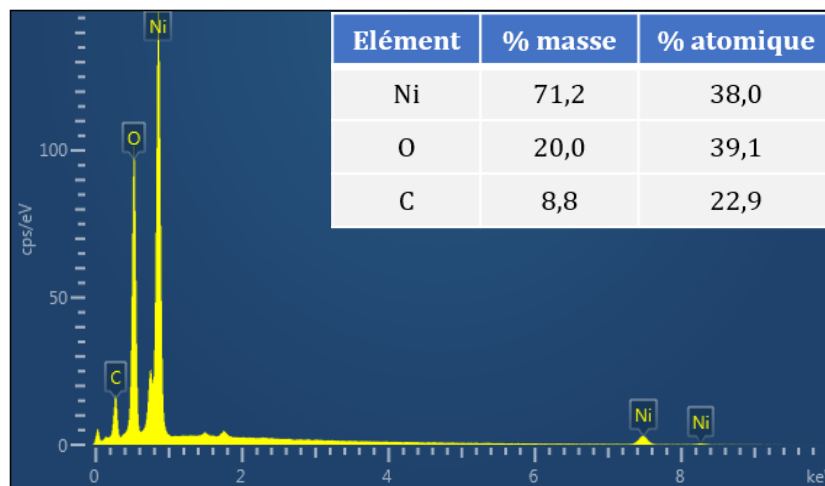


Figure 4-17. Spectres EDS des oxydes de nickel (NiO-120) obtenus à 120 °C.

Les courbes isothermes des nanostructures de NiO-120 sont présentées dans la Figure 4-18. L'hystérèse des courbes d'adsorption et désorption démontre la présence de structures mésoporeuses formées. La surface spécifique des nanoparticules NiO-120, calculée par la méthode de BET, est de  $6,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La taille moyenne des pores des nanofeuilles NiO-120 est restée constant, d'environ 9,0 nm.

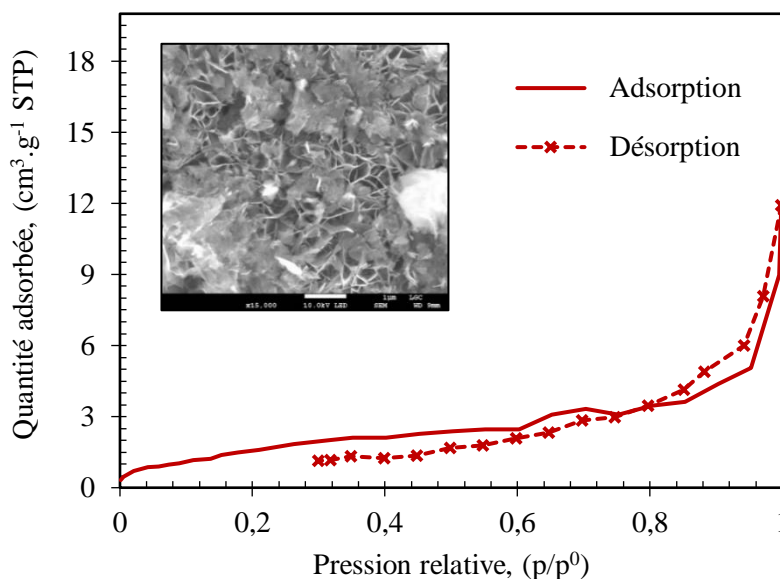


Figure 4-18. Isothermes d'adsorption/désorption des oxydes de nickel (NiO-120) obtenus à 120 °C.



L'augmentation de la température de synthèse hydrothermale a mise en évidence la formation des sphères poreuses, qui ont notamment augmenté la surface spécifique mesurée de l'électrode préparée à 120 °C par traitement hydrothermal. Lorsque, la taille moyenne des pores est restée constant pour les deux nanoparticules.

#### 4.3.2.2. Détermination de la surface électrochimiquement active ( $A_{SEA}$ )

Dans un premier temps, l'électrode préparée subit plusieurs cycles de voltammétrie cyclique entre 0 mV et 800 mV vs ECS. L'électrolyte – KOH 5 mol.L<sup>-1</sup> – est dégazé par bullage d'azote et ne contient donc pas d'oxygène dissout. Une vingtième de cycles à une vitesse de variation linéaire du potentiel de 20 mV.s<sup>-1</sup> permet d'activer l'électrode et d'éliminer d'éventuelles impuretés tout en donnant une première indication sur la qualité et la stabilité du catalyseur. Le vingtième cycle permet d'enregistrer un voltammogramme bien défini que nous utiliserons pour calculer la surface électrochimiquement active ( $A_{SEA}$ ) du catalyseur. La Figure 4-19 présente la forme caractéristique du voltammogramme de nickel et les réactions associées aux courants faradiques. Les courbes de la Figure 4-19 correspondent aux électrodes NiO-95 et NiO-120.

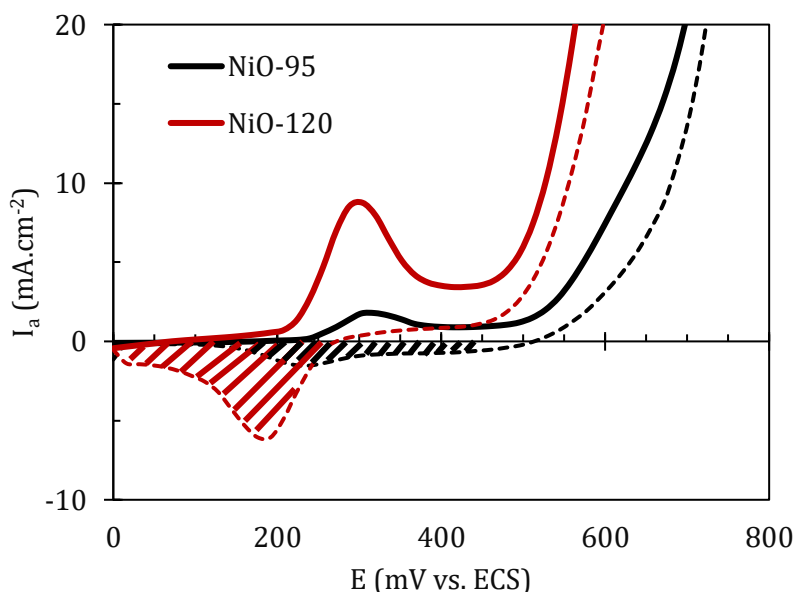


Figure 4-19. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules NiO, dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et  $v$  : 20 mV.s<sup>-1</sup>. Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement.

Une fois la surface catalytique est activée, la surface électrochimiquement active est calculée à partir de la quantité d'électricité consommée pendant la réduction des oxydes de nickel dans 5 mol.L<sup>-1</sup> KOH, (Machado & Avaca, 1994). Cette quantité d'électricité, reliée à la surface sous le pic cathodique, correspond à la charge nécessaire expérimentalement requis pour réduire NiOOH en Ni(OH)<sub>2</sub>

(représentée comme  $Q_p$ ), calculée à partir de l'intégrale entre deux points limites du potentiel et une ligne de base sur l'axe X. Ces charges ont été calculées avec le logiciel VoltaMaster 2, pour chaque électrode NiO-95 et NiO-120.

La surface électrochimiquement active normalisée par la masse de métal déposée sur l'électrode peut être déterminée, par calcul de la quantité d'électricité  $Q_p$  associée à la réduction de l'oxyhydroxyde de nickel selon l'équation suivante :

$$A_{SEA}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{Q_p}{m_{Ni} * Q_{monocouche}} \quad \text{Eq. 4-2}$$

$$Q_p = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{E_1}^{E_2} i dE \quad \text{Eq. 4-3}$$

avec  $\nu$  la vitesse de variation linéaire du potentiel,  $E$  le potentiel de l'électrode,  $m_{Ni}$  la masse de nickel déposée sur l'électrode et la charge théorique ' $Q_{monocouche}$ ' associée à la formation d'une monocouche de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à la surface d'une électrode lisse de nickel, soit  $0,257 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$  la valeur admise pour cette charge (Hahn et al., 1986; Machado & Avaca, 1994).

Les surfaces électrochimiquement actives calculées sont présentées dans le Tableau 4-1. L'électrode avec les nanoparticules NiO-95 présente une surface électrochimiquement active de  $2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , alors que celle préparée à partir de NiO-120 présente une surface active de  $5,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . L' $A_{SEA}$  est doublée, avec l'augmentation de la température de synthèse des nanoparticules.

Tableau 4-1. Charges de réduction et les surfaces électrochimiquement actives ( $A_{SEA}$ ) calculées des nanoparticules de NiO-95 et NiO-120.

Électrodes	$Q_p$ (mC)	$A_{SEA} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
NiO-95	-2,63	2,6
NiO-120	-9,75	5,4

#### 4.3.2.3. Caractérisation électrochimique

Les nanoparticules de NiO synthétisées à des différents températures ont des dimensions variées, ainsi que des propriétés électrochimiques différentes (Bonomo, 2018). Pour la caractérisation électrochimique des nanoparticules électrocatalytiques synthétisées, leur comportement a été analysé dans un réacteur à trois électrodes. Ces mesures ont été réalisées en utilisant un filament massif de nickel ( $A_e = 0,16 \text{ cm}^2$ ), sur lequel avaient été déposés des nanoparticules, comme matériau d'électrode, afin de déterminer la réponse électrochimique qui le caractérise pour l'électro-oxydation de l'urée.

L'analyse électrochimique des électrodes a été précédée par une série des cycles d'activation électrochimique, dans une solution KOH à  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (Figure 4-20). Le processus d'activation a été

effectué pendant 20 cycles avec un potentiel variant de 0 à 800 mV (par rapport à l'ECS). Habituellement, les premiers pics d'électrooxydation de l'électrode de Ni (EON) sont faibles et très mal définis. Ainsi, les courants sont très élevés dans la région de la réaction d'oxydation de l'eau (OER). Dans la région d'oxydation, les pics sont attribués à la transformation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en  $\text{NiOOH}$  et dans la région de réduction, la formation réversible de  $\text{NiOOH}$  en  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . L'augmentation du nombre de balayages en potentiels entraîne une augmentation de la densité de courant de pic, ce qui entraîne la formation progressive de  $\text{NiOOH}$ . Après une vingtaine de cycles, des voltampérogrammes cycliques très bien définis sont obtenus (courbe rouge de la Figure 4-20).

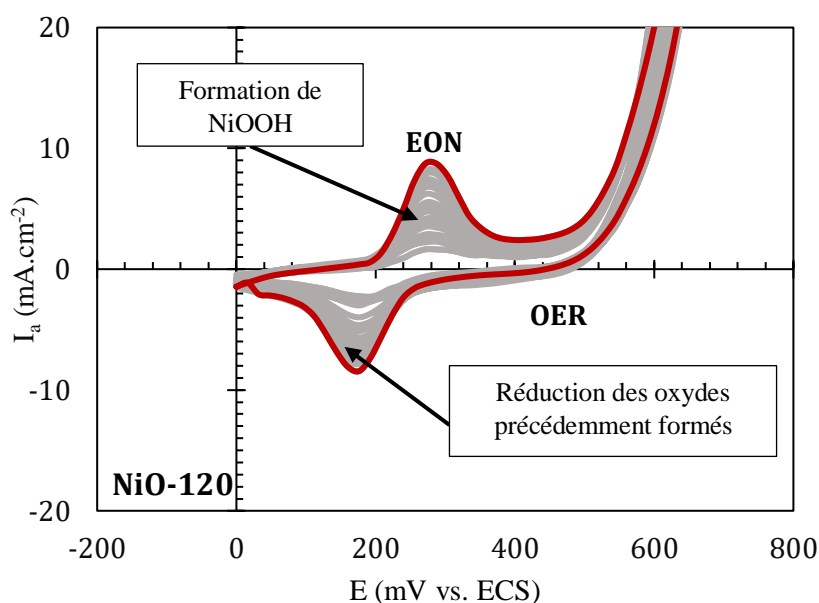


Figure 4-20. Voltampérogrammes d'activation des électrodes NiO-120, dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et une vitesse de balayage de 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Tableau 4-2. Données électrochimiques des électrodes à base de nickel pour l'électro-oxydation de l'électrode de nickel en milieu alcalin de KOH 5 mol.L<sup>-1</sup>.

Électrode	$E_{\text{initial}}$ (mV vs. ECS)	$E_{\text{pa}}^1$ (mV vs. ECS)	$I_{\text{pa}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{\text{OER}}^2$ (mV vs. ECS)
NiO-95	240	319	1,8	480
NiO-120	208	304	8,8	464

<sup>1</sup>  $E_{\text{pa}}$  : pic de potentiel de l'électrooxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à  $\text{NiOOH}$  à l'électrode de Ni.

<sup>2</sup>  $E_{\text{OER}}$  : potentiel initial de la réaction de dégagement d'oxygène à l'électrode.

Les résultats des tracés de la voltammétrie cyclique pour les électrodes NiO-95 et NiO-120 sont présentés sur la Tableau 4-2. Les voltampérogrammes ont été tracés dans une solution alcaline KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et une vitesse de balayage de 20 mV.s<sup>-1</sup>. Les potentiels  $E_{\text{pa}}$ , le  $E_{\text{initial}}$  et le  $E_{\text{OER}}$  présentent des

valeurs moins élevées pour les nanoparticules de NiO-120, que pour les nanoparticules NiO-95 (Tableau 4-2). Ceci indique des conditions thermodynamiquement plus favorables dans le cas des nanoparticules de NiO-120. L'électrode de Nickel dopée par les nanoparticules de NiO-120 conduit à un gain sur le pic de densité de courant anodique d'un facteur 4, comparé au cas NiO-95.

Une fois les électrodes activées, les voltampérogrammes cycliques de chaque électrode ont été tracés, dans une solution alcaline en présence d'urée à 0,33 M. Le deuxième cycle tracé de chaque électrode a été représenté dans la Figure 4-21. Les potentiels de début de la réaction restent constants pour les deux électrodes. L'activité électrochimique présente des gains intéressants au pic de densité de courant anodique de 48 %, lorsque la température de synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel augmente de 95 à 120 °C. Les pics de densité de courant anodique ont été observés à 83,0 et 147,5 mA.cm<sup>-2</sup> pour les nanoparticules NiO-95 et NiO-120, respectivement. Cela peut être due à l'augmentation de la surface spécifique grâce aux sphères poreuses formées. Ces sphères sont aussi liées à l'augmentation de la surface électrochimiquement active des nanoparticules formées à NiO-120.

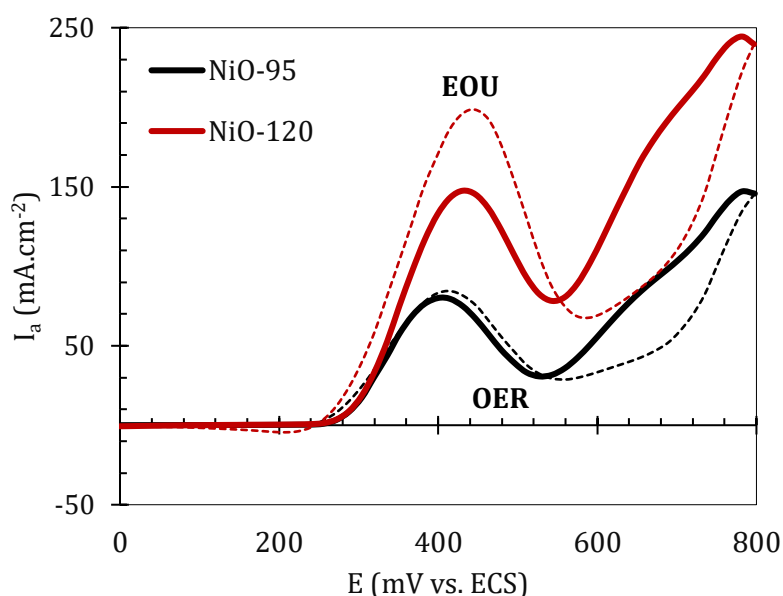


Figure 4-21. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules NiO-95 et NiO-120, dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> ;  $v$  : 20 mV.s<sup>-1</sup>. Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement.

Tableau 4-3. Caractéristiques électrochimiques de l'urée en milieu alcalin pour des électrodes à base de nickel, KOH 5 mol.L<sup>-1</sup> et urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>.

Électrode	$E_{pa}^1$ (mV vs. ECS)	$I_{pa}^1$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{OER}$ (mV vs. ECS)
NiO-95	400	83,0	527
NiO-120	431	147,5	543

<sup>1</sup> Pic de la réaction d'électrooxydation de l'urée (EOU)

La Figure 4-22 montre la chronoampérométrie des électrodes de nickel avec les nanoparticules synthétisées NiO-95 et NiO-120, dans une solution alcaline de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>. Le potentiel appliqué a été de 500 mV vs. ECS pendant 10 minutes. Les nanoparticules synthétisées à 120 °C (NiO-120) montrent une densité de courant constant au cours de temps et plus importante que les nanoparticules de NiO-95.

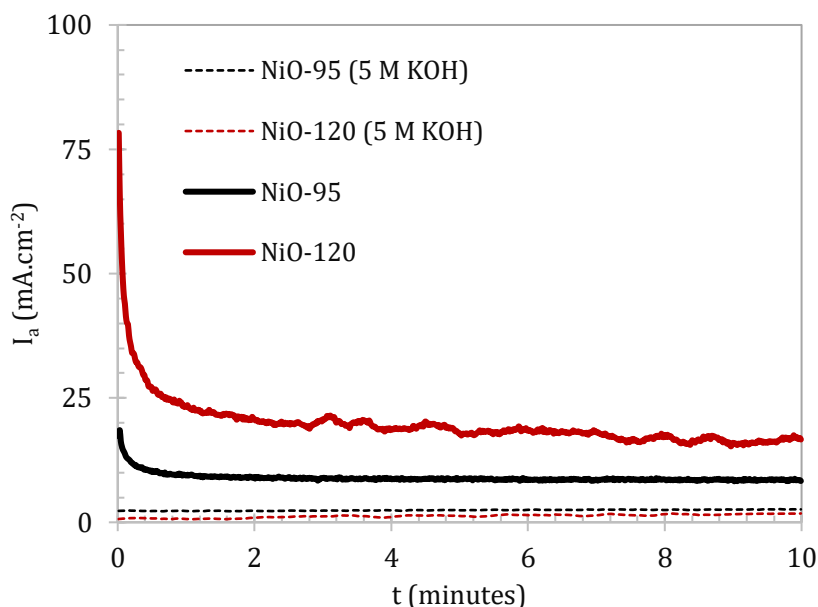


Figure 4-22. Chronoampérométrie des nanoparticules NiO, dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>. Les lignes en pointillés correspondent à la solution en absence d'urée.

#### 4.3.3. Détermination de la température de calcination par l'ATG

La température de calcination est un paramètre essentiel qui influence le comportement électrochimique et la surface spécifique des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO. L'analyse en ATG a été faite sur une petite pièce de mousse de nickel pour déterminer la température optimale de calcination : oxydation de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> à l'oxyde de nickel NiO (Réaction 4-1).



Les Figure 4-23 représentent les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) typiques des échantillons NiO-95 et NiO-120, qui montrent la perte de masse et du flux de chaleur en fonction de l'augmentation de la température.

Une perte de poids totale d'environ 0,51 % à une température de chauffage de 400 °C est observée pour la NiO-95 (Figure 4-23a). Une première perte de masse entre 31 et 250 °C, correspond au départ de l'eau de la surface d'environ 0,18 %. La nature mésoporeuse de l'oxyde de nickel élaboré favorise en effet l'adsorption physique de molécules d'eau. Au-delà de 250 et jusqu'à 350 °C, la perte de masse est

attribué à la décomposition des anions  $\text{NO}_3^-$  et la déshydroxylation des nanoparticules, qui donne lieu à la conversion de l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel et eau (Wu & Hsieh, 2008). Le même comportement a été observé pour le NiO-120 (Figure 4-23b), avec une perte de poids totale d'environ 0,62 % à la température de 400 °C. Pour les deux échantillons, on peut remarquer un fort pic exothermique à 300 °C sur la courbe ATD, qui correspond à la température de transformation de l'hydroxyde à l'oxyde de nickel. Donc, cela sera la température de calcination ( $T_c = 300$  °C) pour les nanoparticules bimétalliques à synthétiser.

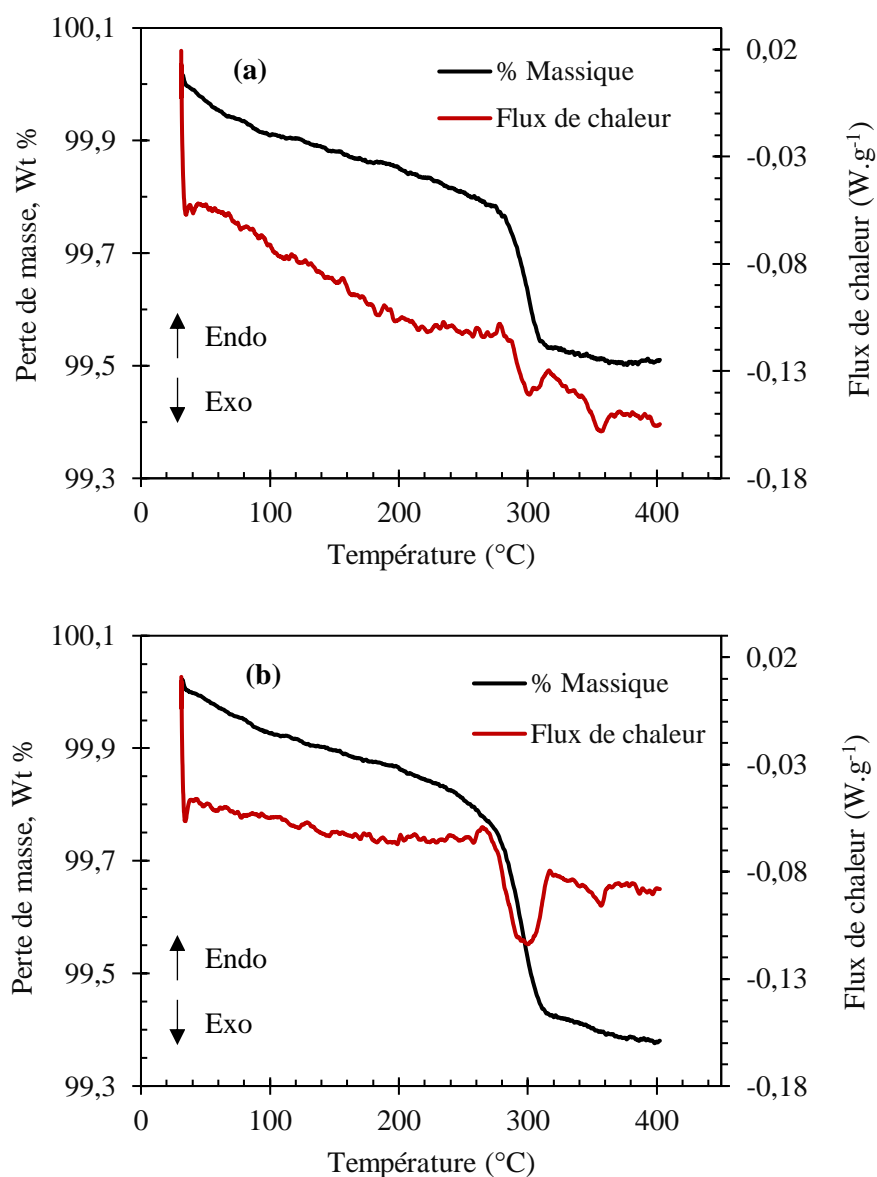


Figure 4-23. Courbes ATG (noires) et ATD (rouges) des nanoparticules (a) NiO-95 et (b) NiO-120.

#### 4.3.4. Morphologie des nanofeuilles d'oxyde de nickel NiO avant et après calcination

Le contrôle de la forme des nanomatériaux à base d'hydroxyde de nickel et d'oxyde de nickel est devenu un facteur important dans la détermination de leurs performances électrocatalytiques. Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules NiO-120 ont été prises avant (Figure 4-24a-b) et après la calcination (Figure 4-24c-d) à 300 °C pendant 2 h. Après le traitement thermique, les modifications de la morphologie de la surface sont négligeables (Figure 4-24a-c), ce qui suggère que la calcination n'a pas eu d'effet évident sur la morphologie des nanoparticules. La forme des nanofeuilles d'oxyde de nickel NiO a été conservée. Cependant, à partir des résultats des images obtenues, on constate que la calcination à 300 °C, conduit à la synthèse de nanoparticules mieux définies.

La calcination est un paramètre important dans la synthèse des nanoparticules. Elle augmente généralement la cristallinité des nanoparticules et assure une bonne cohésion entre les nanoparticules, obtenues après calcination.

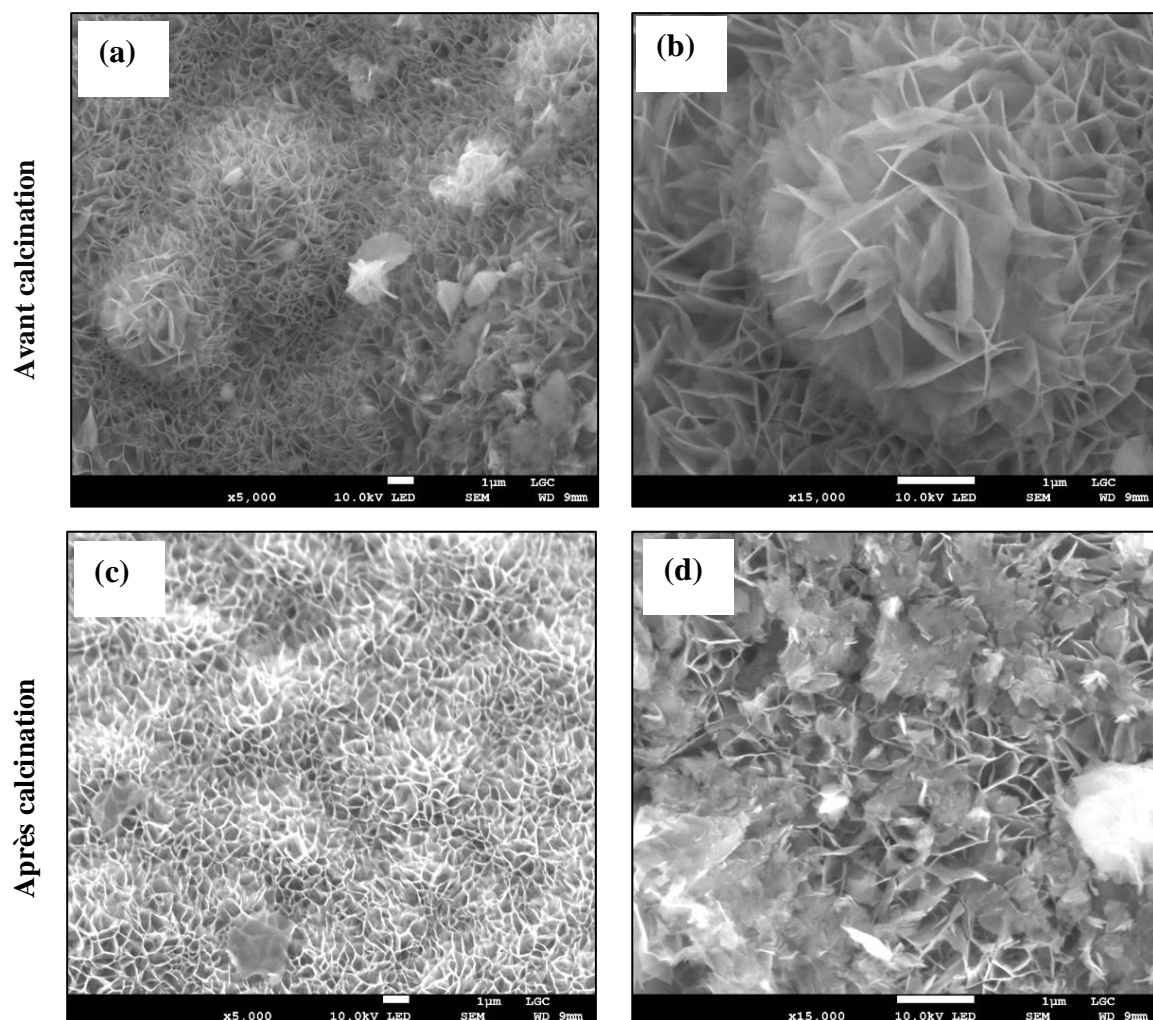


Figure 4-24. Images MEB des nanoparticules NiO-120 (a-b) avant et (c-d) après la calcination.

En comparant les résultats de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des nanoparticules avant (Figure 4-25a) et après la calcination (Figure 4-25b), on a confirmé que la composition des nanoparticules déposées sur la mousse de nickel n'a pas été modifiée. Sur les nanoparticules  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  comprend 32,2% Ni et 40,5% O (~ 1 : 1,3) et pour les nanoparticules NiO contient 38,8% Ni et 39,6% O (~ 1 : 1).

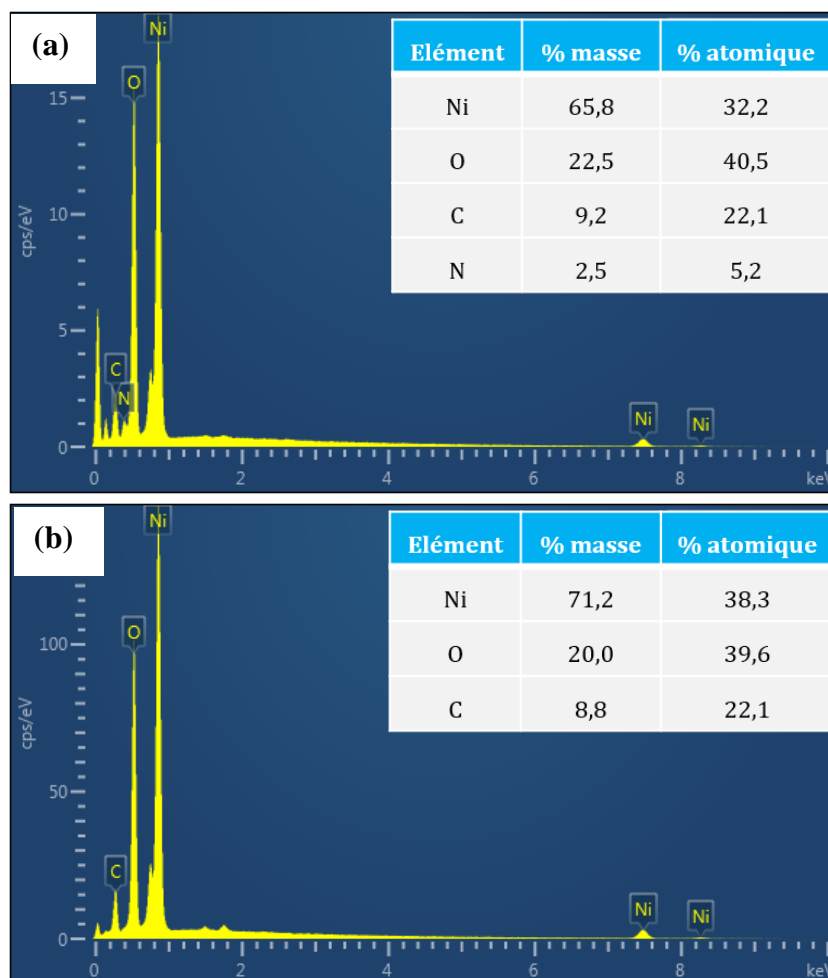


Figure 4-25. Spectres EDS des nanoparticules NiO-120 (a) avant et (b) après la calcination.

Également, la taille moyenne des pores a remarquablement augmenté après la calcination, due à la cohésion des nanoparticules. La taille moyenne des nanoparticules avant de la calcination  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -120 est de 1,5 nm, tandis que pour les nanoparticules NiO-120 après de la calcination est de 9,0 nm. Dans les deux cas, la majorité des pores sont situés dans la région des mésopores (2-50 nm). Sur les isothermes d'adsorption et désorption de l'azote des nanoparticules avant et après la calcination, la présence des hystérèses confirme la mésoporosité des nanoparticules formées (Figure 4-26). Le Tableau 4-4 présente les résultats concernant la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des nanoparticules NiO-120 °C avant et après la calcination à 300 °C.



Tableau 4-4. Surface spécifique et taille moyenne des pores des nanoparticules NiO-95 et NiO-120 avant et après la calcination.

Étape	Nanoparticules	$d_p$ [nm]	$A_{BET}$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]
Avant calcination	Ni(OH) <sub>2</sub> -95	1,7	0,6
	Ni(OH) <sub>2</sub> -120	1,5	1,0
Après calcination	NiO-95	8,8	2,9
	NiO-120	9,0	6,3

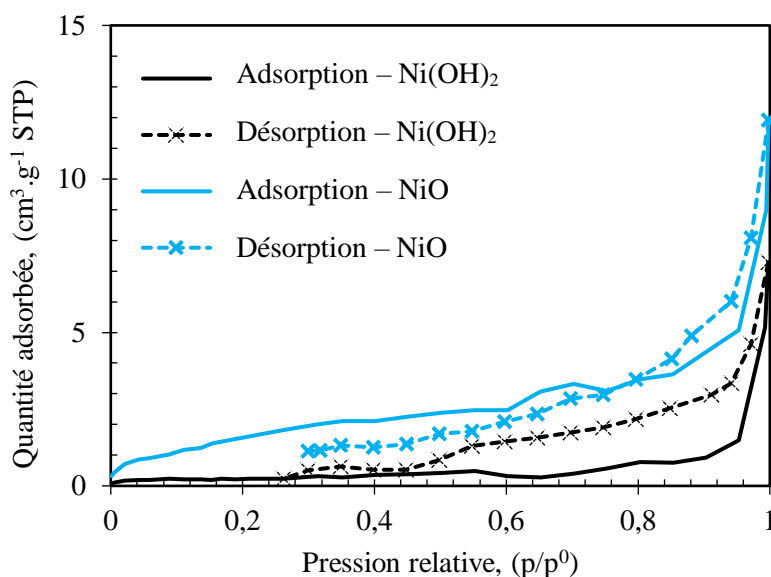


Figure 4-26. Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des nanoparticules NiO-120 avant et après la calcination.

#### 4.3.5. Conclusions sur les paramètres de la synthèse hydrothermale

Une étude préliminaire de certains paramètres de la synthèse hydrothermale a été réalisée, afin d'évaluer leurs effets sur la forme, la taille et l'activité électrochimique des nanoparticules dans une solution alcaline KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>.

L'influence de la température a été étudiée et les résultats montrent qu'une augmentation de la température favorise la formation de nanoparticules de NiO avec une morphologie sphérique sur la surface de la mousse de nickel. Les nanoparticules synthétisées à 95 °C, ont révélé une forme de nanofeuilles bien définies et bien distribuées sur toute la surface catalytique. Les nanoparticules formées à 120 °C, elles ont conservé la forme des nanofeuilles, mais avec en plus la formation de petits clusters sphériques. Selon les résultats présentés, la distribution de la taille des nanoparticules est restée à-peu-

près identique, malgré l'augmentation de la température. En revanche, la surface spécifique des nanoparticules a doublé, lorsque la température de synthèse hydrothermale a augmenté de 95 jusqu'à 120 °C. De plus, la température de synthèse des nanoparticules NiO a eu une influence sur son activité électrochimique. Les nanoparticules synthétisées à 120 °C (NiO-120) ont présenté un gain en densité de courant anodique d'environ un facteur 4, par rapport à celles formées à 95 °C (NiO-95). En raison des effets positifs observés, la température du traitement hydrothermal a été fixée à 120 °C pour la synthèse des nanoparticules mono et bimétalliques dans les sections suivantes.

La surface électrochimiquement active a doublé pour les nanoparticules NiO-120, car les sphères poreuses y présentes permettent d'obtenir une surface active plus importante. Les pics de la réduction des NiOOH en Ni(OH)<sub>2</sub> sont sensibles aux défauts de surface. Ainsi, la méthode d'activation en milieu alcalin met en évidence une surface plus développée. Une remarque importante est que la surface spécifique des nanoparticules est plus importante que la surface électrochimiquement active. La surface spécifique ( $A_{BET}$ ) mesure toute la surface qui est disponible pour l'adsorption du gaz N<sub>2</sub>, tandis que la surface électrochimiquement active ne prend en compte que les sites avec activité catalytique de l'électrode plongée dans l'électrolyte. Toute la surface BET mesurée, n'est pas active.

De façon évidente, le post-traitement par calcination a été une étape primordiale dans la synthèse des nanoparticules par traitement hydrothermal. La calcination a amélioré la cristallinité des nanoparticules et a assuré une bonne cohésion de celles-ci. Après cette étape, des nanoparticules actives avec des surfaces spécifiques plus importantes ont été obtenues. Le traitement thermique de l'hydroxyde de nickel dans la plage de température de 300 °C à 400 °C, donne un oxyde de nickel non stœchiométrique, de haute conductivité et de grande surface spécifique, en accord avec la littérature (Wu & Hsieh, 2008, Wu, Lin, et al., 2014). Ce même type de traitement sous air a conduit aussi à l'agglomération de particules. L'oxyde de nickel présente une conductivité électrique faible et une activité électrochimique médiocre lorsqu'il est calciné à une température supérieure à 400 °C. Sur la base des résultats de l'ATG-ATD, la température de calcination de 300 °C des nanoparticules a été choisie, ce qui est cohérente avec la littérature (Wu, Lin, et al., 2014).

Les analyses EDS réalisées avant et après la calcination ont permis de bien caractériser le dépôt de l'oxyde de nickel (NiO) à la surface du catalyseur. Les analyses EDS effectuées sur différentes zones des échantillons ont révélé que l'élément oxygène était présent sur l'ensemble du matériau catalytique, confirmant ainsi que celui-ci est sous forme d'oxyde. Il est également possible que les impuretés en surface (comme l'eau, les gaz adsorbés, etc.) augmentent légèrement la quantité d'oxygène présent.

#### 4.4. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO

Dans cette section, nous présentons les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des nanoparticules monométalliques à base d'oxyde de nickel synthétisées dans le cadre de la thèse. Les catalyseurs bimétalliques supportés sur la mousse de nickel ont été synthétisés par la méthode le traitement hydrothermal à 120 °C et 14 h de réaction.

La Figure 4-27 montre les images numériques de la mousse de Ni avant et après le traitement hydrothermal et, finalement, après la calcination à 300 °C des nanoparticules NiO. Sur les images numériques, il est notable que la mousse de Ni est passée d'un couleur argenté (Figure 4-27a) à verte pâle (Figure 4-27b), tout en conservant sa structure poreuse. La couleur verte est un indicative de la présence de l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sur la mousse de Ni. Ensuite, la couleur noire représente la conversion de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à l'oxyde de nickel NiO par calcination (Figure 4-27c).

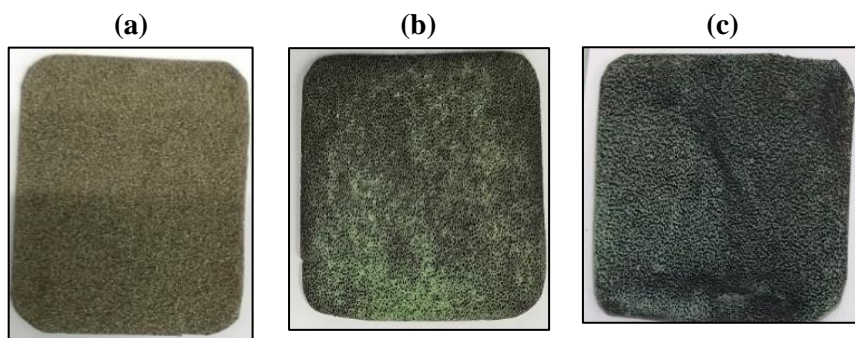


Figure 4-27. Photographies numériques de la mousse de Ni (a) avant et (b) après le traitement hydrothermal et (c) après la calcination.

Le pH de la solution précurseur a ainsi varié après le traitement hydrothermal, de légèrement acide (environ 4,4) vers légèrement alcalin (vers 8,4). Ce qui vérifie l'alcalinisation du système grâce à la décomposition de l'urée. L'évolution du milieu réactionnel est illustrée par des photos de la solution prises avant et après la réaction de synthèse du catalyseur (Figure 4-28). La couleur de la solution précurseur initiale (nitrate de nickel) a changé, de verte claire et brillante au verte pâle, ce qui vérifie bien la formation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et ainsi, du précipité qui est formé (Coudun, 2006).

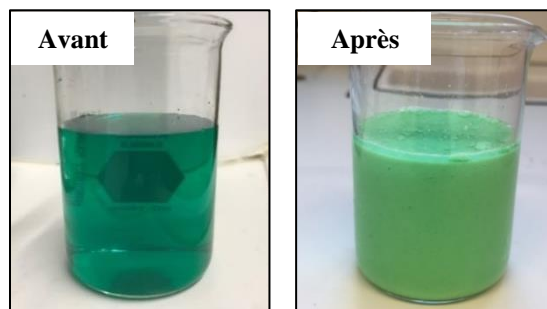


Figure 4-28. Solution précurseur à base de nickel avant et après le traitement hydrothermal.

#### 4.4.1. Caractérisation physico-chimique des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) déposées sur la surface de la mousse de nickel

Les catalyseurs monométalliques de nickel sont synthétisés par traitement hydrothermal, ensuite calcinés à 300 °C, et finalement, analysés par voie physico-chimique.

À très haute résolution, les nanostructures monométalliques représentées par NiO-0,25, ont formé des réseaux en forme de nanosphères sur toute la surface libre de la mousse de nickel (Figure 4-29a). La Figure 4-29b présente un agrandissement des nanoparticules, avec un diamètre de quelques nanomètres.

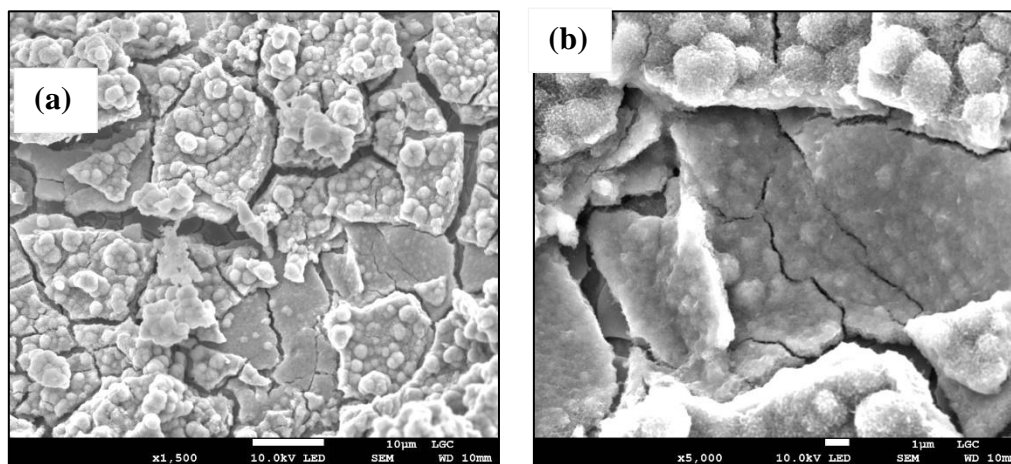


Figure 4-29. Images de MEB des nanostructures d'oxyde de nickel NiO-0,25 sur la mousse de nickel.

Pour cerner la nature des nanoparticules, plusieurs mesures EDS ont été réalisées à la surface avec le dépôt des nanoparticules. Les diagrammes fournis par les mesures EDS ont permis de détecter la présence de quantités importantes des éléments Nickel et Oxygène (représentant 96% du poids du matériau) sur l'ensemble du matériau catalytique (Figure 4-30) : Ni 41,8% ; O 47,6% et C 10,6%. Les ratios Ni : O vérifie le dépôt de l'oxyde de nickel NiO à la surface de la mousse de nickel.

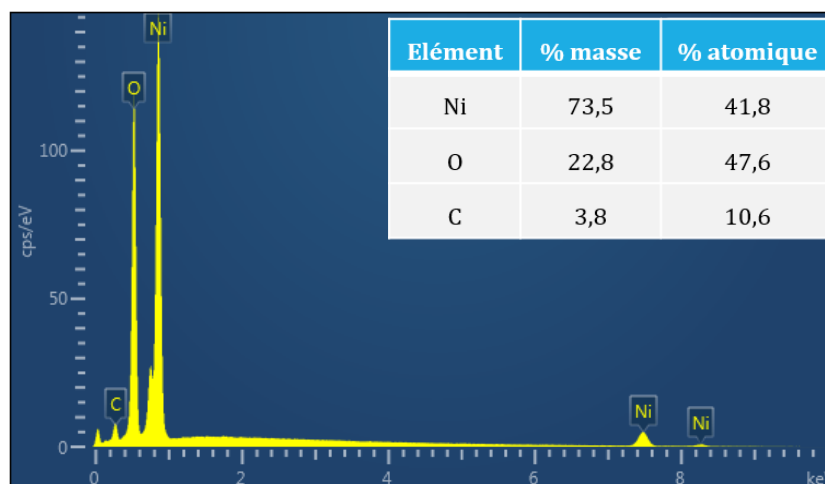


Figure 4-30. Analyse EDS des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-0,25.

Les isothermes rapportées par les analyses d'adsorption/désorption d'azote suggèrent que le composite possède une structure mésoporeuse (Figure 4-31). La surface spécifique BET des nanoparticules NiO-0,25, est de  $11,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La distribution de la taille des pores est centrée autour de  $3,8 \text{ nm}$  (image insérée de la Figure 4-31).

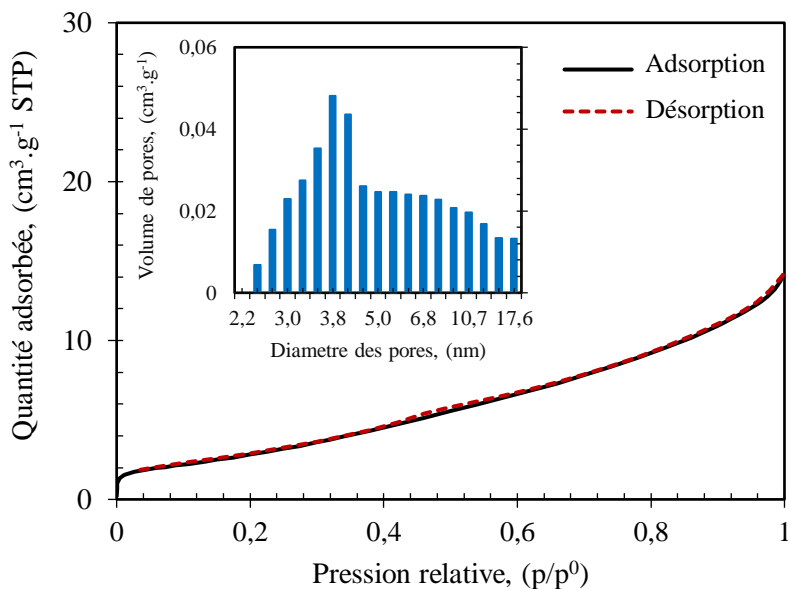


Figure 4-31. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-0,25. Image insérée : distribution de la taille des pores.

D'autres nanoparticules ont été préparées, suivant le même protocole, nommées NiO-1. Les images de la MEB de la Figure 4-32 montrent la couche des nanostructures de NiO-1 déposées sur la surface de la mousse de nickel. À faible résolution, le dépôt de catalyseur semble uniforme (Figure 4-32a), avec des agglomérats formés. À haute résolution, ces agrégats présentent la forme de petites sphères (Figure 4-32b). Ces nanosphères en contact les unes avec les autres ont tendance à s'adhérer pour former des agglomérats et rester collées sous l'effet de forces (J. Guo et al., 2018).

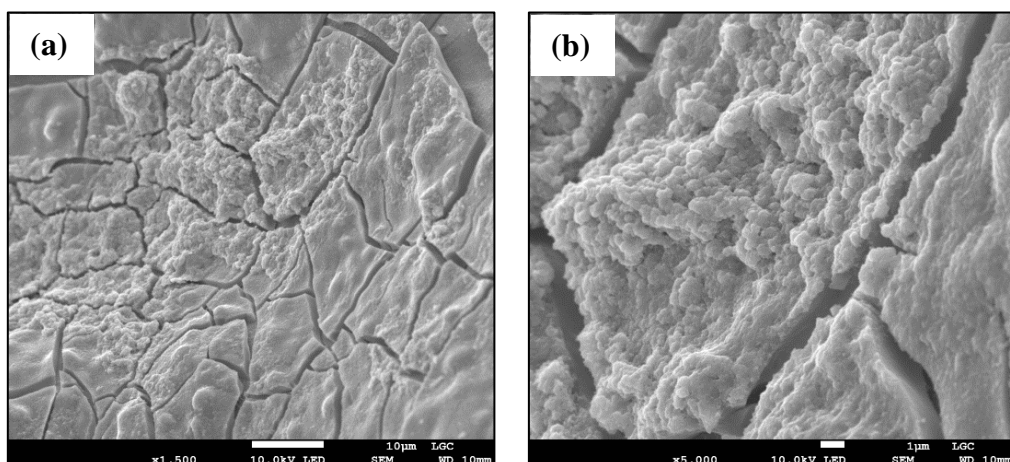


Figure 4-32. Images MEB des nanoparticules de NiO-1 déposées sur la mousse de nickel.

Les analyses élémentaires EDS ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon. Les diagrammes fournis par les mesures EDS ont révélé la présence de nickel et d'oxygène sur l'ensemble du matériau catalytique (Figure 4-33). Le pourcentage atomique estimé des différents éléments est de Ni 41,6% ; O 45,9% et C 12,5%. Ces valeurs élémentaires confirment le dépôt de l'oxyde de nickel NiO (ration Ni : O de 1 : 1).

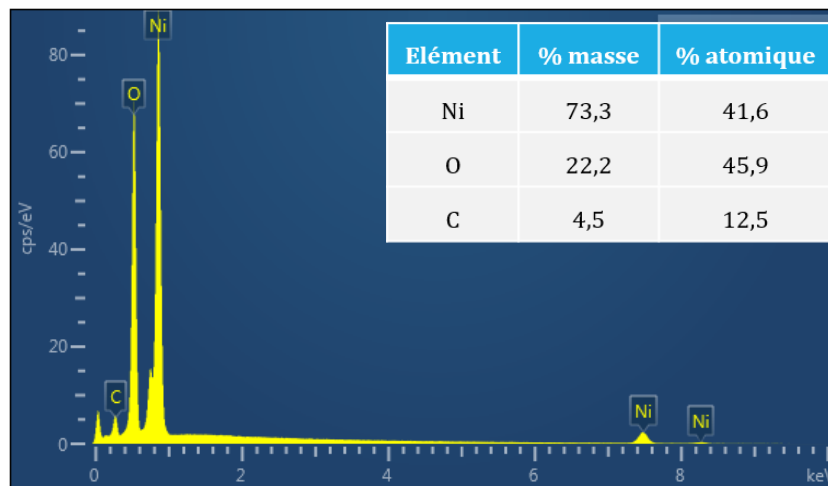


Figure 4-33. Analyse EDS des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-1.

La surface spécifique BET est de  $16,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , avec isothermes caractéristiques des matériaux mésoporeux (Figure 4-34). La distribution de taille obtenue révèle une seule population de nanoparticules de taille moyenne centrée autour de  $3,8 \text{ nm}$  (image insérée de la Figure 4-34).

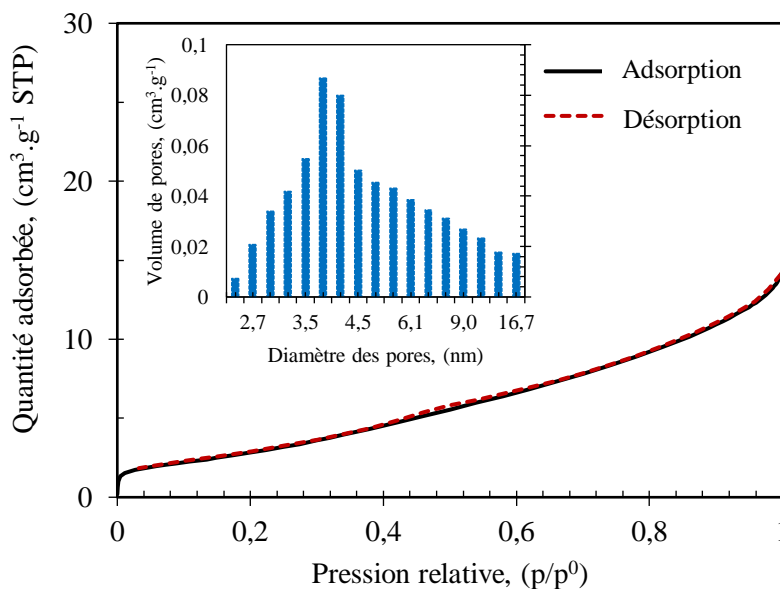


Figure 4-34. Courbes d'adsorption/désorption d'azote. Image insérée : distribution de la taille des pores de NiO-1.

#### 4.4.2. Caractérisation électroanalytique des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) déposées sur la surface d'un filament de nickel

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant une électrode massive de nickel, sur lequel avaient été déposées des nanoparticules, comme matériau d'électrode, afin de déterminer la réponse électrochimique qui le caractérise pour l'électro-oxydation de l'urée.

L'activation de la surface catalytique des électrodes, étape préliminaire, permet de déposer des couches actives d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) sur la surface de l'électrode. Selon certains auteurs (Moulki, 2013), la transformation de l'oxyde de nickel (NiO) en hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> est spontanée, une fois l'électrode de nickel immergée dans une solution aqueuse alcaline (Réaction 4-2). Ensuite, les espèces NiOOH et Ni(OH)<sub>2</sub> se forment lors du cyclage électrochimique (dès les premiers cycles) de NiO en milieu alcalin (Réaction 4-3).

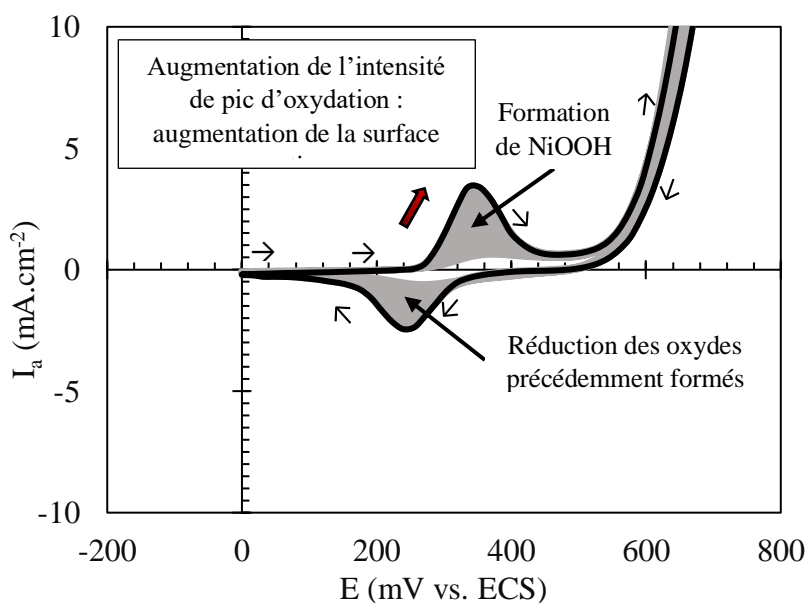
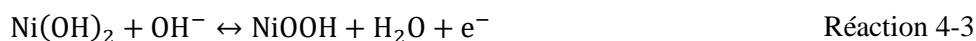


Figure 4-35. Évolution des voltampérogrammes cycliques au cours de l'activation de l'électrode en présence de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-1 dans une solution désaérée de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le 20<sup>ème</sup> et dernier cycle est tracé en noir.

La Figure 4-35 montre l'évolution de l'activité de l'électrode massif de nickel avec dépôt de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-1 dans une solution alcaline de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup>. La Figure 4-35 présente le comportement en voltampérométrie cyclique (CV) de l'échantillon préparé, après 20 cycles à 20 mV.s<sup>-1</sup>. Une paire de pics d'oxydoréduction dans les balayages aller et retour est observée à des valeurs de potentiel de 335 et 240 mV vs. ECS, respectivement. Ces pics peuvent être attribués à

l'oxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en  $\text{NiOOH}$  (Boggs et al., 2009a). Les voltampérogrammes cycliques consécutifs montrent une augmentation progressive de la densité de courant des pics anodique et cathodique avec le nombre de cycles. Les pics redox deviennent mieux définis lorsque le nombre de cycles augmente.

Dans les solutions de KOH, la réponse des catalyseurs à base de nanoparticules de nickel est essentiellement la même que celle du nickel pur, avec la paire de pics redox, montrant les réactions d'oxydoréduction réversibles  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ . Les pics de potentiels redox sont conformes aux valeurs de la littérature pour le couple redox  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ , où  $\alpha$  et  $\gamma$  désignent un groupe de structures cristallines hydratées et désordonnées. Toutefois, l'intensité des pics varie en fonction de la composition de la solution précurseur (Figure 4-36).

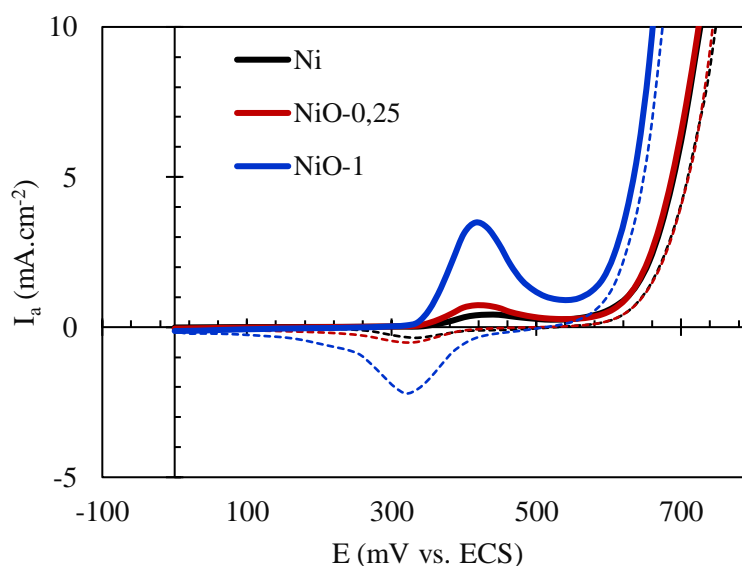


Figure 4-36. Voltampérogrammes cycliques (tracé suite à l'activation catalytique) des nanoparticules à base de nickel NiO-0,25 dans KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

En présence d'urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  KOH, le courant anodique des électrodes de nickel NiO augmente considérablement avec le potentiel, et le courant anodique présente une forte augmentation au même potentiel où commence la formation  $\text{NiOOH}$ . Ces voltampérogrammes cycliques sont rapportés dans la Figure 4-37. L'électrode massive de nickel non-modifiée est représentée afin de comparer l'activité catalytique des nanoparticules (courbe noire). Le potentiel de début d'électrooxydation est d'environ  $336 \text{ mV}$  pour toutes les électrodes modifiées à base de nickel ou non. Sur l'image insérée de la Figure 4-37, on peut constater que les nanostructurées monométalliques n'ont pas d'effet sur le potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée.

Cependant, en présence de ces nanoparticules monométalliques, l'activité anodique des électrodes a augmenté de façon notable. Les densités de courant du pic anodique ont augmenté jusqu'à  $31,5$  et  $64,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ , pour les nanoparticules de NiO-0,25 et de NiO-1, respectivement. Une fois le pic atteint, le



courant commence à diminuer jusqu'au potentiel d'oxydation de l'eau vers 623 mV par rapport à l'ECS. Le potentiel du pic anodique est à-peu- près le mêmes pour les électrodes modifiées, comparé avec l'électrode non modifiée. Dans le balayage retour, un pic de courant est observé vers 300 mV vs. ECS, due à la disponibilité encore des espèces NiOOH qui n'ont pas réagi avec l'urée. Ces données sont présentées dans le Tableau 4-5. Ces résultats confirment que la présence des nanostructures à base de nickel offrent des sites plus actifs et améliorent la densité de courant (Yan et al., 2014).

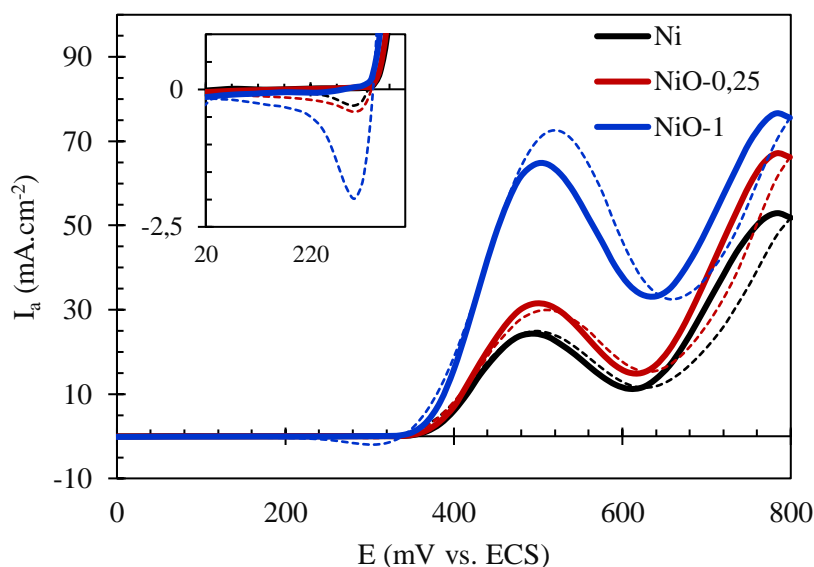


Figure 4-37. Voltampérogrammes cycliques des électrodes à base de nickel (courbe noire), et en présence de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO-0,25 (courbe rouge) et NiO-1 (courbe bleue), dans KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et urée à 0,33 M.

Tableau 4-5. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée (EOU) des différents catalyseurs.

Catalyseur	Potentiel initial de l'EOU ( $E_{initial}$ ) [mV vs. ECS]	Potentiel de pic de l'EOU ( $E_{pa}$ ) [mV vs. ECS]	Courant de pic de l'EOU ( $I_{p,a}$ ) [mA.cm <sup>-2</sup> ]	Courant de pic de retour ( $I_{p,r}$ ), [mA.cm <sup>-2</sup> ]
Ni	~ 336	496	24,2	24,9
NiO-0,25	~ 336	496	31,5	29,5
NiO-1	~ 336	511	64,5	72,3

EOU : électrooxydation de l'urée.

Au cours des expériences, il a été constaté la formation de gaz à la surface des électrodes immobiles (anode et cathode). La vitesse de formation des gaz est en relation directe avec le potentiel appliqué. Dans les courbes voltampérométriques de la Figure 4-37, la chute de la densité de courant au-dessus de 520 mV par rapport à l'ECS est attribuée à l'épuisement de l'urée à la surface de l'électrode. À un potentiel supérieur à 520 mV, la surface des électrodes, bloquée par des produits de l'électrooxydation

de l'urée ( $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ ), retarde le transfert de matière à la surface de l'électrode. A un potentiel supérieur à 600 mV, l'oxydation de l'eau se produit. Le croisement de la courbe dans le balayage retour a démontré que l'activité catalytique est renforcée plus tard dans le balayage même si la concentration locale de l'urée a été diminuée pendant la catalyse sur le balayage aller.

La stabilité des électrocatalyseurs monométalliques a été examinée lors de la réaction d'oxydation électrochimique de l'urée pendant de longues périodes à l'aide d'un test de chronoampérométrie. La Figure 4-38 a montré les chronoampérogrammes en solution (0,33 M d'urée + 5 M de KOH) à une valeur de potentiel appliquée de +500 mV vs. ECS pendant 8 heures. La densité du courant d'oxydation des électrodes en présence d'urée est beaucoup plus élevée que celle des électrodes en l'absence d'urée (image insérée de la Figure 4-38), ce qui indique que NiOOH fonctionne comme un électrocatalyseur pour l'électrolyse de l'urée dans un électrolyte alcalin. Au fur et à mesure que la réaction d'oxydation électrochimique de l'urée se poursuit, un état stable est atteint, même après 8 heures d'électrolyse. Le NiO-1 présentait la valeur la plus élevée parmi les nanocomposites étudiés [ $17,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ].

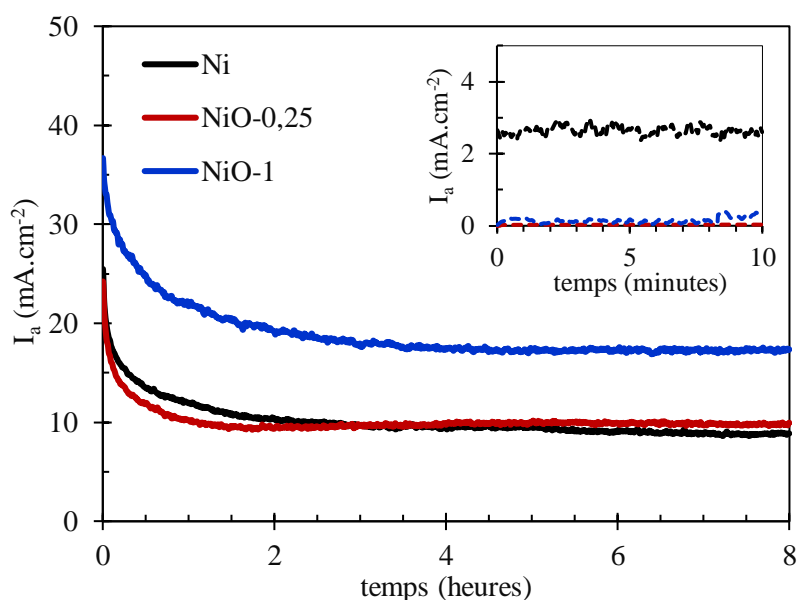


Figure 4-38. Étude de la stabilité des électrodes à base de nickel (courbe noire) et en présence des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-0,25 et NiO-1). Image insérée : tracé de l'électrooxydation des électrodes en absence d'urée (KOH à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Potentiel imposé : 500 mV vs ECS ;  $V_{\text{sol}} = 20 \text{ mL}$  ; KOH à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et urée à  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; sous agitation ;  $A_e = 0,16 \text{ cm}^2$ .

#### 4.4.3. Conclusions sur les nanoparticules NiO

Nous avons montré les nanoparticules à base d'oxyde de nickel ont la forme de sphères forment agglomérats sur la surface de la mousse. Les sphères ont quelques nanomètres de diamètre. La surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode a augmenté dû à la présence de ces nanoparticules nous avons

pu remarquable que, lorsque la concentration de la solution précurseur a augmenté, la distribution de la taille des nanoparticules de nickel est restée constant. La majorité des pores des nanoparticules sont situés dans la région des mésopores (2-50 nm). La distribution de taille des particules est homogène sur l'intégralité de l'échantillon. Les particules de petite taille sont préférables pour avoir un grand nombre de sites actifs disponibles pour la réaction catalytique envisagée. En ce qui concerne la surface spécifique, elle a augmenté jusqu'à 11,5 à 16,7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le NiO-0,25 et NiO-1, respectivement (Tableau 4-6).

Tableau 4-6. Résumé de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores des nanoparticules NiO-0,25 et NiO-1.

Nanoparticules	$A_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$d_p [\text{nm}]$
NiO-0,25	11,5	3,8
NiO-1	16,7	3,8

Les nanoparticules à base d'oxyde de nickel NiO n'ont pas eu d'effet sur le potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée. Le potentiel de début d'oxydation électrochimique de l'urée est resté constant en présence des nanostructures à base de nickel, d'environ 336 mV vs ECS, ce qui est similaire au potentiel initial de la formation des espèces NiOOH. Cependant, la vitesse de la réaction a été amélioré La densité de courant du pic anodique a augmenté notablement avec un effet important pour le NiO-1. La raison de ce comportement est attribuée à la grande surface spécifique des nanostructures, qui peut offrir plus de sites actifs, favoriser le transfert d'électrons et améliorer la densité de courant considérablement. Ainsi, la réaction d'oxydation de l'eau est déplacée aux valeurs de potentiel plus élevées, lorsque la concentration de nickel dans la solution précurseur a augmenté.

## 4.5. Caractérisation des nanoparticules bimétalliques de nickel rhodium NiO-Rh

Des électrodes bimétalliques à base de nickel et de rhodium ont été préparées en ajoutant du rhodium aux nanoparticules de NiO. La concentration de la solution précurseur, le chlorure de rhodium hydraté, a été prise par rapport à la concentration en accord avec celles rapportées par quelques auteurs (Miller et al., 2012). Les concentrations de la solution précurseur ont été décrites dans la section 3.2.6.

Concernant la solution précurseur, le pH a varié après le traitement hydrothermal, de 2,9 vers 9,0. Ce qui confirme bien la décomposition de l'urée et l'alcalinisation du système réactionnel. Un changement physique de la solution précurseur est mis en évidence. La réaction de dépôt est vérifiée aussi lorsque la solution initialement brun foncé/orange brillante est devenue vert pâle (Figure 4-39), en raison de la présence de l'hydroxyde de nickel au sein de la solution (Dumont et al., 1992).

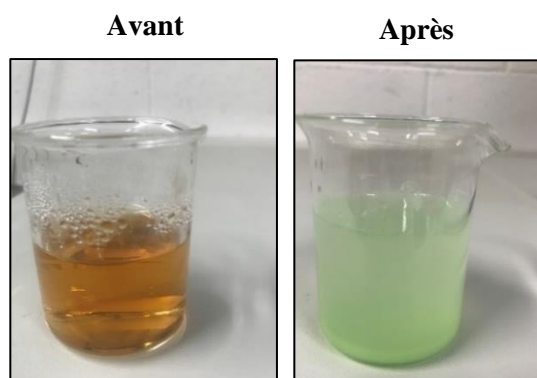


Figure 4-39. Solution précurseur de nickel-rhodium avant (à gauche) et après (à droite) le traitement hydrothermal.

La Figure 4-40 montre les images numériques de la mousse de Ni avant le traitement hydrothermal, après le traitement hydrothermal et, finalement, après la calcination à 300 °C. On observe que la couleur du Ni est passée de l'argent au platine pâle. Après la calcination, la couleur noire représente la conversion de Ni(OH)<sub>2</sub> à l'oxyde de nickel NiO.

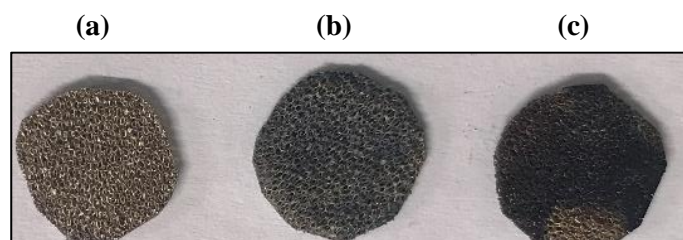


Figure 4-40. Photographies numériques de la (a) mousse de Ni avant, (b) après le traitement hydrothermal (c) et après la calcination.

#### 4.5.1. Caractérisation physico-chimique des nanoparticules à base de nickel et de rhodium (NiO-Rh) déposées sur la surface de la mousse de nickel

Les catalyseurs à base de nickel-rhodium, synthétisés par traitement hydrothermal, ont été analysés par des techniques physico-chimiques. Les nanostructures bimétalliques à base de nickel et de rhodium, avec 4 % de rhodium (nommées comme NiO-Rh<sub>4</sub>) dans la solution précurseur, ont été considérées. Une vue macroscopique de la surface de la mousse de nickel avec les nanoparticules bimétalliques est présentée sur la Figure 4-41. On peut remarquer la présence d'un dépôt avec des petites sphères et de craquelures, qui entraînent un contact direct entre l'électrolyte et l'électrode de mousse de nickel.

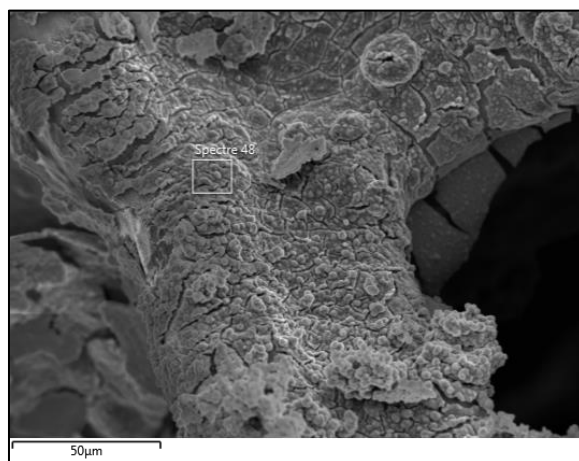


Figure 4-41. Photographie MEB de la couche de NiO-Rh<sub>4</sub> déposée sur la mousse de nickel.

L'agrandissement de la couche catalytique est présenté dans les images MEB de la Figure 4-42. Des structures interconnectées des clusters, se présentent sous la forme de microsphères (Figure 4-42a). Ces nanostructures augmentent le nombre de sites de réaction qui sont disponibles pour l'électro-oxydation de l'urée. Les images MEB dans les Figure 4-42b montrent que les nanoparticules bimétalliques sont des sphères d'environ  $3,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$  de diamètre. Le dépôt de ces microsphères sur la mousse de nickel (image insérée de la Figure 4-42b) se présentent comme une surface légèrement poreuse. À partir de ces micrographies MEB des catalyseurs, il a été possible d'estimer une distribution de taille des particules. En accord avec les résultats de la littérature (Qian et al., 2020), les particules à base de nickel et de rhodium paraissent être beaucoup plus grosses (à environ  $4 \mu\text{m}$ ) que celles en présence d'oxyde de nickel NiO seul d'environ  $2 \mu\text{m}$ .

L'analyse EDS de la couche déposée sur la mousse de Ni a permis de détecter la présence des métaux précurseurs, Ni et Rh, sur la surface la mousse de nickel. Ainsi, une faible concentration de Rh est détectée. Les pourcentages massiques sont rapportés dans la Figure 4-43. La composition atomique est de Ni 37,6 % ; O 42,7 % ; C 19,4 % ; Rh 0,2 % et des impuretés 0,1 %. Le ratio atomique Ni : O est d'environ 1 : 1.

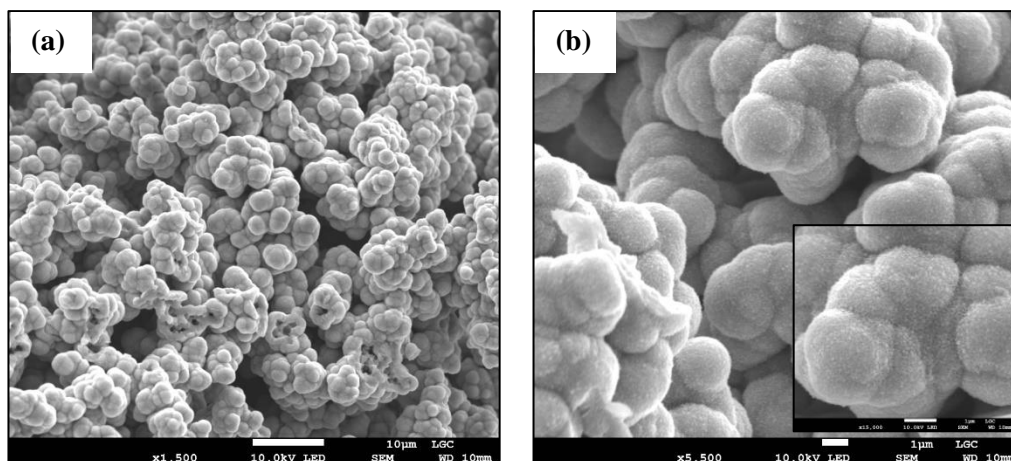


Figure 4-42. Images de la MEB des nanostructures à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>4</sub> sur la mousse de nickel.

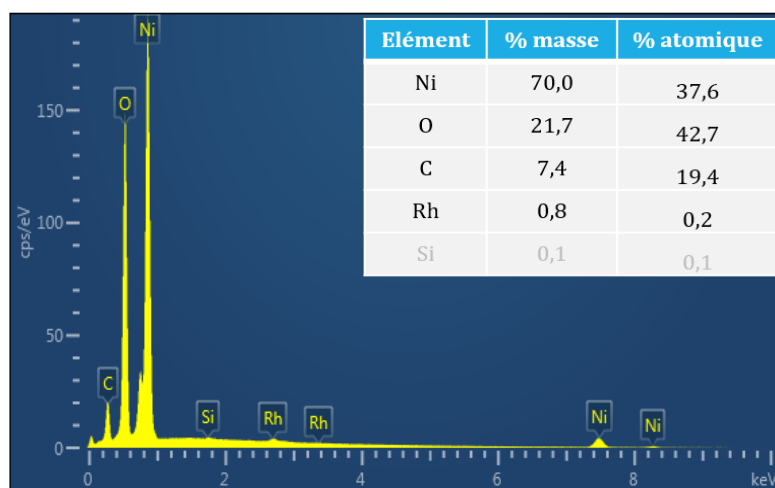


Figure 4-43. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>4</sub>.

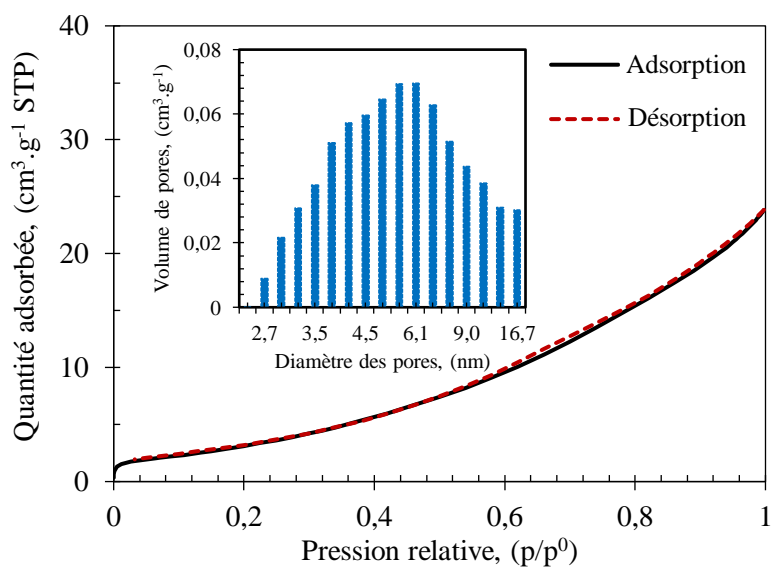


Figure 4-44. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-Rh<sub>4</sub>. Image insérée : distribution de la taille des pores.

La surface spécifique des nanoparticules de NiO-Rh<sub>4</sub>, mesurée par BET, est de 14,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La distribution de la taille des pores est centrée principalement autour de 6,08 nm. Par comparaison, avec les nanoparticules à base de nickel (NiO-0,25), les nanoparticules à base de nickel et de rhodium ont doublé la taille moyenne des pores.

La morphologie des structures à base de nickel-rhodium avec 1% de rhodium, NiO-Rh<sub>1</sub> a été examinée par MEB. La couche catalytique déposée sur la mousse de nickel est présentée dans la Figure 4-45. On peut noter que la couche catalytique présente des craquelures.

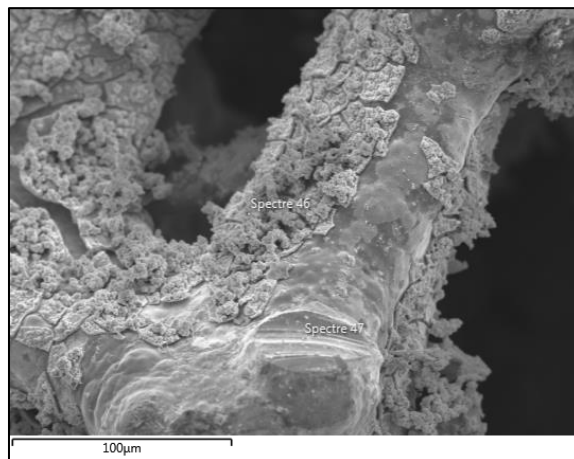


Figure 4-45. Images MEB de la couche catalytique de NiO-Rh<sub>1</sub> déposée sur la surface de la mousse de nickel.

Les images par MEB des nanoparticules NiO-Rh<sub>1</sub> sont présentées sur la Figure 4-46, à différentes résolutions. La Figure 4-46a présente une densité de particules importante. Sur toute la surface de la mousse poreuse, un cumul d'agglomérats s'est formé, sous forme de demi-sphères, de la taille de  $\sim 1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  de diamètre ( Figure 4-46a). Le grossissement de la couche catalytique (image insérée de la Figure 4-46b) montre une structure très poreuse avec des dendrites. Ces dendrites permettent d'augmenter la surface d'échange entre l'électrolyte et l'électrode lors de l'électrolyse de l'urée. Certains auteurs ont remarqué que, en présence de rhodium, la taille des particules semble être beaucoup plus grosse que celle de la mousse de NiO/Ni (Qian et al., 2020).

L'analyse élémentaire par EDS de la surface déposée sur la mousse a identifié le Ni et l'O prioritairement. Une faible concentration de Rh est détectée dans cette zone. Les pourcentages atomiques sont rapportés dans la Figure 4-47. Ces pourcentages correspondent à : Ni 44,7 % ; O 46,7% ; C 8,4% C et Rh 0,2 %. Le ratio atomique Ni : O est bien proche de 1 : 1, pour le NiO-Rh formé.

La surface spécifique des nanoparticules de NiO-Rh<sub>1</sub>, mesurée par BET, est de 30,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Le diamètre moyen des pores est de 3,8 nm. Comparé avec l'électrode NiO-1, la distribution de la taille des nanoparticules est restée presque identique en présence du rhodium (image insérée de la Figure 4-44).

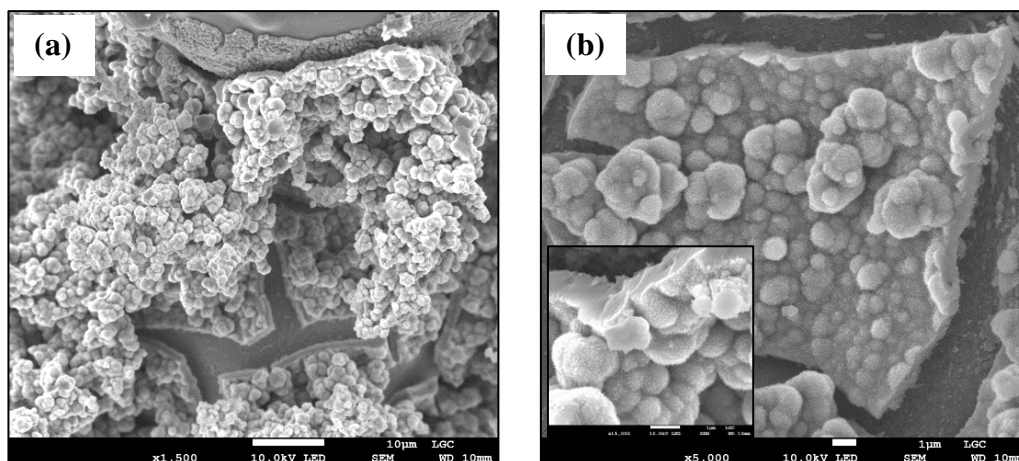


Figure 4-46. Images de la MEB des nanostructures à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>1</sub> sur la mousse de nickel à différentes résolutions.

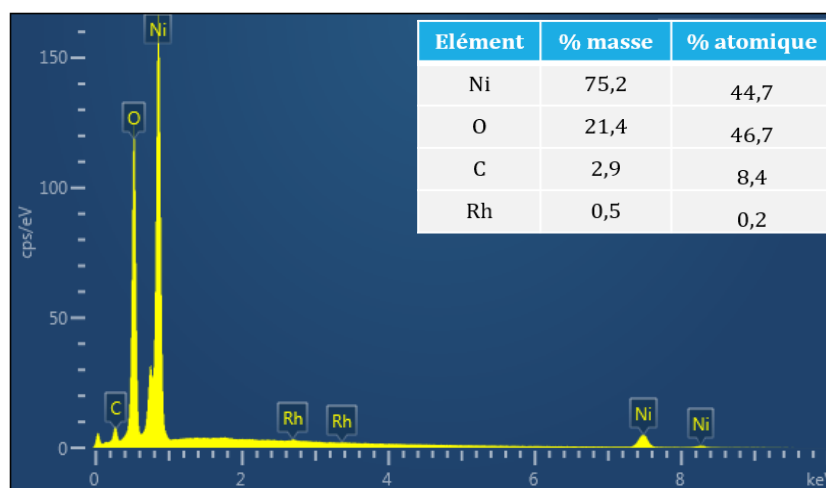


Figure 4-47. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>1</sub>.

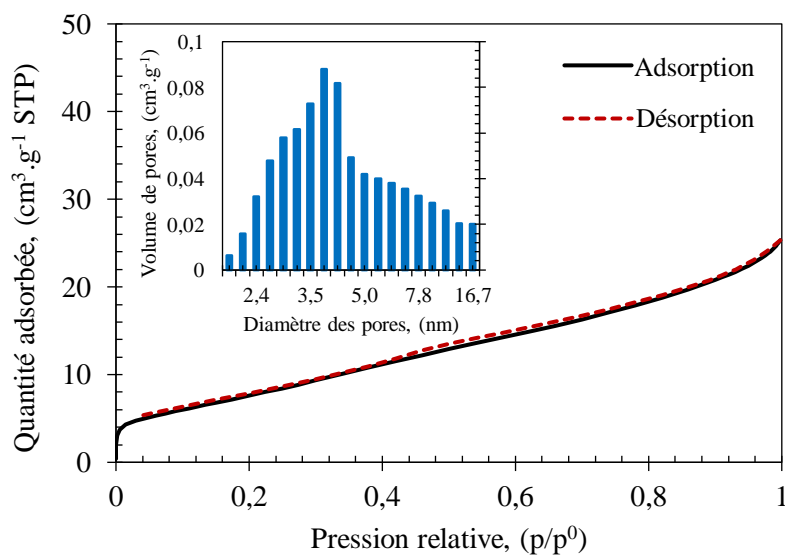


Figure 4-48. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NiO-Rh<sub>1</sub>. Image insérée : distribution de la taille des pores.



La morphologie des électrocatalyseurs à base de nickel et de rhodium peut aussi avoir une profonde influence sur la disponibilité des sites actifs. Comme mentionné plus haut (Figure 4-41 et Figure 4-45), la présence de nanostructures bimétalliques sur la mousse de nickel conduit à une surface catalytique plus rugueuse. Cette rugosité facilite le détachement des gaz produits de la surface du catalyseur, ce qui entraîne une densité de courant plus élevée en rafraîchissant plus fréquemment la surface du catalyseur bloquée par les bulles de gaz (Zhan et al., 2019).

#### 4.5.2. Caractérisation électroanalytique des nanoparticules de nickel rhodium (NiO-Rh) déposées sur la surface d'un filament de nickel

Les électrodes de nickel modifiées par des nanoparticules à base de nickel et de rhodium ont été testées dans le réacteur électrochimique. L'électrode massive de nickel, qui contenait les nanoparticules, a été utilisée comme anode, pour l'étude de l'électrooxydation de l'urée ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en solution alcaline de KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

D'abord, l'activation des espèces NiO-Rh a été faite par voltammétrie cyclique dans une gamme de potentiel de  $[0 - 800 \text{ mV}]$  par rapport à l'ECS. L'activation de la surface catalytique des électrodes a été réalisée afin d'assurer le dépôt de couches d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) sur la surface de l'électrode, lors du cyclage électrochimique (Figure 4-49).

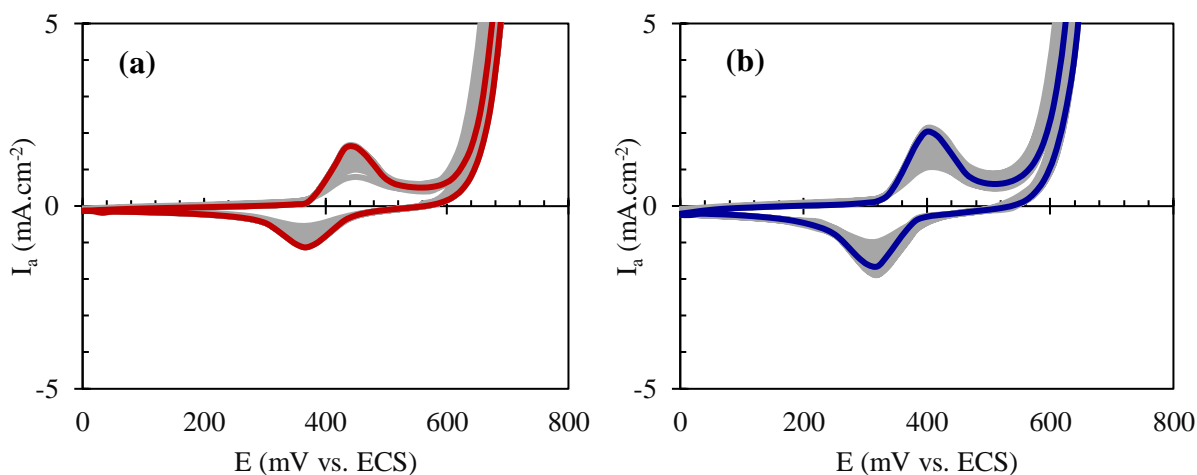


Figure 4-49. Évolution des voltampérogrammes due à l'activation de l'électrode (a) NiO-Rh<sub>4</sub> et (b) NiO-Rh<sub>1</sub> dans une solution KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le 20<sup>ème</sup> cycle est tracé en couleur.

Dans les solutions de KOH, la réponse des catalyseurs contenant du rhodium est essentiellement la même que celle du nickel pur, avec une paire de pics de potentiels dans le balayage aller et retour avec un décalage d'environ 20 mV, correspondant à la conversion  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ . Pour les électrodes Rh/Ni, les potentiels redox sont conformes aux valeurs de la littérature pour le couple redox  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  (Miller et al., 2012; Qian et al., 2020). En revanche, l'intensité des pics varie en

fonction de la composition (Figure 4-50). Également, un décalage du potentiel de début vers des valeurs moins élevées est observé par rapport à l'électrode de nickel pur : 304 mV et 319 mV vs. ECS. Par comparaison avec le potentiel de début de l'électrooxydation pour l'électrode à base de nickel pur (336 mV vs. ECS), une légère diminution du potentiel de début de 32 mV et 17 mV a été observé.

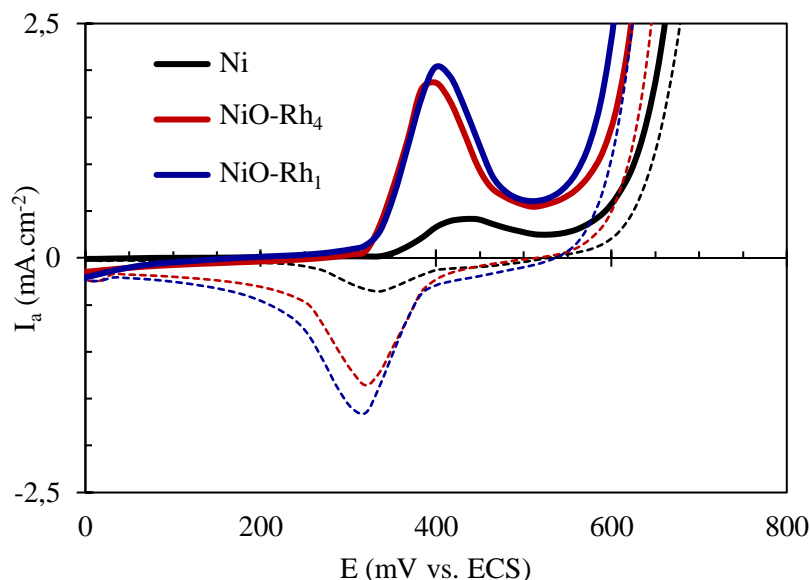


Figure 4-50. Voltampérogrammes cycliques des électrodes à base de nickel en présence de nanoparticules de NiO-Rh<sub>4</sub> et NiO-Rh<sub>1</sub>, dans KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup>.

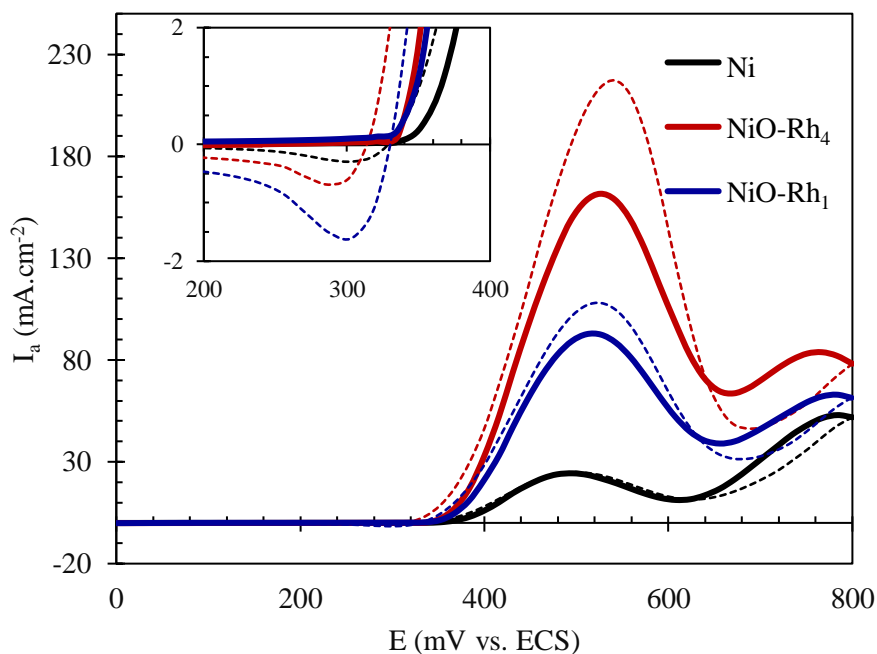


Figure 4-51. Voltampérogrammes cycliques caractéristiques des électrodes à base de nickel et de rhodium, dans KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>.

En présence d'urée, les réponses électrochimiques des catalyseurs qui contiennent du rhodium sont similaires à celles à base de nickel, avec la présence d'un pic de densité de courant plus intense dans le balayage aller (pic lié à l'électrooxydation de l'urée) (Figure 4-51). Les courbes de la voltampérométrie cyclique présentent un pic d'oxydation et de réduction dans la plage de potentiel de 300-550 mV vs. ECS. L'ajout de faibles quantités de Rh à un catalyseur au nickel monométallique entraîne une augmentation de l'activité catalytique. Le voltampérogramme de l'électrooxydation de l'urée ( $0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{KOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de l'électrode de NiO-Rh<sub>4</sub> montre que le courant augmente d'un facteur 6, soit 162 contre 24 mA.cm<sup>-2</sup>. Les densités de courants catalytiques plus importantes des électrodes NiO-Rh par rapport à l'électrode Ni, suggèrent que l'introduction de Rh peut stimuler la formation de sites actifs Ni(OH)<sub>2</sub> ou NiOOH et ainsi facilite l'électrooxydation de l'urée.

Tableau 4-7. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée de différents catalyseurs à base de nickel et de rhodium.

Catalyseur	Potentiel initial de l'EOU ( $E_{\text{initial}}$ ) [mV vs. ECS]	Potentiel de pic de l'EOU ( $E_{\text{pa}}$ ) [mV vs. ECS]	Courant de pic de l'EOU ( $I_{\text{p,a}}$ ) [mA.cm <sup>-2</sup> ]	Courant de pic de retour ( $I_{\text{p,r}}$ ), [mA.cm <sup>-2</sup> ]
Ni	~ 336	496	24,2	24,9
NiO-Rh <sub>4</sub>	~ 320	530	162,0	217,2
NiO-Rh <sub>1</sub>	~ 320	520	93,0	107,9

EOU : électro-oxydation de l'urée

La Figure 4-52 montre la stabilité à long terme des électrodes NiO-Rh par des tests CA pendant 8 heures à un potentiel imposé constant de 500 mV vs. ECS. Pendant le test, les réponses de courant ont été observées pour 500 mV vs ECS. Au début de la courbe, des courants faradiques très importantes sont obtenus pour les catalyseurs bimétalliques (Figure 4-52), comme constaté dans la littérature (Qian et al., 2020). Dans l'ensemble, les électrodes ont montré une bonne stabilité pendant la période de 8 heures. La Figure 4-52 montre une fluctuation de la densité de courant en fonction du temps pour les électrodes à base de nickel et de rhodium. Elle pourrait être liée à la fixation et au détachement des bulles de gaz de la surface de l'électrode. La densité de courant diminue lorsque la surface de l'électrode était bloquée par des bulles de gaz, et est revenue lorsque les bulles de gaz se sont détachées (Zhan et al., 2019). Par ailleurs, au bout de 8 heures, les nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>1</sub> ont conservé 55 % de leurs performances catalytiques initiales pour l'électrooxydation de l'urée, tandis que les NiO-Rh<sub>4</sub> n'en conservent que 44 %. Par comparaison, le nickel pur a conservé seulement 34 %. Cette rapide estimation de la durabilité est en faveur des nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de rhodium (image insérée de la Figure 4-52).

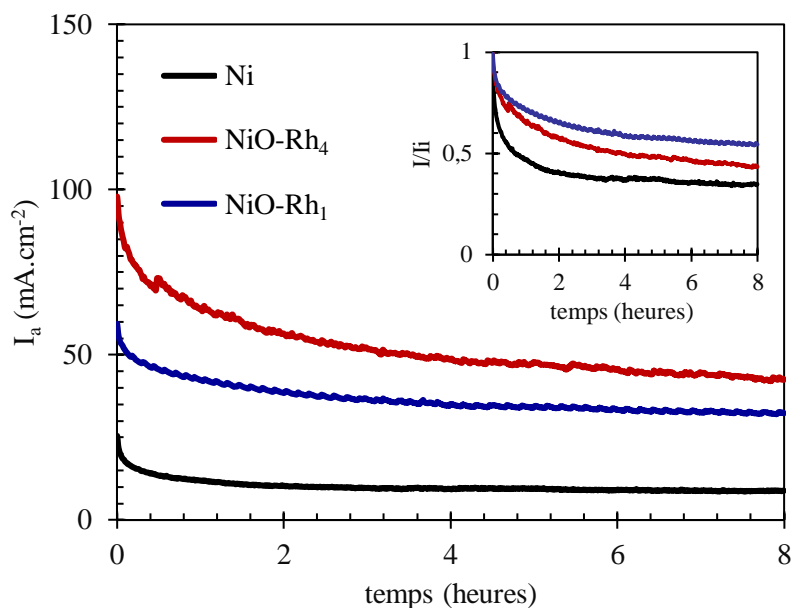


Figure 4-52. Étude d'évolution de la densité de courant au cours du temps des électrodes à base de nanoparticules de NiO-Rh. Image insérée : rapport densité de courant et densité de courant initial en pourcentage. Potentiel imposé : 500 mV vs ECS ;  $V_{\text{sol}} = 20 \text{ mL}$  ; solution à base de KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  ; sous agitation.

#### 4.5.3. Conclusion sur les nanoparticules NiO-Rh

Dans ce travail, nous rapportons une nouvelle voie de synthèse simple pour préparer des NiO-Rh déposé directement sur la mousse de nickel, via la méthode de synthèse par traitement hydrothermal suivie d'une calcination. La forme et la structure mésoporeuse de l'échantillon ont été initialement caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les nanoparticules NiO-Rh forment une couche mince avec des agglomérats. La surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode a notamment augmenté, ceci est due aux micropores ou dendrites poreuses formées sur toute la surface libre. L'ensemble de nanoparticules synthétisées étaient de formes de sphériques de quelques micromètres de diamètre, pour les deux nanoparticules à base de nickel et de rhodium. Le rhodium favorise l'augmentation de la distribution de la taille des particules.

Les analyses par EDS des nanoparticules bimétalliques montrent bien la présence de nickel, d'oxygène et de rhodium sur l'ensemble du matériau catalytique. Le ratio atomique a vérifié la formation de l'oxyde de nickel à la surface du dépôt bimétallique, en présence de faibles quantités de Rh.

Quand la teneur de Rh à la surface est de 1%, la distribution de la taille des pores reste égale à 3,8 nm, identique à celle de NiO-1. Tandis qu'à 4% Rh, la taille moyenne est le double que celle de base de nickel (NiO-0,25) : 6,08 nm. Cependant, la surface spécifique a augmenté pour le NiO-Rh<sub>1</sub>. Tous ces paramètres sont détaillés dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8. Résultats des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh

Électrodes	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
NiO-Rh <sub>4</sub>	14,1	6,1
NiO-Rh <sub>1</sub>	30,0	3,8

L'oxydation électrocatalytique de l'urée sur NiO-Rh a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans KOH 5 mol.L<sup>-1</sup> et urée à 0,33 M. Des densités de courant catalytiques plus importantes ont été observées pour les électrodes à base de nickel et de rhodium NiO-Rh, par comparaison avec l'électrode de Ni pur, suggérant que l'introduction de Rh stimule la formation de sites actifs NiOOH et, par conséquent, facilite l'électrooxydation de l'urée. Le potentiel de début de l'électro-oxydation de l'urée a été favorisé par la présence des structures bimétalliques. Nos résultats montrent un décalage du potentiel de début vers des valeurs plus faibles, pour les catalyseurs à base de nickel et de rhodium, comme dans la littérature (Miller et al., 2012; Mirzaei et al., 2019)

La chronoampérométrie dans une solution KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> a permis d'étudier les réponses de courant observées à un potentiel imposé de 500 mV pendant 8 heures. Le courant produit par les électrodes NiO-Rh était plus élevé que celui du Ni pur et, aussi de bonne stabilité dans l'environnement alcalin. Au bout de 8 heures, les nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh<sub>1</sub> ont conservé une très bonne performance catalytique pour l'électrooxydation de l'urée.

Cette étude a permis de synthétiser des électrocatalyseurs avec un rapport du rendement de NiO-Rh/ électrode massive de filament de nickel élevé, par comparaison avec d'autres travaux plus anciens, comme ceux de (Miller et al., 2012). Le Tableau 4-9 montre un résumé des caractéristiques électrochimiques des électro-catalyseurs bimétalliques à base de nickel et de rhodium trouvées dans la littérature. Les techniques de synthèses des nanoparticules ont été prioritairement l'électrodéposition et la déposition chimique. Dans notre étude, nous avons choisi la méthode de synthèse hydrothermal, suivi par une calcination à haute température (Figure 4-53). Cette calcination a permis d'attendre un oxyde de nickel et de rhodium plus actif, comme peut être observé pour l'activité électrochimique de ces électrodes bimétalliques pour l'EOU (Tableau 4-9).

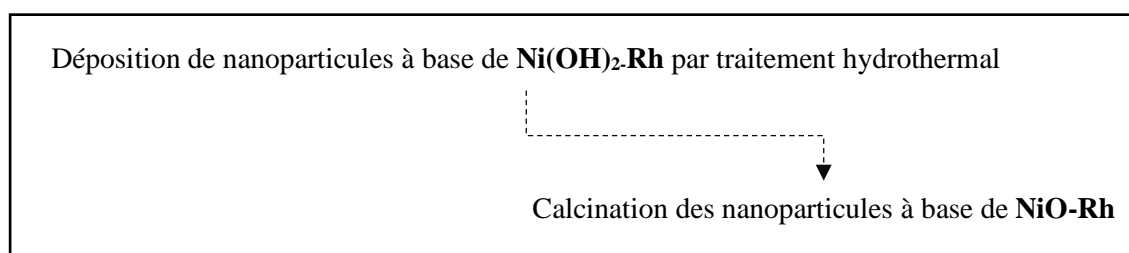


Figure 4-53. Protocole de synthèse des nanoparticules bimétalliques en deux étapes.

Pour l'analyse électrochimique, les concentrations des solutions utilisées ont aussi été différentes et précisées dans le Tableau 4-9. L'électrooxydation de l'urée en milieu alcalin a été étudiée sur les électrodes à base de nickel modifiées (nanoparticules à base de nickel et de rhodium) et non-modifiées. Les pics de densité de courant anodique des électrodes modifiées et non-modifiées sont montrés dans le Tableau 4-9. Le ratio entre ces pics de densité de courant anodique modifiées et non modifiées ( $I_{p, \text{modifiées}}/I_{p, \text{non-modifiées}}$ ) est considéré, afin de comparer le rendement catalytique pour l'électrooxydation de l'urée sur chaque essai de la littérature et les résultats obtenus dans le cadre de la thèse. Selon ces résultats, nos catalyseurs ont présenté un gain important d'environ 6,7. On peut considérer que la forme oxyde du catalyseur d'oxyde de nickel et de rhodium, a permis d'améliorer remarquablement son activité pour l'EOU.

Tableau 4-9. Rendement des électrocatalyseurs à base de nickel et de rhodium.

Catalyseur	Support de catalyseur	Électrolyte (M)	Pic de densité de courant anodique des électrodes ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )		Ratio $I_{p, \text{cat}} / I_{p, \text{sup}}$	Références
			Modifiées, $I_{p, \text{modifié}}$	Non modifiées, $I_{p, \text{non-modifié}}$		
Ni-Rh	Fil de Pt	KOH 1 + urée 0,1	183,3	113,0 <sup>a</sup>	1,6	(Mirzaei et al., 2019)
Ni-Rh	Mousse de Ni	KOH 1 + urée 0,05	120,0 <sup>b</sup>	70,0 <sup>b</sup>	1,7	(Qian et al., 2020)
Ni-Rh	Feuille de Ni	KOH 1 + urée 0,33	66,4 <sup>c</sup>	37,2 <sup>c</sup>	1,8	(King & Botte, 2011)
Ni-Rh	Feuille de Ni	KOH 5 + urée 0,33	100,0	22,3	4,3	(Miller et al., 2012)
NiO-Rh <sub>1</sub>	Fil de Ni	KOH 5 + urée 0,33	92,4	24,2	3,8	Cette thèse
NiO-Rh <sub>4</sub>	Fil de Ni	KOH 5 + urée 0,33	162,0	24,2	6,7	Cette thèse

<sup>1</sup> Densité du pic de courant rapportée à 500 mV vs. ECS.

<sup>2</sup> Densité du pic de courant rapportée à 650 mV vs. Hg/HgO.

## 4.6. Caractérisation des nanoparticules de nickel cobalt NCO

Des structures bimétalliques à base de nickel et de cobalt ont été synthétisées sur de la mousse de Ni. Le précurseur d'hydroxyde de nickel et de cobalt  $\text{NiCo}(\text{OH})_2$  est transformé en NCO par calcination. Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules bimétalliques à base de Ni-Co.

La Figure 4-54 représente une image de la solution précurseur avant et après le traitement hydrothermal. La solution précurseur (nitrate de nickel + cobalt) de couleur verte est devenue bleu foncé et un précipité vert pâle s'est déposé au fond du bécher. Ceci confirme la formation de nanocomposites  $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ . Le pH de la solution change de légèrement acide ( $\text{pH} = 4$ ) vers neutre ( $\text{pH} = 7$ ), lors du traitement hydrothermal.

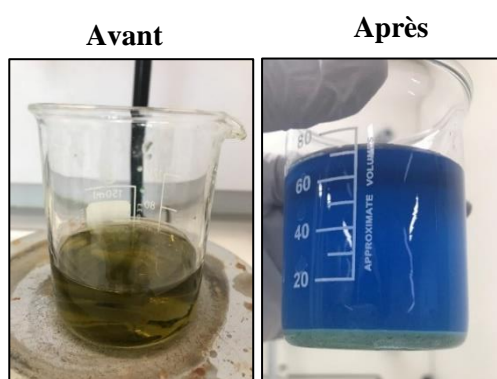


Figure 4-54. Solution précurseur NCO-50 avant (à gauche) et après (à droite) le traitement hydrothermal.

### 4.6.1. Caractérisation physico-chimique des nanoparticules à base de nickel et cobalt (NCO) déposées sur la surface de la mousse de nickel

Les nanostructures bimétalliques à base de nickel et de cobalt, avec 20 % de cobalt (nommées comme NCO-20) dans la solution précurseur, ont été considérées. Sur toute la surface, on observe la décoration de la mousse de nickel entièrement recouverte de microsphères de NCO-20 (Figure 4-55).

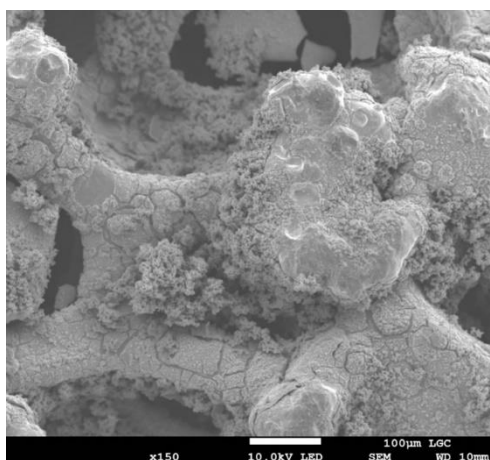


Figure 4-55. Images MEB des nanoparticules NCO-20 sur la mousse à différents agrandissements.

Il est intéressant de noter que les structures correspondent à un réseau de clusters en forme de sphères de  $2 \pm 0,5 \mu\text{m}$  de diamètre (Figure 4-56a). Les images à fort grossissement (Figure 4-56-b) montrent que ces microsphères présentent une forte densité, formant une morphologie en brosse. Également, l'agrandissement plus élevé montre que les microsphères sont couvertes de nanofilaments de nickel cobalt, dont la longueur est inférieure à  $1 \mu\text{m}$  sur la mousse de nickel (image insérée de la Figure 4-56b).

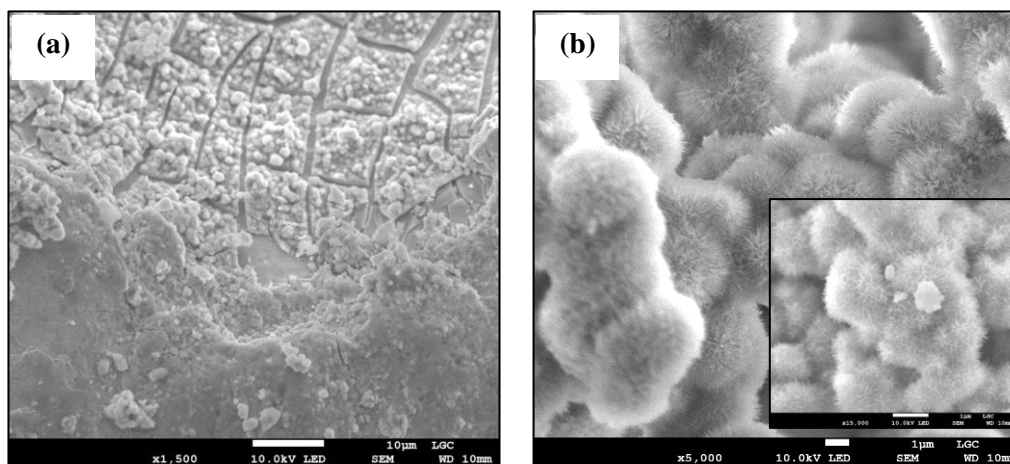


Figure 4-56. Images de la MEB des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-20 sur la mousse de nickel.

L'analyse élémentaire des électrodes à base de nickel et de cobalt a été réalisée par EDS. Les pourcentages atomiques obtenus des éléments ont été de Ni 39,8 %, O 42,0 %, Co 8,7 % et C 9,5 %. La distribution de Ni et Co dans NCO sur la mousse de nickel confirme le dépôt efficace du composite nickel cobalt sur la surface métallique (Figure 4-57). Le ratio atomique Ni : O a été proche de l'unité pour la formation effective de l'oxyde de nickel NiO.

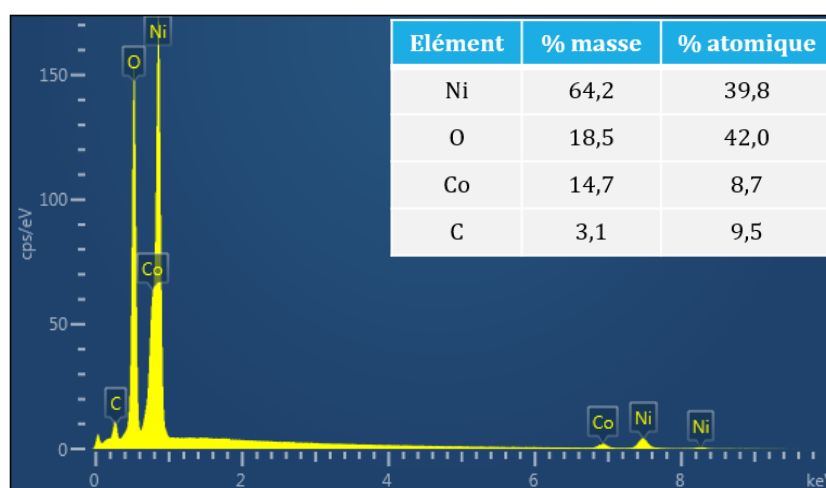


Figure 4-57. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-20.



La surface spécifique BET des microsphères de nickel-cobalt, s'est avérée être de  $23,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La distribution de la taille des pores, déterminée par l'isotherme de désorption par la méthode BJH, est centrée autour de  $\sim 3,8 \text{ nm}$  (image insérée de la Figure 4-58), ce qui confirme la nature mésoporeuse des sphères de NCO-20 (Figure 4-58).

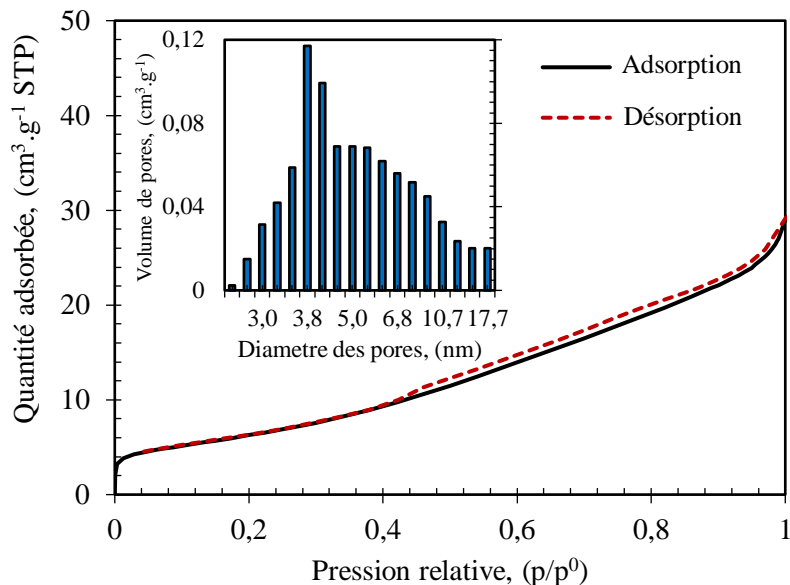


Figure 4-58. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NCO-20. Image insérée : distribution de la taille des pores.

La morphologie des structures à base de nickel-rhodium avec 50 % de cobalt (NCO-50) a été examinée. La couche catalytique déposée sur la mousse de nickel est présentée dans la Figure 4-59. La formation des réseaux de microsphères est observée à faible résolution.

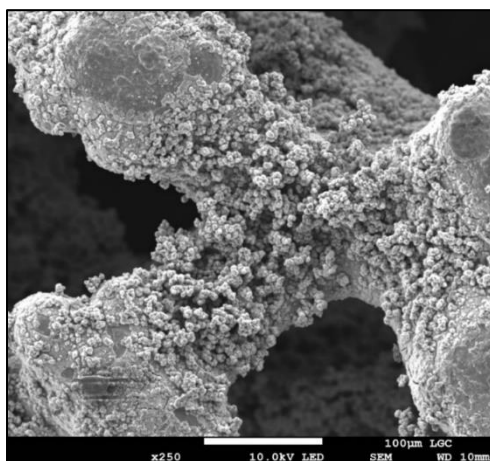


Figure 4-59. Images MEB des nanoparticules NCO-50 sur la mousse à différents agrandissements.

La surface de la mousse est couverte d'un réseau des particules en forme de microsphères, qui forment des clusters de quelques micromètres de diamètre (d'environ  $4 \pm 2 \mu\text{m}$ ), comme cela peut être remarqué

dans la Figure 4-60a). La morphologie générale en forme de brosse est agrémentée de plusieurs de ces microsphères, qui sont elles-mêmes composées de filaments ultrafins (Figure 4-60b), en forme d'aiguilles, dont la longueur est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . L'image MEB agrandie (image insérée de la Figure 4-60b) montre que ces filaments sont alliés verticalement, favorisant l'exposition des sites actifs, ce qui conduit à une performance catalytique élevée.

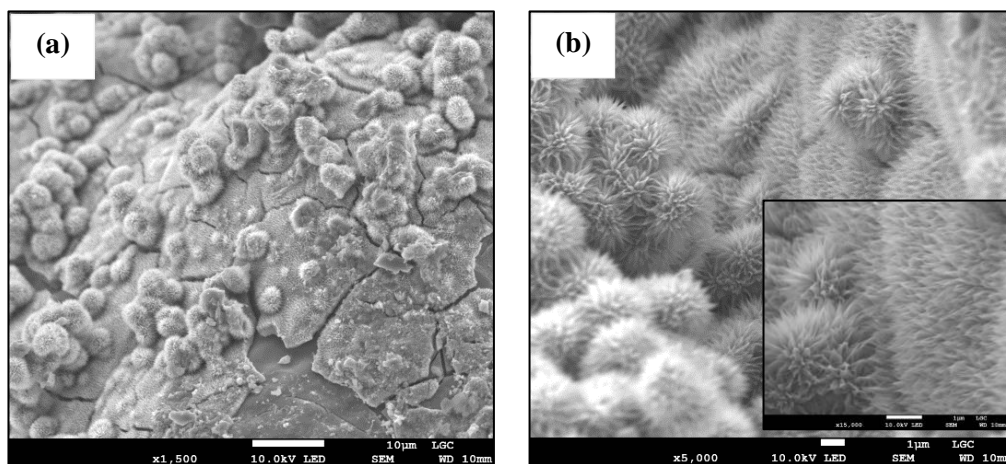


Figure 4-60. Images de la MEB des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-520 sur la mousse de nickel.

L'analyse EDS de la couche catalytique des microsphères pourvues d'aiguilles d'oxyde de nickel-cobalt (NCO-50) déposées sur la mousse, est présentée dans la Figure 4-61. Le pourcentage atomique des éléments est de Ni 21,6 %, Co 17,4 %, O 49,0 % et C 12,0 %. Le ratio atomique entre le Ni et le Co est d'environ 1, lorsque le ratio Ni et O est d'environ 1 : 2.

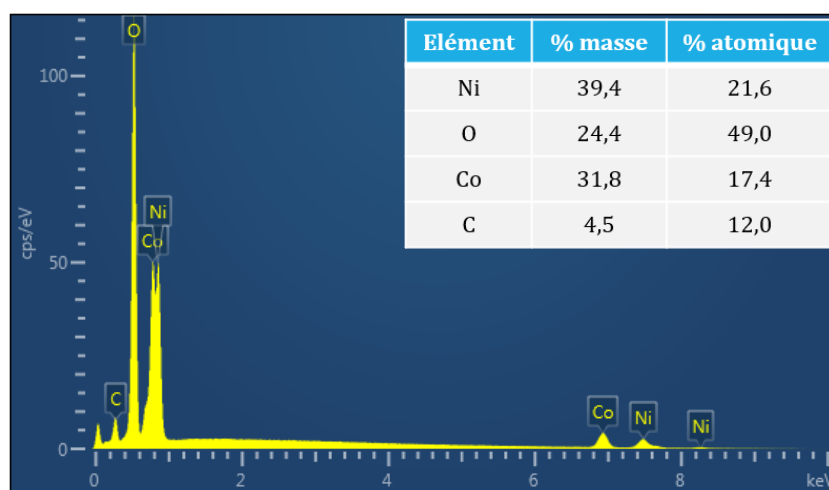


Figure 4-61. Analyse EDS des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO-50.

La majorité des pores de l'électrode en présence de nanoparticules de nickel cobalt sont situés dans la région mésoporeuse (image insérée de la Figure 4-62). La distribution de taille des particules le plus abondant est centrée autour de 4,5 nm de diamètre. La surface spécifique BET est de 23,8  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

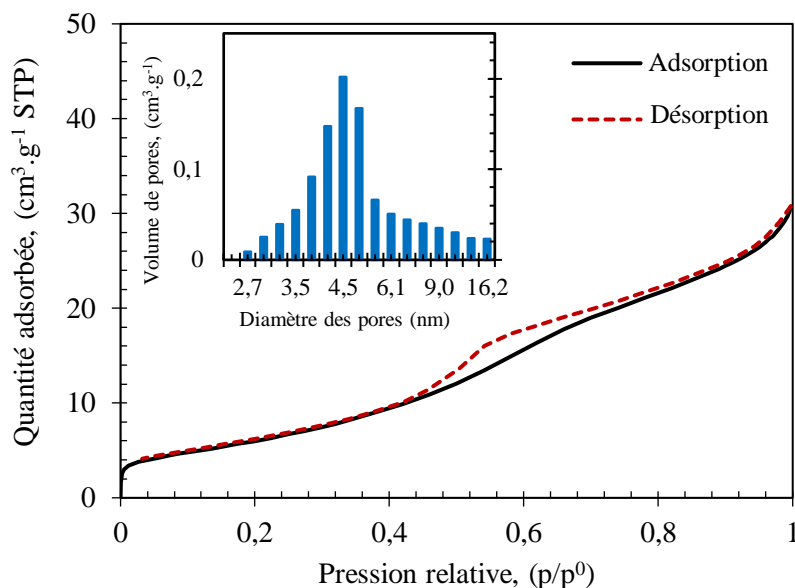


Figure 4-62. Courbes d'adsorption/désorption d'azote de NCO-50. Image insérée : distribution de la taille des pores.

#### 4.6.2. Caractérisation électroanalytique des nanoparticules de nickel cobalt (NCO) déposées sur la surface d'un filament de nickel

Le mécanisme réactionnel d'oxydoréduction des nanoparticules de nickel-cobalt dans une solution alcaline est supposé être similaire aux catalyseurs à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de cobalt (Shen et al., 2014; Uke et al., 2020). L'activation des espèces NCO a été faite par voltammétrie cyclique dans une gamme de potentiel de [0 - 800 mV] par rapport à l'ECS. Les pics redox montrés sur la Figure 4-63, correspondent à l'oxydation  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à  $\text{NiOOH}$ , et les pic de réduction correspondent à la réduction des  $\text{NiOOH}$  (Yan et al., 2015).

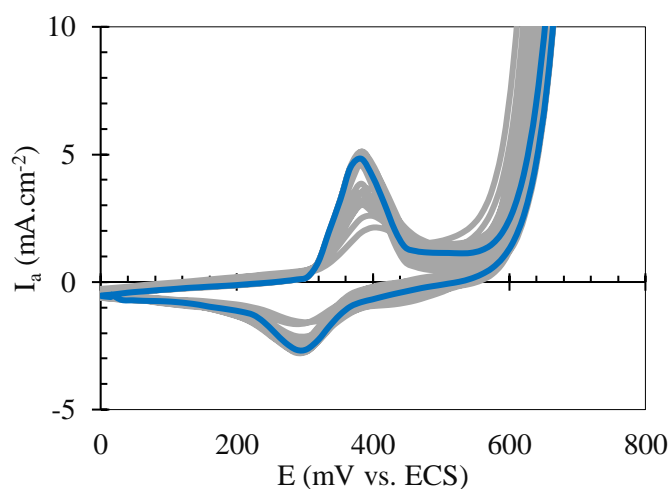


Figure 4-63. Évolution des voltampérogrammes lors de l'activation de l'électrode NCO dans une solution  $\text{KOH}$  à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le 20ème cycle est tracé en noir.

Le comportement électrochimique des nanoparticules de nickel cobalt synthétisées a été évalué par des mesures de voltammétrie cyclique dans l'électrolyte support ( $\text{KOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), dans la plage de potentiel de 0 et 800 mV par rapport à l'ECS, et une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  (Figure 4-64). Les larges pics anodiques des nanoparticules à base de nickel et de cobalt NCO correspondent aux couples redox Ni (II) / Ni (III) et Co (II) / Co (III) (Vedharathinam & Botte, 2012; Yang et al., 2017). Les densités de courant de pic ont augmenté considérablement pour les nanoparticules NCO-20 et NCO-50, ce qui a entraîné une augmentation du nombre de sites actifs disponibles. Le potentiel de début a été observé vers 300 et 319 mV vs. ECS, pour les nanoparticules NCO-20 et NCO-50 respectivement (Figure 4-64). Tandis que le maximum d'intensité entre 383 et 399 mV vs. ECS, pour les nanoparticules NCO-20 et NCO-50, respectivement. On constate que l'ajout de cobalt favorise le déplacement des potentiels redox vers les potentiels moins élevés (Vidotti et al., 2008), témoignant d'une réaction facilitée.

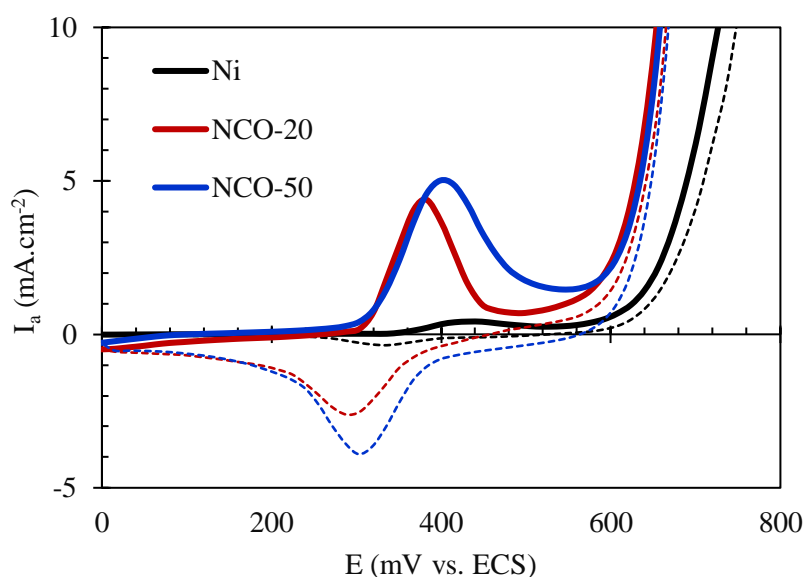


Figure 4-64. Voltampérogrammes cycliques des nanoparticules à base de nickel cobalt dans une solution de  $\text{KOH}$  à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les balayages d'aller et de retour sont représentés en lignes continues et en pointillés, respectivement.

Lorsqu'on ajoute  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  d'urée à l'électrolyte support ( $\text{KOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la densité de courant est considérablement augmentée après le potentiel de début de la réaction d'oxydation de l'urée, ce qui indique la bonne performance catalytique de NCO et de NiO. Par rapport à l'électrode de nickel pur, les électrodes NCO ont présenté une amélioration de la réaction d'oxydation de l'urée (EOU), étant donné que la densité de courant anodique est plus élevée avec les électrodes NCO (Figure 4-65). Aux voltampérogrammes cycliques dans  $\text{KOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence et en absence d'urée  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ , les électrodes NCO présentent des potentiels initiaux de l'EOU différents, de 288 mV pour le NCO-50 et 304 mV pour l'électrode NCO-20. Par rapport à l'électrode NiO pur (environ 336 mV), une diminution totale d'environ 32 et 48 mV du potentiel initial de l'oxydation de l'urée est obtenue pour le NCO-20 et

NCO-50, respectivement. La réaction d'électro-oxydation de l'urée commence au même potentiel où commence la formation des espèces NiOOH, pour toutes les électrodes à base de nickel et de cobalt.

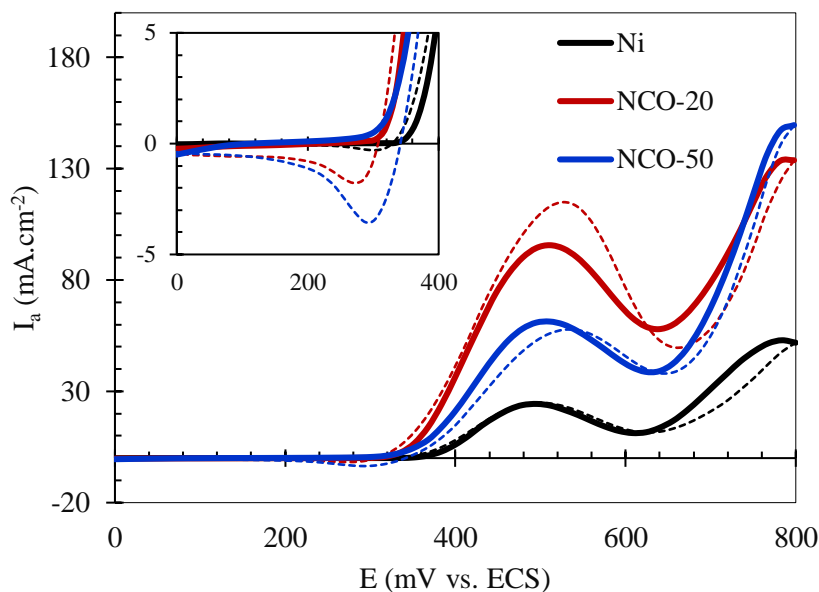


Figure 4-65. Voltampérogrammes cycliques caractéristiques des nanoparticules de nickel cobalt dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et 0,33 mol.L<sup>-1</sup> d'urée à une vitesse de 20 mV.s<sup>-1</sup>. Les balayages aller sont représentés par des lignes continues et les balayages retour par des lignes en pointillés.

Tableau 4-10. Activité catalytique de l'électrooxydation de l'urée (EOU) des catalyseurs à base de nickel et de cobalt.

Catalyseur	Potentiel initial de l'EOU ( $E_{initial}$ ) [mV vs. ECS]	Potentiel de pic de l'EOU ( $E_{p,a}$ ) [mV vs. ECS]	Courant de pic de l'EOU ( $I_{p,a}$ ) [mA.cm <sup>-2</sup> ]	Courant de pic de retour ( $I_{p,r}$ ) [mA.cm <sup>-2</sup> ]
Ni	~ 336	496	24,2	24,9
NCO-20	~ 304	519	95,6	115,0
NCO-50	~ 288	511	61,5	57,6

La densité de courant anodique de NCO-20 atteint le maximum à 511 mV vs. ECS, avec 95,6 mA.cm<sup>-2</sup>, suivi par une diminution de la densité de courant. Au balayage retour et à 527 mV vs. ECS, un deuxième pic de densité de courant apparaît grâce aux conditions favorables de potentiel. Le courant anodique au balayage retour est de 115,0 mA.cm<sup>-2</sup>. Dans les microsphères NCO-50, la densité de courant anodique atteint le pic maximum aussi à 511 mV vs. ECS, avec 61,5 mA.cm<sup>-2</sup> d'intensité. L'effet synergique entre le nickel et le cobalt a un impact positif, principalement sur la diminution du potentiel de début de l'EOU (Tableau 4-10). Cependant, les nanoparticules NCO-50 ont diminué l'activité catalytique pour l'EOU,

sachant que le cobalt tout seul n'est pas actif pour l'EOU. Les nanoparticules NCO-50 avec ratio atomique Ni - Co d'environ 1, peuvent justifier la diminution de son activité catalytique pour l'EOU. Les nanoparticules NCO-20 présentent la meilleure activité électrocatalytique pour l'EOU.

L'étude de la stabilité des électrodes est montrée dans la Figure 4-66. Les chronoampérogrammes ont été tracés à un potentiel imposé constant de 500 mV vs. ECS dans une solution alcaline d'urée sous agitation (200 rpm). La densité de courant est restée stable après 8 heures d'électrolyse. Le courant produit par les électrodes à base de nickel et de cobalt était plus élevé que celui du Ni pur, avec une bonne stabilité dans l'environnement alcalin.

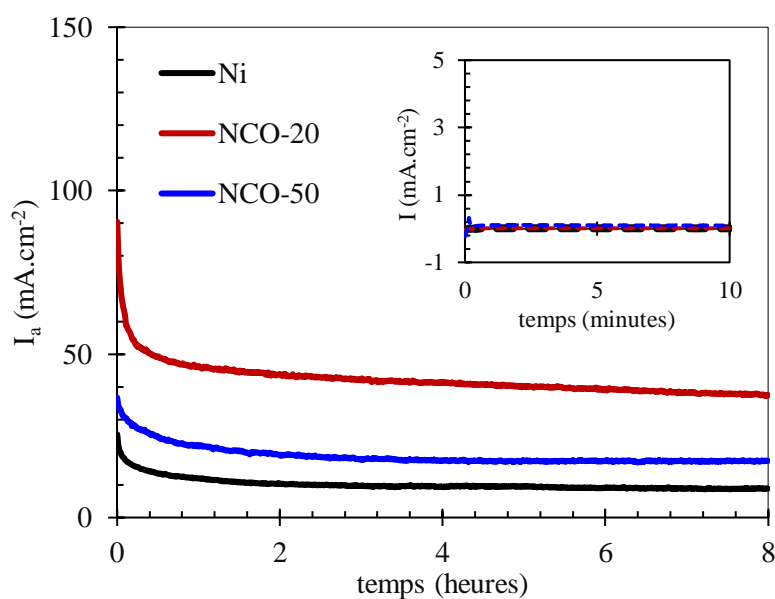


Figure 4-66. Chronoampérogrammes du nickel (courbe noire), nickel cobalt NCO-20 (courbe rouge) et nickel cobalt NCO-50 (courbe bleue), dans une solution de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> au potentiel constant de 500 mV. Image Insérée : électrolyse dans la solution en absence d'urée.

#### 4.6.3. Conclusions sur les nanoparticules NCO

Dans ce travail, nous rapportons la synthèse des nanoparticules à base de nickel et de cobalt. Les micrographies MEB des NCO ont montré des structures sphériques uniformes, composées de nanofilaments à la surface. Les dendrites poreuses attachées à la surface des sphères ont notamment augmenté les nombres des sites actifs de contact entre l'électrode et l'électrolyte. Les nanofilaments de NCO-50 sont légèrement plus longs, ce qui peut justifier l'augmentation de la distribution de la taille des pores des NCO-50. En revanche, la surface spécifique des nanocomposites NCO reste constante. Une synthèse des valeurs de ces paramètres est présentée dans le Tableau 4-11.

Tableau 4-11. Résultats des nanoparticules à base de nickel et de rhodium NCO.

Échantillon	$A_{BET}$ , ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
NiO-1	16,7	3,8
NCO-20	23,9	3,8
NCO-50	23,8	4,5

Les voltammogrammes cycliques des nanocomposites à base de Ni et Ni-Co ont été obtenus dans une solution alcaline KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'urée à  $0,33 \text{ M}$  à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les pics anodiques des électrodes NCO sont attribués aux couples redox complexes : Ni (II)/ Ni (III) et Co (II)/ Co (III). Des courants faradiques plus importants ont été observés pour l'électrode à base de nickel et de cobalt type NCO-20. En raison de la non-activité catalytique du cobalt pour l'électrooxydation de l'urée, la densité de courant anodique est plus faible pour le matériau NCO-50 (ratio atomique Ni – Co d'environ 1). Comme le révèle la littérature, le cobalt sur les électrodes à base de nickel permet d'améliorer l'activité catalytique, de diminuer la surtension anodique de la réaction (potentiel de début d'oxydation des  $\text{Ni(OH)}_2$  en  $\text{NiOOH}$ ), d'améliorer la conductivité de l'électrode et d'attendre un état d'oxydation plus élevé pour le Ni avec la coexistence du Co.

La chronoampérométrie (CA) de KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  a permis d'étudier les réponses de courant observées à un potentiel imposé constant de  $500 \text{ mV vs. ECS}$  pendant 8 heures. La densité de courant a varié légèrement des  $t=0$  jusqu'à 8 h. Le courant produit par les électrodes NiO-Rh était plus élevé que celui du Ni pur et de meilleure stabilité dans l'environnement alcalin.

## 4.7. Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude des nanoparticules mono et bimétalliques, la caractérisation physicochimique et électrochimique pour l'analyse de l'électro-oxydation en milieu alcalin KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ . Afin de caractériser ces catalyseurs, des expériences électrochimiques ont été réalisées dans un réacteur électrochimique à trois électrodes.

Certains paramètres de la synthèse hydrothermale ont été étudiés, afin de préciser leurs effets sur la forme, la taille et l'activité électrochimique dans une solution alcaline KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'augmentation de la température de synthèse hydrothermale  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  a conduit aux résultats suivants :

- a. Les nanofeuilles monométalliques bien définies et verticalement ordonnées ont été synthétisées sur la surface de la mousse de Ni, grâce au traitement hydrothermal suivi d'une calcination.

- b. Ces nanofeuilles d'oxyde de nickel ont formé des petits clusters très poreux.
- c. Les nanostructures poreuses d'oxyde de nickel ont généré des structures mésoporeuses.
- d. La surface spécifique des nanoparticules a augmenté d'un facteur 2 en augmentant la température de synthèse hydrothermale, soit de 2,9 à 6,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.
- e. La surface électrochimiquement active, elle a augmenté d'un facteur 3 : 2,6 à 5,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.
- f. L'activité électrochimique pour l'électrooxydation de l'urée présente un gain en densité de courant anodique d'environ 4 fois supérieur à celles formées à 95 °C (NiO-95).
- g. Le potentiel de début de l'électrooxydation de l'urée reste constant.
- h. Les potentiels de pic d'oxydation et de dégagement d'oxygène sont décalés vers des valeurs plus élevées.

Les images de la microscopie électronique à balayage des nanoparticules ont été prises après la calcination. La déshydratation des nanostructures après un traitement hydrothermal, par calcination à 300 °C, a produit des nanostructures mieux définies. La calcination augmente la cristallinité des nanoparticules, assure une bonne cohésion et augmente la surface spécifique des nanoparticules.

Les nanoparticules monométalliques ont été synthétisées sous les conditions paramétriques déjà décrites. La surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode a augmenté grâce aux dendrites formées sur toute la surface libre. Les résultats sur les nanoparticules à base d'oxyde de nickel NiO-0,25 et NiO-1 ont permis de conclure que :

- a. Les nanoparticules monométalliques ont eu la forme de nanosphères uniformes.
- b. La distribution de la taille des pores est homogène sur l'intégralité des échantillons.
- c. Les pores sont situés dans la région des mésopores.
- d. La surface spécifique a légèrement augmenté pour le NiO-0,25 et NiO-1.
- e. Il n'y a pas eu d'effet sur le potentiel de début de l'oxydation électrochimique de l'urée.
- f. Les courants faradiques des nanostructures ont augmenté de façon notable.

Dans ce travail, nous faisons état d'une nouvelle approche consistant à synthétiser des réseaux de nanosphères poreuses sur la mousse de Ni, par une méthode hydrothermale en une étape suivie d'une calcination, ce qui permet de synthétiser des structures de NiO-Rh. La morphologie poreuse des nanoparticules bimétalliques NiO-Rh est restée constante, sous forme de nanosphères poreuses de quelques micromètres de diamètre. Les caractérisations physicochimique et électrochimique de ces nanoparticules à base de nickel et de rhodium NiO-Rh ont permis de conclure que :

- a. L'EDS a vérifié la présence de nickel et de rhodium sur le matériau catalytique.
- b. La surface spécifique de l'électrode NiO-Rh<sub>1</sub> a été doublée par rapport au NiO-1, en accord avec la littérature (Qian et al., 2020).



- c. La distribution de taille des particules à base de NiO-Rh a augmenté d'un facteur 2, comparée avec les nanoparticules monométalliques NiO.
- d. Le potentiel de début de l'oxydation électrochimique de l'urée des électrodes bimétalliques NiO-Rh a été décalé aux valeurs moins élevées du potentiel, d'environ 16 mV.
- e. Les courants faradiques (densités de courant) produits pour l'électrooxydation de l'urée pendant 8 heures (CA) étaient plus importants que celui du Ni pur et du NiO.
- f. Le NiO-Rh<sub>4</sub> était le matériau le plus performant, attribué à une densité de courant plus élevée (162 mA.cm<sup>-2</sup>) et à un potentiel de pic d'oxydation de 526 mV vs. ECS.
- g. Le Rh a stimulé la formation de sites actifs NiOOH. Ainsi, le NiO-Rh rapport de réponses catalytiques stables. La vitesse de désorption du CO<sub>2</sub> de la surface de l'électrode est accélérée en présence des catalyseurs à base de nickel et de rhodium.

Un deuxième type d'électrocatalyseur bimétallique constitué de nanoparticules à base de nickel et de cobalt a été préparé par la méthode hydrothermale. La morphologie générale des particules est en forme de microsphères composées de nanofilaments ultrafines d'oxyde de nickel-cobalt. Ces nanofilaments alliés verticalement favorisent l'exposition des sites actifs, ce qui conduit à une performance catalytique élevée. Les nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cobalt NCO ont permis conclure que :

- a. Les dendrites poreuses à la surface des microsphères ont augmenté les sites actifs.
- b. La surface spécifique des NCO a augmenté par rapport au NiO-1.
- c. L'insertion effective du nickel et du cobalt est vérifiée par l'analyse EDS.
- d. Les courbes CV des nanocomposites Ni-Co, dans une solution KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>, comprennent une paire de pics rédox attribués aux Ni (II)/ Ni (III) et Co (II)/ Co (III).
- e. Le NCO-20 avec un ratio NiCo = 80 : 20 est le matériau le plus performant, avec une densité de courant la plus élevée (95,6 mA.cm<sup>-2</sup>).
- f. Les nanoparticules à base de nickel et de cobalt améliorent l'activité catalytique du couple Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH.

En raison de leur grande surface, de l'existence de structure mésoporeuse et de l'incorporation de Co ou de Rh, ces nanoélectrodes favorisent l'électrolyse de l'urée en augmentant la densité de courant et en diminuant le potentiel d'électrooxydation de l'urée. Ces nanostructures sont prometteuses dans les applications de traitement des eaux usées riches en urée, pour la production de dihydrogène.

Dans la présente étude, le rapport du rendement des composites de NiO-Rh et NCO-20 supportés sur l'électrode massive de nickel a permis de synthétiser des électrocatalyseurs avec une activité électrochimique notablement élevée, par rapport à d'autres travaux anciens. Ce rapport est très élevé pour les nanoparticules de NiO-Rh, comparée aux études précédents (Miller et al., 2012; Qian et al., 2020).

---

# Chapitre 5. Résultats : système en continu pour la production d'hydrogène

## 5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux résultats concernant l'électrolyse de l'urée pour la production d'hydrogène, dans un système qui fonctionne en continu et à l'aide d'électrodes volumiques type mousse de nickel modifiées.

Une cellule commerciale de 10 cm<sup>2</sup> fournie par ElectroCell a été utilisée pour étudier l'électrolyse de l'urée. Le banc d'électrolyse et la cellule ont été décrits dans le Chapitre 2. Les électrodes préparées au Chapitre 3 et caractérisées au Chapitre 4, ont été utilisées en tant qu'anode et cathode. Le banc d'électrolyse et la cellule ont été décrits de façon plus détaillée dans la section 3.5. L'anode et la cathode de l'assemblage membrane-électrodes de 10 cm<sup>2</sup> est constituée de nickel et de rhodium supportés sur la mousse de nickel : NiO-Rh/mousse de nickel. Enfin, la membrane est du Nafion 324.

Une caractérisation électrochimique de la mousse de nickel a tout d'abord été faite. Puis, des tests d'électrolyse de longue durée et dans différentes conditions, ont été réalisés afin de cerner les paramètres sensibles du procédé.

## 5.2. Caractérisation électrochimique de la mousse de nickel

Avant de réaliser les expériences d'électrolyse, la mousse de nickel commerciale a été succinctement caractérisée. Il a été possible d'inclure une électrode de référence (Ag/AgCl) à cette cellule afin de réaliser un montage à trois électrodes. Par défaut, un montage à deux électrodes est réalisé : l'électrode de travail est reliée à l'anode, la contre électrode est reliée à la cathode et l'électrode de référence est connecte au potentiostat. De cette façon, des expériences de voltammétrie cyclique et de polarisation linéaire ont pu être réalisées sur l'anode NiO-Rh/Ni.

Dans un premier temps, les compartiments anodique et cathodique sont remplis d'électrolyte KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et un cinquième des voltammogramme sont tracés et enregistrés entre 0 et 800 mV vs Ag/AgCl, afin d'activer et nettoyer la surface du catalyseur. Une fois l'assemblage de la cellule et l'activation des électrodes réalisés, une courbe de voltampérométrie cyclique de la mousse de nickel a été enregistrée (Figure 5-1a). L'allure de la courbe est très similaire aux courbes tracées auparavant, où les pics redox sont attribués au couple redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH.

Le voltammogramme en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> et de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup>, est illustré sur la Figure 5-1b. En présence d'urée, la forme générale du voltammogramme est différente de celle obtenue en électroanalytique, mais le comportement est similaire aux voltampérogrammes trouvés dans la

littérature pour des électrodes de mousse de nickel (Wu, Lin, et al., 2014; Zhan et al., 2019). On peut remarquer que, dans ce type d'électrode, le courant de l'électrooxydation de l'urée, augmente pendant le balayage aller sans atteindre un plateau ou un pic. Cela a été attribué à l'adsorption de l'urée à la surface de l'électrode de nickel (Vedharathinam & Botte, 2012). Nous observons le potentiel de début d'oxydation électrochimique de l'urée d'environ 300 mV vs. Ag/AgCl.

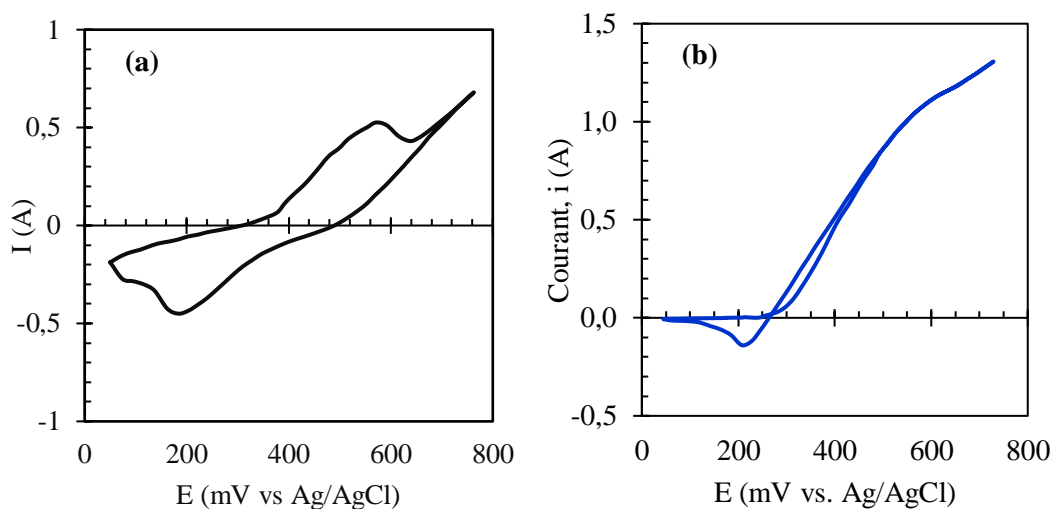


Figure 5-1. Voltampérogrammes cycliques enregistreés à  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans  $\text{KOH } 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (a) en absence et (b) en présence de  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'urée de pour l'oxydation électrochimique de l'électrode de mousse de nickel à  $Q_v = 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Un courbe intensité-potential a été tracée pour étudier le comportement de l'électrode de mousse de nickel, plus lentement, dans une solution en présence et en absence d'urée (Figure 5-2a). Les courbes de courant en fonction du potentiel ont été réalisées dans une gamme de potentiel de 0-1000 mV et une vitesse de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Dans un premier temps, les compartiments anodique et cathodique sont remplis d'électrolyte  $\text{KOH}$  à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et un voltammogramme est enregistreé (courbe noire de la Figure 5-2a). Un pic est observé due à l'oxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à  $\text{NiOOH}$ . Ensuite, de l'urée est ajouté à l'électrolyte  $\text{KOH}$  à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et des courbes de polarisation sont tracées entre 0 mV et 1000 mV vs Ag/AgCl. La forme générale des voltammogrammes est similaire à celle des voltammogrammes rapportés dans la littérature pour l'électrooxydation de l'urée dans des électrodes de mousse de nickel (Schranck et al., 2018) (Wu, Lin, et al., 2014; Zhan et al., 2019). La courbe intensité- potentiel de l'électrooxydation de l'urée ne présente pas de palier de diffusion dans le balayage de potentiel étudié (courbe bleue de la Figure 5-2a).

Une courbe de chronoampérométrie a été tracée afin d'observer le comportement de la mousse de nickel non-modifiée dans une solution alcaline de  $\text{KOH}$  à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en absence et en présence d'urée à  $0,33$

mol.L<sup>-1</sup> et à 500 mV et pendant 15 minutes. La courbe révèle que le courant est bien constant dès le début de la réaction d'électrolyse et pendant 15 minutes (Figure 5-2b).

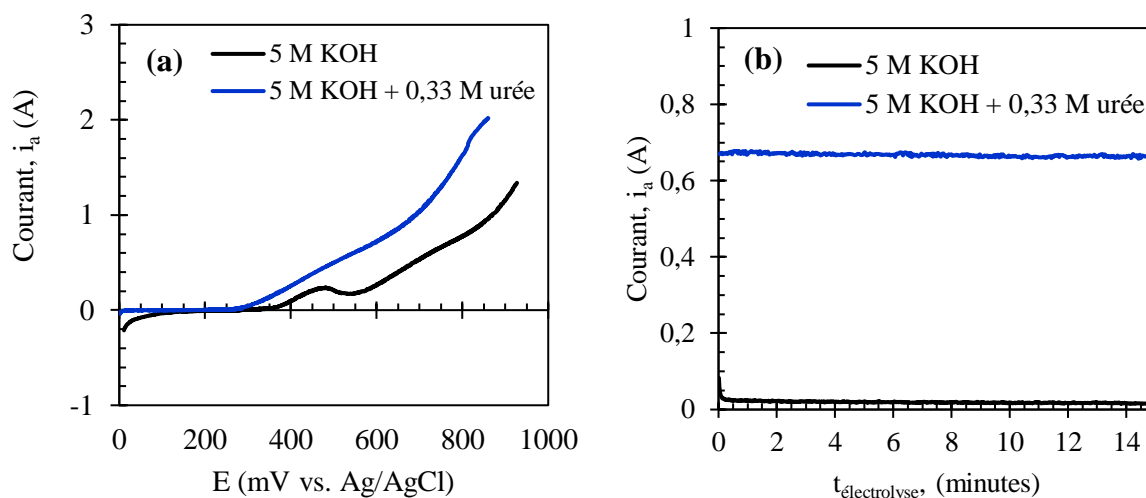


Figure 5-2. Courbes (a) intensité-potential à 5 mV.s<sup>-1</sup> et (b) chronoampérométrie à 500 mV pour l'électrooxydation de la mousse de nickel dans une solution KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> ;  $Q_v = 50 \text{ mL.min}^{-1}$ .

### 5.3. Électrolyse de l'urée sur la mousse de nickel non-modifiée

Une fois connues les propriétés électrochimiques de la mousse de nickel, des expériences d'électrolyse ont été réalisées, par la méthode de potentiel imposé. L'électrolyse de la mousse de nickel a été étudiée dans un système en régime transitoire, à long terme, pendant 24 heures de réaction. Une électrode de mousse de nickel non-modifiée a été placée dans chaque compartiment (anode et cathode) de la cellule. Le potentiel imposé a été constant  $E_{\text{app}} = 500 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  et le débit volumique de l'électrolyte a été fixé à 100 mL.min<sup>-1</sup>. Le volume d'hydrogène dégagé pendant l'électrolyse a été mesuré et récupéré dans un sac d'échantillonnage.

Tableau 5-1. Résultats expérimentaux obtenus pour l'électrolyse de l'urée avec la mousse de nickel en régime transitoire.

Catalyseur	Courant de cellule mesuré, $i_{\text{moy}}$ , A	Conversion, $X_{\text{urée}}$ (%)	Rendement de faraday, $\eta_F$ (%)	Formation d'hydrogène, $Q_{v\text{-H}_2}$ ( $\text{m}^3_{\text{H}_2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3_{\text{cell}}$ )
Mousse Ni	1,1	58	98	23,9

Temps d'électrolyse = 24 heures ; volume de la cellule  $V_{\text{cell}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ .  $E_{\text{app}} = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ .

Le taux volumétrique de production d'hydrogène ( $\text{m}^3_{\text{H}_2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^3_{\text{cell}}$ ) a été déterminé à partir du volume mesuré d'hydrogène produit, sur une période d'une heure, et normalisé avec le volume de la cellule

d'électrolyse MFC par compartiment ( $V_{\text{cell}} = 20 \text{ mL}$ ). Le taux de conversion de l'urée a été déterminé pour l'anolyte, lieu de l'électrooxydation de l'urée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-1. Le débit volumique d'hydrogène produit a été de  $23,9 \text{ m}^3$  d'hydrogène pendant 24 heures d'électrolyse par unité de volume de cellule réactive. La conversion de l'urée a été supérieure à 50 % et le rendement faradique de l'hydrogène a été de 98 %.

Les produits gazeux formés ont été caractérisés par chromatographe en phase gazeuse (CPG). Le pourcentage de chaque gaz par compartiment est indiqué dans la Figure 5-3. Dans le compartiment cathodique, un mélange gazeux de 63,95 %  $\text{H}_2$ , 36,04 %  $\text{N}_2$  et 0,01%  $\text{CO}_2$  a été observé. Dans le compartiment anodique, le produit principal est l'azote  $\text{N}_2$ . Ainsi, d'autres gaz en plus faibles quantités : 0,02 %  $\text{H}_2$ , 0,02 %  $\text{CO}_2$  et 0,08 %  $\text{CO}$  ont été trouvés. En effet, la membrane a une légère perméabilité aux gaz. Le dihydrogène présent à l'anode et le  $\text{CO}_2$  présent à la cathode, peuvent être due à la diffusivité des ions à travers la membrane, d'un compartiment vers l'autre (Grisard, 2017). Par ailleurs, il a été rapporté que, pendant l'électro-oxydation de l'urée, des intermédiaires de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  peuvent être adsorbés ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) sur les sites électrocatalytiques du Ni (III) (Daramola et al., 2010; F. Guo et al., 2015; Murcio-Hernández et al., 2020). Donc, on peut faire l'hypothèse qu'une partie du  $\text{CO}$  adsorbé peut ensuite s'électro-oxyder en  $\text{CO}_2$ , tandis qu'une faible quantité reste en phase gaz. Dans le cas du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  produit, la plupart du gaz est détecté dans la solution anolyte (dosage de carbonates), tandis qu'une faible quantité est présente dans la phase gaz.

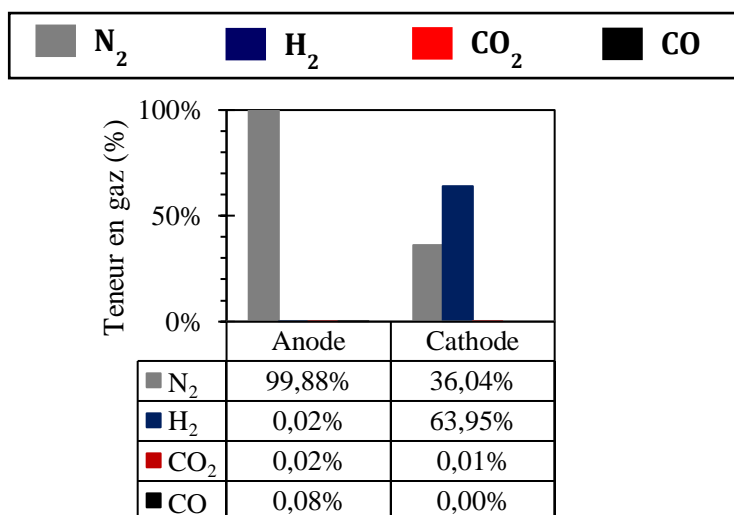


Figure 5-3. Analyses (CPG) des gaz générés à l'anode et à la cathode pendant l'électrolyse de l'urée. Électrodes : mousse de nickel non-modifiée.

Le mécanisme de l'électrolyse de l'urée est compliqué, car deux réactions parallèles peuvent se produire en même temps : (1) l'électrolyse de l'urée en  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  et (2) l'électrolyse de l'urée en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  (Botte, 2009) en solution alcaline. Cette dernière est plus favorisée à températures d'environ  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (Lu, 2017). Pour vérifier que l'électrolyse de l'urée en  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  a eu lieu, la concentration de gaz

ammoniac (à l'aide de l'électrode d'ions sélective ISE de détection du gaz d'ammoniac) a été mesurée toujours avant et après la réaction d'électrolyse. Aucune concentration de gaz ammoniac a été détectée par l'électrode d'ions sélectives.

Dans la phase liquide, le  $\text{CO}_2$  produit dans le compartiment anodique se transforme en carbonate de potassium, grâce aux conditions alcalines (Boggs et al., 2009a). Côté cathodique, évidemment il n'y a pas formation du  $\text{CO}_2$ . Côté anodique, il s'est formé environ  $1,27 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{L}_{\text{sol}}$  (Tableau 5-2).

Tableau 5-2. Concentration du  $\text{CO}_2$  absorbé dans les électrolytes après l'électrolyse de l'urée.

Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Anolyte	Catholyte
$[\text{CO}_{2,\text{abs}}]_{\text{totale}}$	1,27	0,03

Les courbes de polarisation (Figure 5-4a) et du potentiel anodique mesuré pendant les 24 heures pour l'électrooxydation de l'urée (Figure 5-4b) sont montrées.

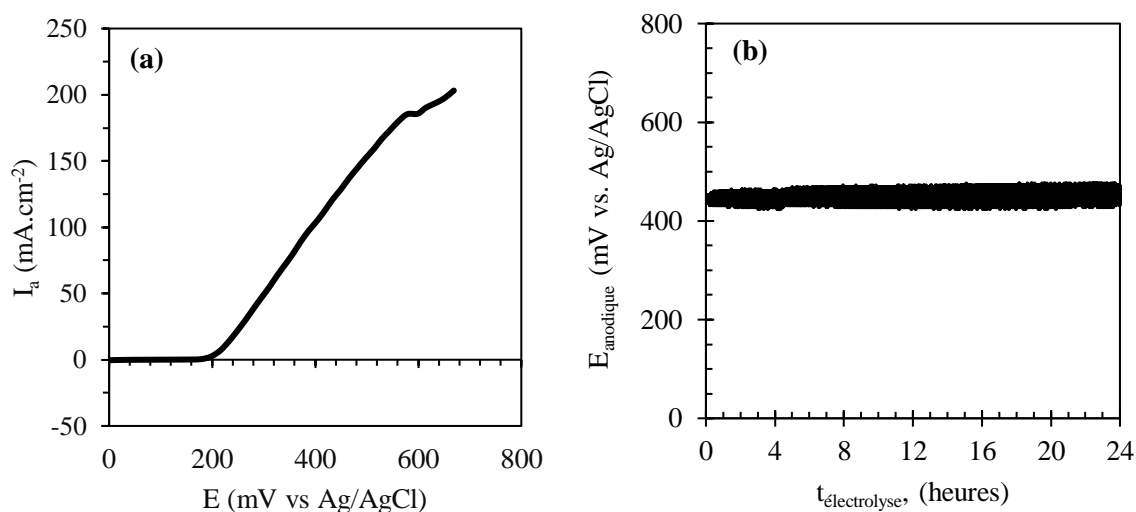


Figure 5-4. (a) Courbes de polarisation  $I_a$  ( $E$ ) avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et (b) potentiel anodique enregistré pour les électrode non modifiées (mousse de Ni) pendant l'électrolyse de l'urée à température ambiante dans une solution KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans notre cas, le délogement des gaz produits est facilité grâce à la surface rugueuse de la mousse de nickel et par la circulation forcée de l'électrolyte. Lors de l'électro-oxydation de l'urée beaucoup de gaz se forment sur la surface réactive de nickel. Une fois que les bulles se sont détachées de la surface de l'électrode, elles se dispersent dans la solution, où elles augmentent la résistance au passage du courant. Elles peuvent s'accumuler au voisinage de l'électrode et devenir la source principale de la résistance d'une cellule (Coeuret & Storck, 1993). Par ailleurs, la conductivité apparente  $\kappa$  dépend de la quantité

de gaz produite, de la distribution du courant, de la géométrie de la cellule (épaisseur de la cellule) et du débit de circulation de l'électrolyte (Arenas et al., 2020; Coeuret & Storck, 1993).

## 5.4. Résultats expérimentaux : régime permanent

Les électrodes modifiées avec les nanoparticules de NiO-Rh ont été utilisées dans la suite pour tester certaines conditions de synthèse d'hydrogène par électrolyse de l'urée.

### 5.4.1. Étude du débit volumique de l'électrolyte

Une série d'expériences a été réalisée pour étudier l'influence du débit volumique sur la conversion de l'urée et sur la production d'hydrogène. Dans chaque expérience, la cellule a été alimentée avec une solution KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le potentiel imposé a été constant pour toutes les expériences,  $E_{\text{app}} = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  (Figure 5-7).

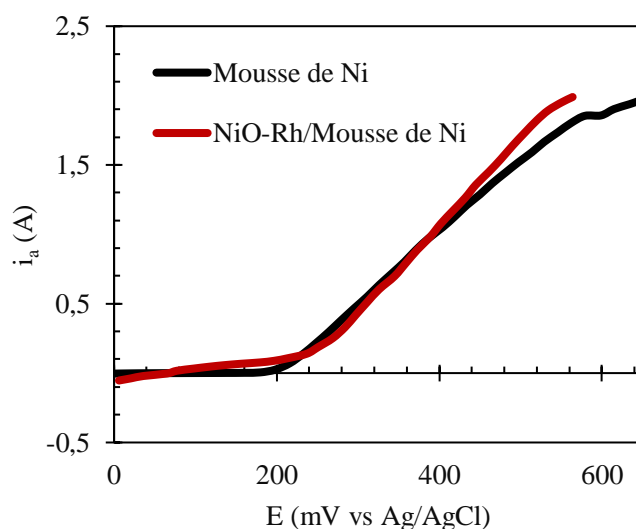


Figure 5-5. Courbes de polarisation  $i_a$  ( $E$ ) pour les électrodes modifiées (catalyseur NiO-Rh/mousse de Ni) et non modifiées (mousse de Ni) à température ambiante dans une solution KOH à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et urée à  $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Le taux volumétrique de production d'hydrogène ( $\text{m}^3_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^3_{\text{cell}}^{-1}$ ) a été déterminé à partir du volume mesuré d'hydrogène produit, sur une période d'une heure, et normalisé avec le volume de la cellule d'électrolyse MFC par compartiment ( $V_{\text{cell}} = 20 \text{ mL}$ ). Le taux de conversion de l'urée a été déterminé pour l'anolyte, lieu de l'électrooxydation de l'urée, où l'électrolyte passe une fois à travers la cellule électrolytique (système ouvert côté anodique et fermé côté cathodique). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5-3. Ces valeurs obtenues par un passage dans la cellule coïncident avec celles trouvées pour des électrodes bimétalliques préparées par certains auteurs (Botte & Feickert, 2012).

Selon les résultats obtenus, le taux de production d'hydrogène dépend linéairement du débit volumique de l'électrolyte, dans la gamme de débits testés (Figure 5-6a). Le taux de production d'hydrogène a augmenté de 20,6 à 36,3  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{cell}}$ , lorsque le débit a augmenté de 25 à 100  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tableau 5-3. Résultats expérimentaux obtenus pour les expériences en régime permanent.

Débit de l'électrolyte, $Q_v$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Courant, (A)			Formation d'hydrogène, $Q_{v\text{-H}_2}$ ( $\text{m}^3 \text{H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{cell}}$ )	Vitesse de décomposition de l'urée, $R_{\text{urée}}$ ( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Taux de conversion, $X_{\text{urée}}$ (%)
	$i_{t=0}$	$i_m$	$i_{t=f}$			
25	1,5	1,0	0,3	20,6	8,9	29,9
50	1,2	1,1	1,1	24,4	15,1	25,4
100	1,5	1,5	1,4	36,3	29,9	25,2

Temps d'électrolyse = 30 min ; volume de la cellule d'électrolyse  $V_{\text{cell}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ .

La Figure 5-6b montre l'évolution du taux de conversion et de la vitesse de consommation de l'urée en fonction du débit de l'électrolyte. Le coefficient de transfert de matière augmente avec l'augmentation du débit volumique d'électrolyte, et par conséquent, la vitesse de consommation de l'urée augmente. Cette tendance est en accord avec les résultats présentés par certains auteurs, pour des électrodes poreuses de graphite (Abdel-Monem et al., 2013; Mahmoud et al., 2013). La conversion est liée au temps de séjour du réactif dans la cellule d'électrolyse ( $\tau_{\text{cell}}$ ), celui-ci est de 12 et 48 s pour les débits de 100 et 25  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivement. Donc, la conversion est favorisée au débit volumique plus faible, où le réactif passera plus de temps pour sortir de la cellule. D'après la Figure 5-6b, elle est devenue quasi indépendante du débit au-delà de 50  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

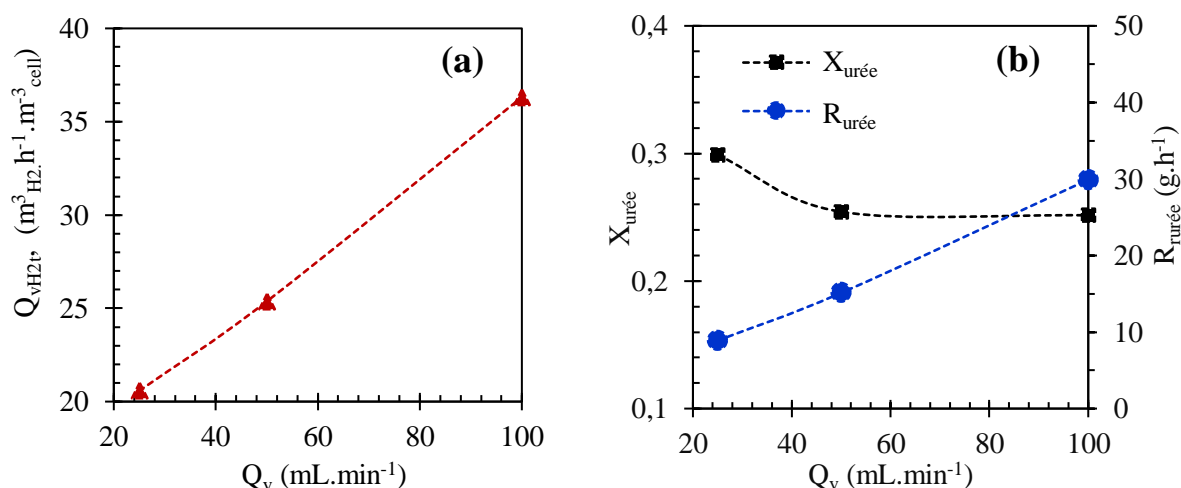


Figure 5-6. Variation du (a) taux de production d'hydrogène, (b) taux de conversion ( $X_{\text{urée}}$ ) et de la vitesse de consommation ( $R_{\text{urée}}$ ) en fonction du débit de l'électrolyte.  $E_{\text{app}}$  : 500 mV vs. Ag/AgCl. Solution : 5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH et 0,33  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'urée.



Le rendement faradique de la production d'hydrogène dans la cellule a été calculé. Les résultats d'analyse ont montré que le rendement de Faraday pour la production d'H<sub>2</sub> est proche de 100 % (Tableau 5-4), pour des débits plus élevés. La consommation énergétique pour produire 1 gramme d'hydrogène a été aussi calculée, en fonction du débit de l'électrolyte (Tableau 5-4).

Tableau 5-4. Résultats expérimentaux concernant le rendement faradique et l'énergie consommée en fonction du débit de l'électrolyte.

Débit de l'électrolyte, $Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Volume expérimental d'H <sub>2</sub> , $V_{\text{expH}_2}$ /mL.min <sup>-1</sup>	Volume théorique d'H <sub>2</sub> à 25 °C, $V_{\text{thH}_2}$ /(mL.min <sup>-1</sup> )	Rendement faradique, $\eta_F$ (%)	Énergie consommée, $\varepsilon$ (Wh.g <sup>-1</sup> )
25	6,9	7,8	87,5	41,03
50	8,1	8,4	96,4	38,8
100	10,9	11,1	98,4	38,0

Tension de cellule  $E_{\text{cell}} = 1,4$  V vs ECS.

Les gaz produits de chaque côté de la membrane ont été analysés par chromatographie en phase gaz (CPG) et présentés dans la Figure 5-7. Dans le compartiment cathodique, l'hydrogène et l'azote sont présents. L'azote trouvé dans le compartiment cathodique correspond, soit au volume mort initial de l'installation, soit à la contamination de l'air pendant l'injection de l'échantillon au CPG, ce qui a été examiné plus en détail par le chromatogramme du gaz porteur Ar uniquement (Figure 5-7a). L'hydrogène n'a été détecté que dans le compartiment cathodique et à des pourcentages au-dessus de 70 %. Côté anodique, c'est surtout l'azote qui est présent. De très faibles quantités de CO<sub>2</sub> ont également été détectées (Figure 5-7b-c-d). Le CO<sub>2</sub> n'étant pratiquement pas présent côté anodique, on fait l'hypothèse qu'il est dissout dans la solution alcaline, pour former le carbonate de potassium (Boggs et al., 2009a). Le dosage de la solution anodique a été réalisé pour déterminer les concentrations de CO<sub>2</sub> absorbé. Pour tous les débits, des faibles concentrations du CO<sub>2</sub> ont été trouvées (Tableau 5-5).

Tableau 5-5. Concentration du CO<sub>2</sub> absorbé dans la solution anodique après l'électrolyse de l'urée.

Concentration	Débits volumiques de l'électrolyte, $Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )		
	$Q_v = 25$	$Q_v = 50$	$Q_v = 100$
CO <sub>2,abs</sub> , (molCO <sub>2</sub> .m <sup>3</sup> )	1,0	5,0	4,0

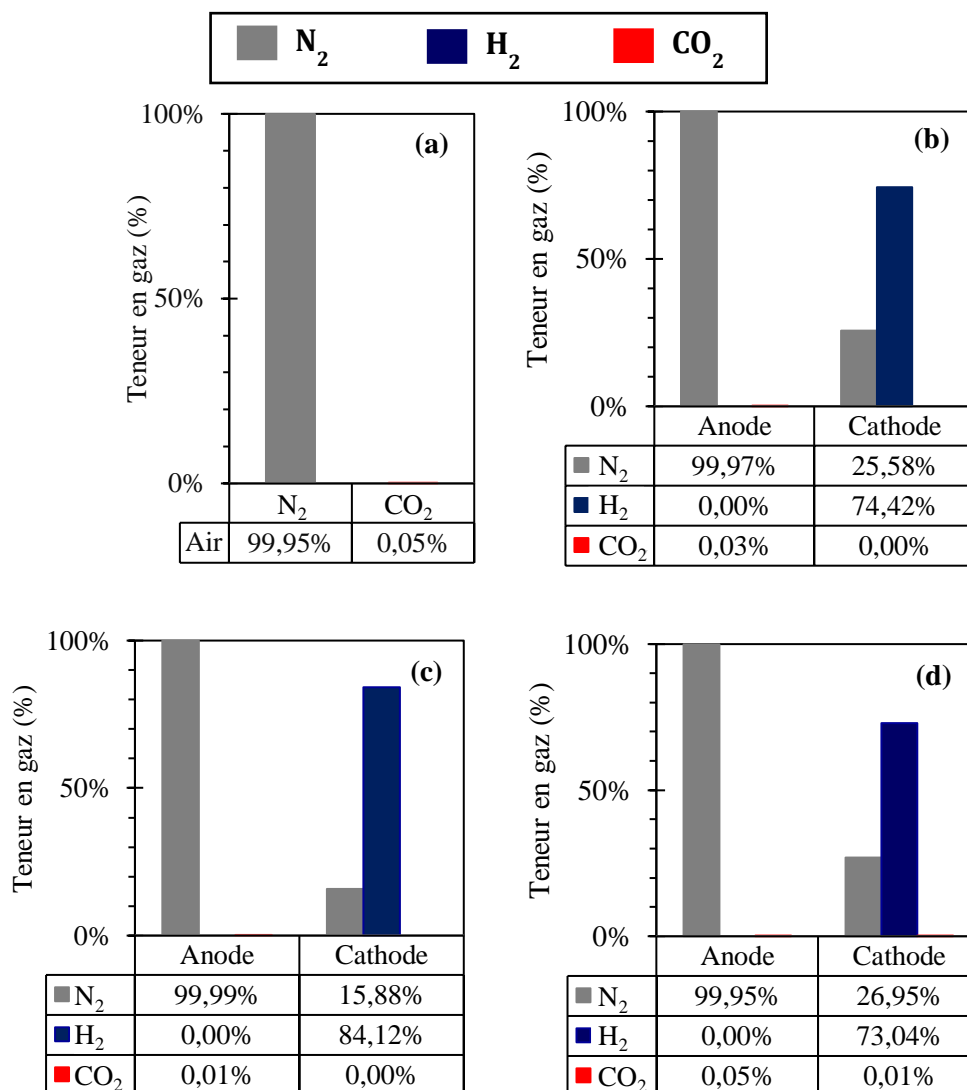


Figure 5-7. Analyses (CPG) des gaz générés dans les compartiments anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents débits d'électrolyte étudiés (a) l'air ; (b)  $Q_v = 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ; (c)  $Q_v = 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et (d)  $Q_v = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tableau 5-6. Potentiels mesurés par le potentiostat au cours de l'électrolyse.

Débit de l'électrolyte, $Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Potentiel anodique, $E_a$ (mV vs. Ag/AgCl)		
	$E_{t=0}$	$E_m$	$E_{t=f}$
25	416	467	484
50	436	440	440
100	416	420	420

Temps d'électrolyse = 30 min ; volume de la cellule d'électrolyse  $V_{\text{cell}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ .

La Figure 5-8 montre les profils de courant (a) (b) et (c) pendant 30 minutes d'électrolyse. Le Tableau 5-6 présente en détail le potentiel anodique pendant l'électrolyse de l'urée. On peut remarquer que ces potentiels anodiques diminuent avec l'augmentation du débit de l'électrolyte. Dans la littérature consacrée aux électrodes à production de gaz, l'influence des bulles de gaz produit sur la résistance de l'électrolyte a été soulignée (El-Anadouli & Ateya, 1992). Cette résistance augmente avec le débit volumique de l'électrolyte, ce qui peut être constaté sur les courbes du profil du potentiel mesuré de la Figure 5-8d. On a pu remarquer que l'augmentation du débit volumique de l'électrolyte entraîne une augmentation de la production d'hydrogène.

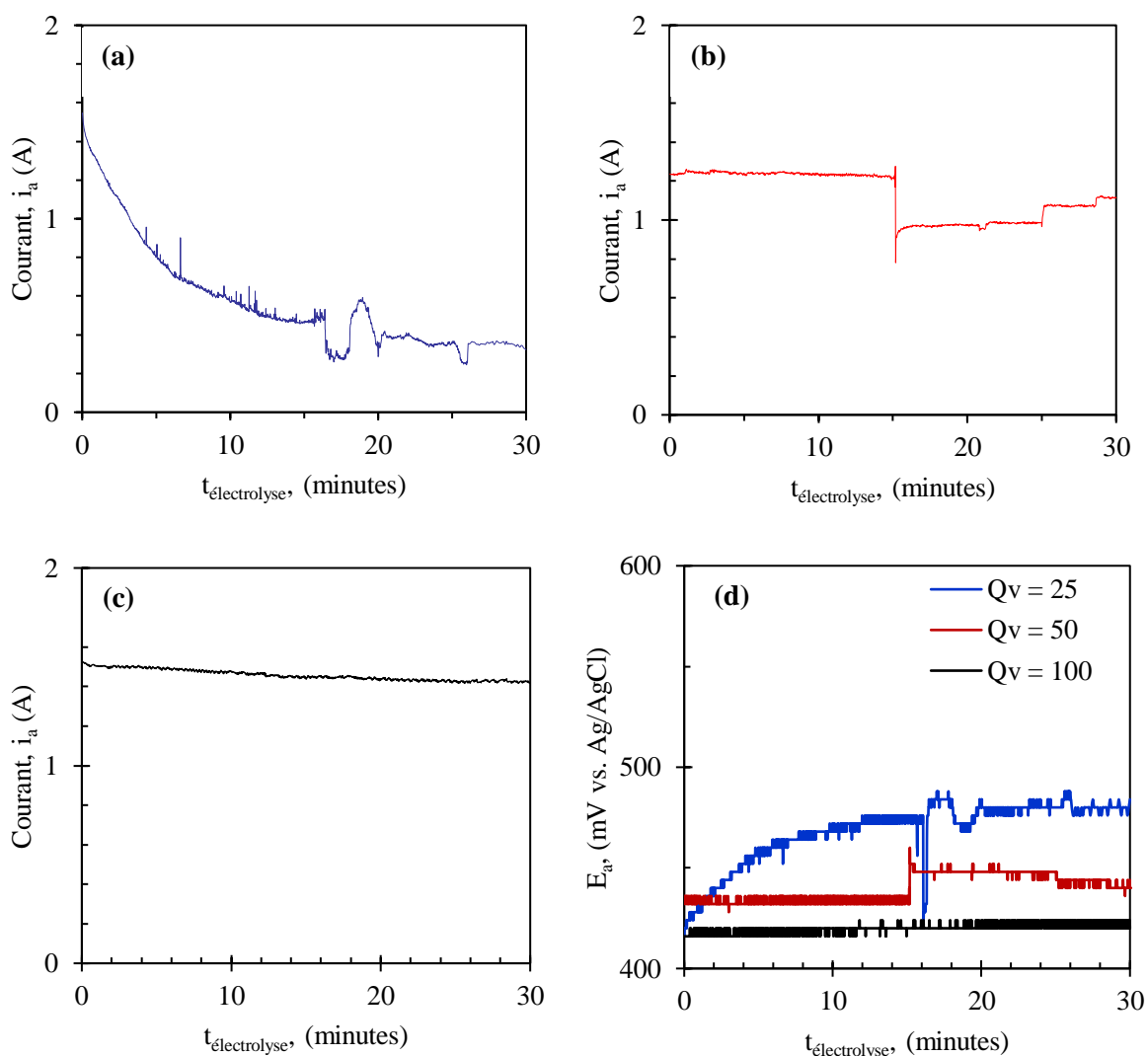


Figure 5-8. Profil du courant de réponse et potentiel mesuré pendant 30 minutes d'électrolyse de l'urée à 0,33 M. Mode potentiostatique,  $E_{app} = 500$  mV vs Ag/AgCl. Débit volumique de l'électrolyte (a) 25 mL.min<sup>-1</sup>, (b) 50 mL.min<sup>-1</sup>, (c) 100 mL.min<sup>-1</sup> et (d) potentiel anodique mesuré.

### 5.4.2. Étude du potentiel appliqué

Dans les systèmes électrolytiques, le potentiel appliqué joue un rôle primordial. L'électrolyse de l'urée a été étudiée au potentiel appliqué de 450 mV vs Ag/AgCl et évaluée en regardant les critères de performance pour la mousse de nickel modifiées. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour un potentiel appliqué de 500 mV préalablement étudié. La même configuration a été utilisée. Les électrodes sont nettoyées et activées avant l'électrolyse. Le dosage se fait toujours selon la même méthode. D'après le Figure 5-9, on constate que l'effet du potentiel appliqué joue un rôle encore plus important dans le système que l'effet du débit de l'électrolyte.

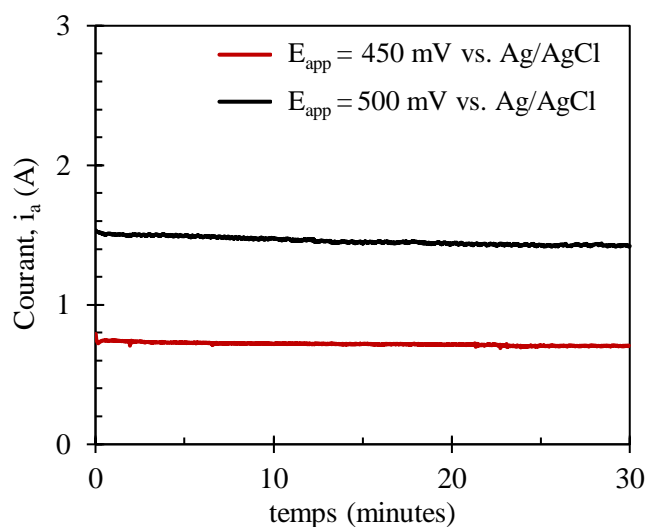


Figure 5-9. Courbes d'intensité en fonction du temps pour l'électro-oxydation de l'urée à deux potentiels différents pour l'électrode de travail (450 et 500 mV vs. Ag/AgCl), température de travail (25 °C) et débit de l'électrolyte de  $Q_v = 100$  mL.min<sup>-1</sup>.

La variation du potentiel imposé de 450 à 500 mV vs Ag/AgCl, donne lieu à une augmentation du taux de conversion de l'urée, de la formation d'hydrogène et de la vitesse de décomposition de l'urée (Tableau 5-7). La production d'hydrogène est doublée en augmentant le potentiel appliqué (loi de Faraday).

Les gaz produits de chaque côté de la membrane ont été analysés par chromatographie en phase gaz (CPG) et présentés dans la Figure 5-10. Dans le compartiment cathodique, l'hydrogène et l'azote sont présents. L'hydrogène n'a été détecté que dans le compartiment cathodique et à des pourcentages au-dessus de 60,0 %. Côté anodique, c'est surtout l'azote qui est présent, tandis le CO<sub>2</sub> est trouvé qu'à un très faible pourcentage (< 0,05 % CO<sub>2</sub>). La teneur en hydrogène a diminué dans le compartiment cathodique avec la diminution du potentiel appliqué. Le rendement faradique de la production d'hydrogène dans la cellule a été calculé. Le rendement faradique est resté constant (proche de 100%). Ces paramètres sont représentés dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7. Résultats expérimentaux (courant mesuré, production d'hydrogène, vitesse de décomposition de l'urée et taux de conversion) pour des potentiels d'électrode de travail de 450 et 500 mV vs Ag/AgCl.

Potentiel appliqué, $E_{app}$ (mV)	Courant, $i$ (A)	Formation d'hydrogène, $Q_{v-H_2}$ ( $m^3_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot m^3_{cell}$ )	Vitesse de décomposition de l'urée, $R_{urée}$ ( $g \cdot h^{-1}$ )	Taux de conversion, $X_{urée}$ (%)
500	1,5	32,7	29,9	25,2
450	0,7	16,1	22,0	18,5

Temps d'électrolyse = 30 min ; volume de la cellule d'électrolyse  $V_{cell} = 2 \cdot 10^{-5} m^3$ .

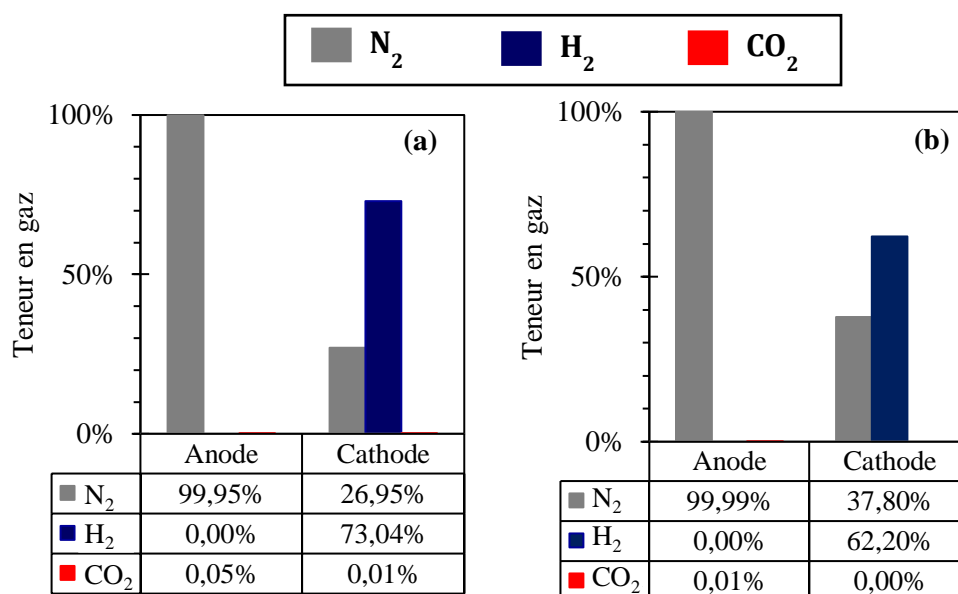


Figure 5-10. Analyses (CPG) des gaz générés dans les compartiments anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents potentiels étudiés (a) 500 mV et (b) 450 mV vs Ag/AgCl. Débit volumique de l'électrolyte de  $Q_v = 100 mL \cdot min^{-1}$  ; temps d'électrolyse : 30 minutes.

L'énergie électrique consommée pour produire 1 gramme d'hydrogène a été aussi calculée, en fonction du débit de l'électrolyte. Pour les deux cas, l'énergie consommée est autour de  $38 Wh \cdot g^{-1}$  d'hydrogène produit. Ces paramètres sont représentés dans le Tableau 5-8. Ces résultats montrent bien la dépendance entre le volume d'hydrogène produit et le courant mesuré. L'énergie consommée pour la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau est de  $\epsilon_{H_2O} = 53,6 Wh \cdot g_{H_2}^{-1}$ . C'est vérifié que 30 % d'énergie est économisée à partir de la production d'hydrogène à partir de l'urée.

Tableau 5-8. Résultats expérimentaux concernant le rendement faradique et l'énergie consommée en fonction du débit de l'électrolyte.

Potentiel appliqué, $E_{app}$ (mV)	Volume expérimental d' $H_2$ , $V_{expH_2}/mL.min^{-1}$	Volume théorique d' $H_2$ à 25 °C, $V_{thH_2}/(mL.min^{-1})$	Rendement faradique, $\eta_F$ (%)	Énergie consommée, $\epsilon$ (Wh.g <sup>-1</sup> )
500	10,9	11,1	98,4	38,1
450	5,4	5,5	98,0	37,9

Tension de cellule,  $E_{cell}$  : 1,4 V vs ECS.

## 5.5. Résultats expérimentaux : régime transitoire

### 5.5.1. Étude du débit volumique de l'électrolyte

Une série d'expériences a été réalisée pour étudier l'influence du débit volumique sur la conversion de l'urée et sur la production d'hydrogène, dans un système de recyclage de l'électrolyte pendant 24 heures. Dans chaque expérience, la cellule a été alimentée avec une solution contenant KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup>. Le potentiel imposé a été constant pour toutes les expériences,  $E_{app} = 500$  mV vs. Ag/AgCl.

Le rendement de la cellule a été évalué par le taux de production d'hydrogène ( $m^3_{H_2}.h^{-1}.m^3_{cell}$ ), qui a été déterminé à partir du volume mesuré d'hydrogène produit, sur une période d'une heure, et normalisé par le volume de la cellule d'électrolyse par compartiment MFC. Le taux de conversion de l'urée a été déterminé pour l'anolyte, lieu de l'électrooxydation de l'urée. La vitesse de consommation de l'urée a également été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés en détail dans le Tableau 5-9.

Tableau 5-9. Résultats expérimentaux obtenus pour les expériences en régime transitoire.

Débit de l'électrolyte, $Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Courant, (A)			Taux de conversion, $X_{urée}$ (%)	Formation d'hydrogène, $Q_{v,H_2}$ (m <sup>3</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> .h <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> <sub>cell</sub> )	Vitesse de décomposition de l'urée, $R_{urée}$ (g.h <sup>-1</sup> )
	$i_{t=0}$	$i_m$	$i_{t=f}$			
50	1,3	1,2	1,1	70,7	46,4	0,6
100	0,9	0,8	0,9	72,0	39,1	0,6
150	1,1	0,8	0,7	73,5	32,3	0,6

Temps d'électrolyse : 24 heures ; volume de la cellule d'électrolyse  $V_{cell}$  :  $2 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup> ;  $E_{app}$  : 500 mV vs Ag/AgCl ; volume de solution : 1000 mL ;  $Q_v$  de l'électrolyte : 100 mL.min<sup>-1</sup>.

La première colonne rapporte les différents courants au début ( $i_{t=0}$ ) et à la fin ( $i_{t=f}$ ) de l'électrolyse pendant 24 heures. Le courant moyen pour le temps total d'électrolyse,  $i_m$  a été calculé. Le courant moyen a diminué avec l'augmentation de débit de l'électrolyte. Le taux de conversion et la vitesse de décomposition de l'urée (Figure 5-11) restent constants avec l'augmentation du débit volumique de l'électrolyte. Le taux de conversion a été supérieur à 70% pour les 3 systèmes d'étude (Tableau 5-9). On peut considérer que le taux de conversion dans le système transitoire, n'est pas dépendant du débit de l'électrolyte, sinon du temps d'électrolyse, comme constaté dans le bilan de matière. La production d'hydrogène a diminué avec l'augmentation du débit de l'électrolyte.

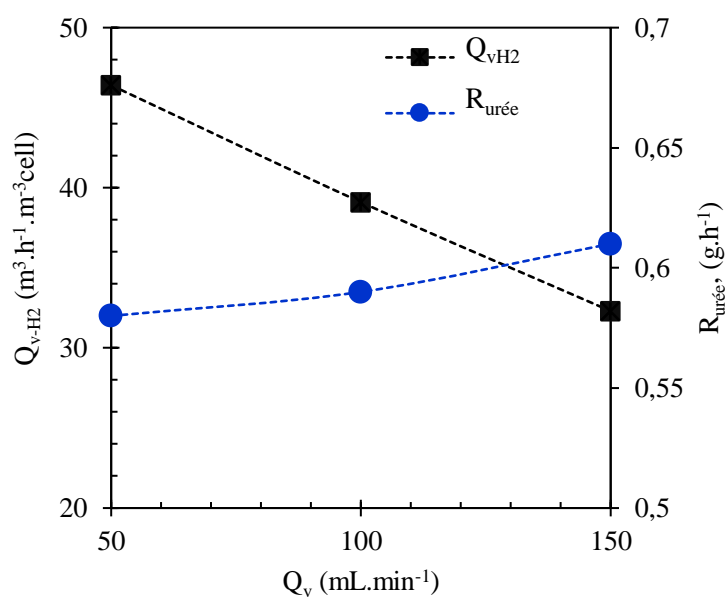


Figure 5-11. Variation de la production d'hydrogène ( $Q_{vH_2}$ ) et de la vitesse de décomposition de l'urée ( $R_{urée}$ ) en fonction du débit de l'électrolyte ( $Q_v$ ) dans une solution alcaline ( $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH) et  $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'urée.

La densité de courant produite par l'électrolyse sur l'ensemble de la période opérationnelle est indiquée dans la Figure 5-12. Après le démarrage, les courants de cellule ont tendance à diminuer au cours du temps. Cela peut être expliquée par la consommation du réactif à la surface de l'électrode au cours de 24 heures d'électrolyse. La densité de courant montre aussi des fluctuations pendant les 24 heures, une baisse et une augmentation subséquente de la densité de courant ont été observées (Figure 5-12).

La Figure 5-13 présente les analyses par chromatographie en phase gaz (CPG). Dans le compartiment anodique, on a majoritairement le  $\text{N}_2$ . D'autres gaz sont présents en plus faibles quantités tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ , en accord avec la littérature (Daramola et al., 2010; F. Guo et al., 2015; Murcio-Hernández et al., 2020). L'hydrogène présent provient probablement de la diffusion à travers la membrane de la cathode vers l'anode. Dans le compartiment cathodique, on trouve un mélange de gaz  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ . On

suppose que 26-28 % N<sub>2</sub> présent dans le compartiment cathodique peut être justifié par le volume mort de l'installation (tuyaux). De plus, une légère perméabilité de l'azote de la membrane induit alors une diffusion de l'azote produit à l'anode vers le compartiment cathodique (Grisard, 2017). L'hydrogène détecté représente plus de 70 % H<sub>2</sub> de la composition totale par expérience. Une faible quantité de CO<sub>2</sub> a été trouvée aussi dans le compartiment cathodique.

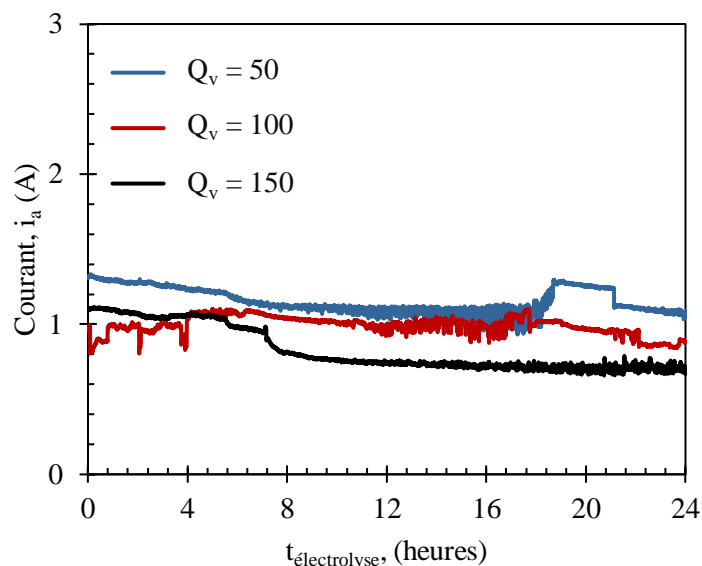


Figure 5-12. Courbes de courant de cellule en fonction du temps pour d'électrolyse en milieu alcalin de l'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> pour les différents débits volumiques étudiés. Mode potentiostatique, E<sub>app</sub> : 500 mV vs Ag/AgCl.

Le potentiel anodique mesure en fonction de chaque débit volumique d'électrolyte testée est montré dans la Tableau 5-10.

Tableau 5-10. Potentiel anodique obtenu pour les expériences en régime transitoire.

Débit de l'électrolyte	E <sub>anode</sub> (mV vs Ag/AgCl)
50	439
100	448
150	456



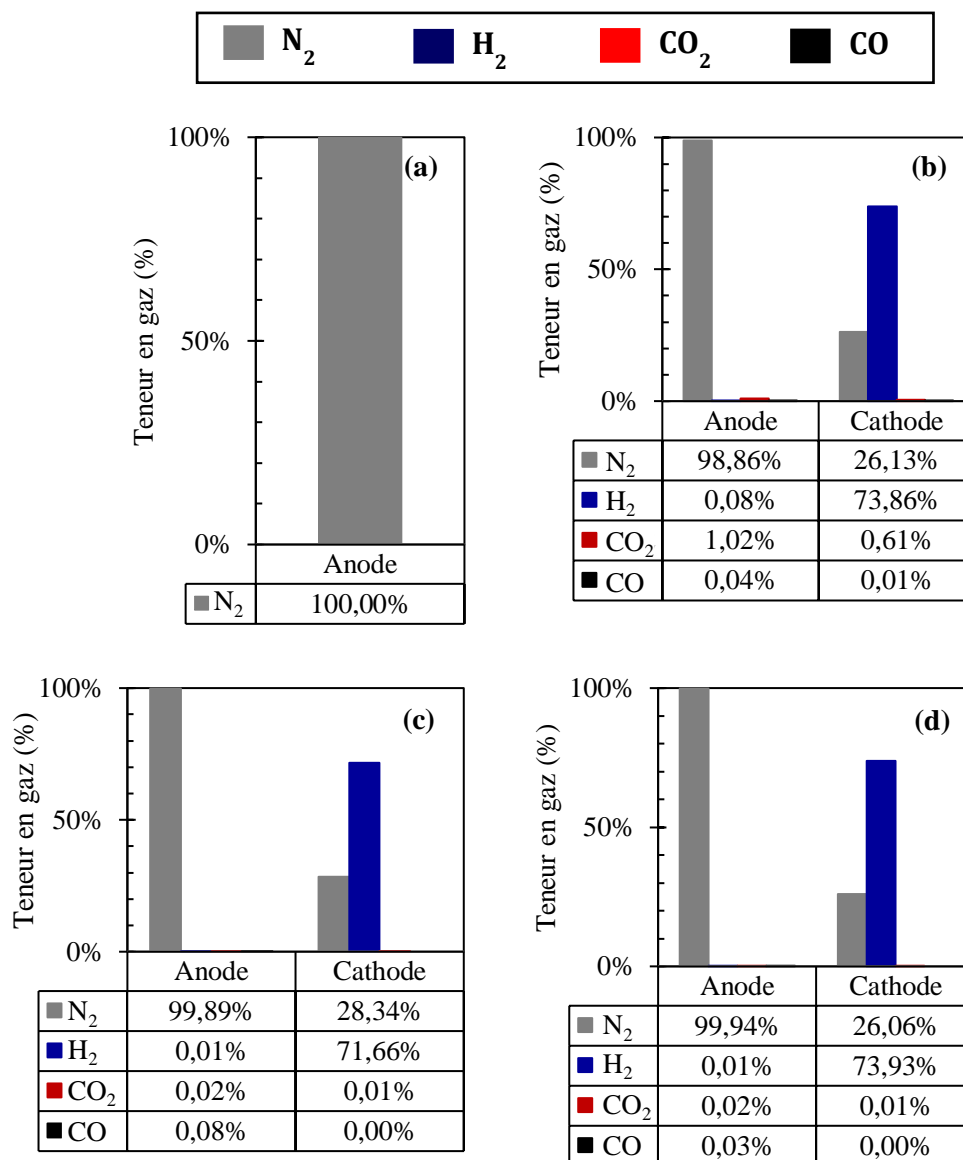


Figure 5-13. Analyses (CPG) des gaz générés dans le compartiment anodique et cathodique pendant l'électrolyse aux différents débits volumiques étudiés (a) l'air ; (b)  $Q_v = 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ; (c)  $Q_v = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et (d)  $Q_v = 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 5.5.2. L'effet du rhodium sur l'électrolyse de l'urée

Dans la littérature, l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs a été prouvée. Le rhodium est largement utilisé dans la réaction de méthanation, grâce prioritairement à sa capacité d'adsorber et de dissocier le CO<sub>2</sub>. Certains auteurs (Becerra et al., 2002; Beuls et al., 2012) ont mis en évidence que la physisorption du CO<sub>2</sub> était 3 à 4 fois plus rapide sur l'alumine déposée avec du Rh (1%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur le support en alumine pure. Ces résultats ont confirmé que le CO<sub>2</sub> était effectivement adsorbé sur les catalyseurs Rh (1%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres auteurs ont également démontré la capacité des catalyseurs bimétalliques Rh-Ni à adsorber et à dissocier des quantités importantes de CO<sub>2</sub> par rapport aux catalyseurs de Ni pur

(Hou & Yashima, 2003), c'est le cas par exemple pour la réaction de reformage entre le méthane et le dioxyde de carbone.

Dans cette section il s'agit de regarder le comportement des électrodes de mousse de nickel modifiées par la présence de nanoparticules de NiO-Rh, lors d'électrolyses de longue durée. On va s'intéresser à l'analyse du CO<sub>2</sub> produit dans le compartiment anodique de la réaction d'électrolyse de l'urée. Pour cela, des électrolyses de solutions de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> ont été menées, afin de comparer les performances avec celles obtenues en présence de mousses de nickel non-modifiée.

Selon les résultats de la CPG de chaque expérience, les phases gazeuses dans chaque compartiment de la cellule n'ont pas eu de différences remarquables pour les électrolyses avec les mousses de nickel modifiées ou non-modifiées. Pour les deux cas, la présence d'hydrogène et d'azote a été vérifiée dans le compartiment cathodique. Tandis que, l'azote, et de très faibles pourcentages de dihydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone ont été formés.

L'électrolyse de l'urée au régime transitoire a remarqué une amélioration significative du taux de conversion de l'urée et de formation d'hydrogène en utilisant les électrodes modifiées à base de nickel et de rhodium (NiO-Rh). Sur la littérature, il a été remarqué que le nickel, en présence de très faibles concentrations de rhodium, permet d'accélérer la vitesse d'adsorption/désorption et dissociation du CO<sub>2</sub> de la surface du catalyseur (Hou & Yashima, 2003). Cela permettra donc de rendre plus de sites actifs pour l'électrooxydation à l'anode, sachant que cette étape c'est la réaction limitante de l'électrolyse de l'urée. Sur les résultats, on peut remarquer que le taux de conversion de l'urée à l'anode et la production d'hydrogène à la cathode sont améliorés avec les électrodes modifiées à base de nickel et de rhodium NiO-Rh (Tableau 5-11).

Tableau 5-11. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus d'électrolyse de l'urée en régime transitoire en présence des électrodes non-modifiées et modifiées.

Électrocatalyseur	Conversion, $X_{\text{urée}}$ (%)	Formation d'hydrogène, $Q_{\text{v-H}_2}$ (m <sup>3</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> ·h <sup>-1</sup> ·m <sup>3</sup> <sub>cell</sub> )
Électrode non-modifiée (Mousse de Nickel)	58,0	23,9
Électrode modifiée (NiO-Rh/mousse de Nickel)	72,0	39,1

### 5.5.3. Étude des électrolyses mettant en jeu des solutions différentes dans chaque compartiment de cellule

Dans cette section, on étudie l'électrolyse de l'urée en utilisant deux solutions différentes dans chaque compartiment de la cellule. L'anolyte était constitué d'une solution alcaline de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> et

d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> et le catholyte était une solution alcaline de KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> en absence d'urée. Le débit de l'électrolyte était de 100 mL.min<sup>-1</sup>, dans les deux compartiments. Le potentiel anodique appliqué a été de 500 mV vs Ag/AgCl pendant 24 heures.

Le Tableau 5-12 montre la comparaison entre les systèmes d'électrolyse, en présence et en absence d'urée à 0,33 mol.L<sup>-1</sup> dans le compartiment cathodique. On peut remarquer, qu'au niveau expérimental, le débit volumique d'hydrogène produit par l'électrolyse a été de 22,6 m<sup>3</sup><sub>H2</sub>.h<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup><sub>cell</sub> et un rendement faradique de 97 %. Les valeurs de ces deux paramètres sont inférieures à celles du cas de l'électrolyse de l'urée dans les mêmes solutions, mais en présence d'urée dans chaque compartiment. Par ailleurs, le taux de conversion de l'urée après l'électrolyse pendant 24 heures est d'environ 80%, légèrement supérieur à celui obtenu dans le cas avec présence d'urée dans le catholyte. Le taux de conversion s'avère plus élevé que le cas avec présence d'urée dans le compartiment cathodique.

Tableau 5-12. Résultats obtenus de l'électrolyse de l'urée avec deux solutions alcalines KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> dans chaque compartiment, avec et sans urée dans le compartiment cathodique.

Compartiment cathodique	Courant, (A)			Taux de conversion, X <sub>urée</sub> (%)	Formation d'hydrogène, Q <sub>v-H2</sub> (m <sup>3</sup> <sub>H2</sub> .h <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> <sub>cell</sub> )	Vitesse de décomposition de l'urée, R <sub>urée</sub> (g.h <sup>-1</sup> )
	i <sub>t=0</sub>	i <sub>m</sub>	i <sub>t=f</sub>			
Avec urée	1,0	0,9	0,9	72,0	39,1	0,6
Sans urée	1,2	0,8	0,9	79,7	22,6	0,7

Temps d'électrolyse : 24 heures ; E<sub>app</sub> : 500 mV vs Ag/AgCl ; Volume à faire passer dans chaque compartiment : 1000 mL ; Q<sub>v</sub> : 100 mL.min<sup>-1</sup>.

L'analyse des produits gazeux, par chromatographie en phase gaz (CPG), a révélé une composition de 80,0 % H<sub>2</sub> et 20,0% N<sub>2</sub>, dans le compartiment cathodique (Figure 5-14). Dans le compartiment anodique, on retrouve N<sub>2</sub> et de faibles quantités d'H<sub>2</sub> (0,05) %, CO<sub>2</sub> (0,02 %) et CO (0,22 %) pour les raisons préalablement mentionnées. Il semble qu'il y ait une certaine porosité des membranes de Nafion aux gaz, notamment H<sub>2</sub> (Schalbach et al., 2015), due à la diffusion à travers la membrane, qui est perméable à la diffusion de certains gaz et, aussi, grâce au niveau d'hydratation du Nafion qui accroît la perméabilité globale au gaz.

Pratiquement tout le CO<sub>2</sub> produit à l'anode a été absorbé par la solution alcaline de KOH pour former K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le Tableau 5-13 montre la concentration de CO<sub>2</sub> qui a été absorbée après l'électrolyse de l'urée dans l'anolyte. À l'anolyte, la concentration de CO<sub>2</sub>, produit de la réaction d'électrolyse de l'urée, a augmenté après l'électrolyse.

Pendant le fonctionnement de la cellule, les problèmes de contamination croisée des espèces actives comme l'urée ou des molécules d'eau et des réactions secondaires provoquent des pertes. La membrane

d'échange cationique de Nafion 324 laisse passer les cations  $K^+$ . À l'anode, on consomme des ions  $OH^-$  pour produire, parmi d'autres composants, de l'eau. Les cations  $K^+$  migrent à travers la membrane vers le compartiment cathodique pour s'associer aux ions  $OH^-$  produits dans la cathode. Ce mouvement des ions peut engendrer le déplacement d'eau avec eux, du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Aussi, les gaz produits dans chaque compartiment entraînent de l'eau avec eux.

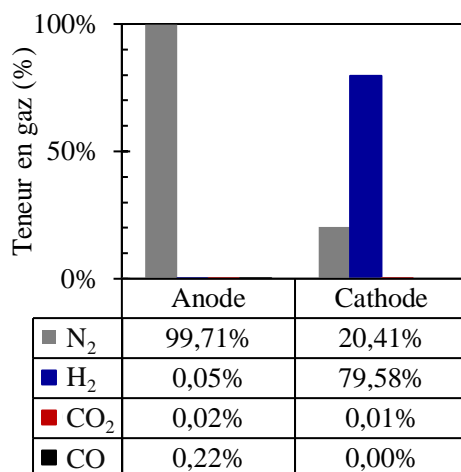


Figure 5-14. Résultats de la CPG à l'anode et à la cathode.

On a constaté que la concentration de  $CO_2$  absorbée dans la solution alcaline en absence d'urée dans le catholyte, est plus élevée (Tableau 5-13), ce qui peut expliquer l'hypothèse que la formation de  $CO_2$  est favorisée, devant la production d' $H_2$ , pour ce type d'électrolyte.

Tableau 5-13. Contenu en  $CO_2$  absorbé dans la solution alcaline après l'électrolyse de l'urée.

Électrolyte du compartiment cathodique	$CO_{2, abs}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
Avec urée	0,18
Sans urée	0,28

Pour vérifier la diffusion de l'urée, le dosage des solutions avant et après l'électrolyse a été réalisé. Ce dosage a été fait pour les solutions de chaque compartiment, l'anolyte et le catholyte. À l'anolyte, la conversion de l'urée déterminée a été d'environ 80 %. Au catholyte, qui était une solution alcaline KOH à 5 mol.L<sup>-1</sup> (en absence d'urée), les résultats ont remarqué une légère augmentation de la concentration mesurée. Ce qui vérifie la diffusion de l'urée du compartiment anodique vers le compartiment cathodique au cours de l'électrolyse. D'après la littérature, on a pu constater que les membranes de Nafion ne sont pas parfaitement imperméables aux composés organiques, comme le méthanol ou l'urée, par exemple, ce qui engendre la diffusion des réactifs jusque dans le compartiment cathodique (Benoit Guenot, 2017).

## 5.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin pour la production d'hydrogène dans un système fonctionnant en continu. Deux configurations ont été évaluées, en régime permanent et transitoire. L'électrocatalyseur utilisé (anode et cathode) est la mousse de nickel en présence des nanostructures bimétalliques à base de NiO-Rh.

Les analyses par chromatographie en phase gaz (CPG) ont permis de détecter la présence de quantités importantes d'hydrogène dans le compartiment cathodique, mélangé avec du N<sub>2</sub> et de faibles quantités de CO<sub>2</sub>. On suppose que de l'air (N<sub>2</sub>) était présent dans le volume mort du système (au niveau de la colonne de séparation de l'électrolyte et des tuyaux de raccordement) lors de l'assemblage de la cellule. La présence de CO<sub>2</sub> côté cathodique a été supposée due à la perméabilité de la membrane à certains gaz, comme le dioxyde de carbone (Ma & Skou, 2007) et l'hydrogène (Schalenbach et al., 2015). Par ailleurs, dans le compartiment anodique le mélange gazeux contenant N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> a été identifié.

Pour une électrolyse de l'urée en régime transitoire et sur long terme (24 heures avec recirculation de l'électrolyte), on a pu observer un comportement différent dans le compartiment anodique. De faibles concentrations en monoxyde de carbone (CO) ont été détectées par la CPG. Cela est en accord avec des systèmes électrolytiques, où le CO est adsorbé dans les catalyseurs de nickel (Daramola et al., 2010; F. Guo et al., 2015; Murcio-Hernández et al., 2020). On peut considérer qu'une partie du monoxyde de carbone adsorbé a été oxydé en CO<sub>2</sub>, et l'autre est restée dans la phase gaz.

Dans les systèmes en régime permanent, la conversion est favorisée par les plus faibles débits (temps de passage plus importants), et devient constante aux débits volumiques très élevés. L'augmentation du débit conduit à deux effets opposés : l'augmentation du coefficient de transfert de matière et la diminution du temps de séjour de l'urée à l'électrode. La production d'hydrogène est favorisée aux débits d'électrolyte plus élevés, mais la résistance est plus importante, car la présence de gaz influence notablement la résistivité de l'électrolyte et, par conséquent, la distribution de potentiel et de courant dans l'électrode (El-Anadouli & Ateya, 1992). Dans tous les cas, un très bon rendement faradique pour la production d'hydrogène a été trouvé, d'environ 98 %.

De très faibles quantités de rhodium, en présence de nickel, dans la couche électrocatalytique du support de mousse de nickel a donné de bons résultats. L'effet du catalyseur dans l'électrolyse de l'urée a été vérifié, dans le système en continu et en régime transitoire. L'amélioration de la vitesse de dissociation de CO<sub>2</sub> adsorbée à la surface du catalyseur, grâce aux électrodes modifiées à base de nickel et de rhodium NiO-Rh sur la mousse de nickel, par rapport à celle de la mousse de nickel non-modifiée a été constatée. L'alcalinité de la solution d'électrolyse favorise que presque la totalité du CO<sub>2</sub> formé, par électrolyse de l'urée dans le compartiment anodique, se retrouve dans la phase liquide, sous la forme de carbonates/hydrogénocarbonates de potassium. La vitesse de formation d'hydrogène et le taux de

conversion de l'urée après 24 heures d'électrolyse de l'urée, avec des électrodes modifiées à base de nickel et de rhodium, a présenté une amélioration remarquable, comparé avec l'électrolyse de l'urée avec la mousse de nickel non modifiées.

Il a donc été possible de produire de l'hydrogène pur avec une consommation d'énergie électrique inférieure à l'électrolyse de l'eau en recourant à l'électrolyse de l'urée. Cette solution n'est toutefois pas exempte de défauts. La membrane Nafion utilisée est perméable aux gaz : diffusivité des ions. Il a été observé que ce type de composés et les réactifs ont diffusé jusque dans le compartiment cathodique. Ceci ne pose pas de problème de sécurité comme nous pourrions le rencontrer dans le cas de l'électrolyse de l'eau avec un mélange  $H_2 / O_2$ . Donc, le mélange gazeux dans le compartiment cathodique, lieu de la production d'hydrogène produit, réduit sa pureté. Mais il est relativement aisé d'assurer la pureté de l'hydrogène qui est un atout considérable dans cette technique de production.

L'approche présentée dans ce chapitre est donc valable à condition d'étudier de possibles voies permettant de réaliser l'électrooxydation de l'urée de façon efficace avec des faibles surtensions. L'objectif est systématiquement de minimiser la tension de cellule pour réduire la consommation d'énergie électrique.

---

## Conclusion générale et Perspectives

La diversification des moyens actuels de production d'hydrogène par voie électrochimique augmente de façon notable. Ceci est bien entendu le résultat de l'intérêt grandissant de limiter l'usage des ressources fossiles encore utilisées aujourd'hui. L'objectif de ce travail de doctorat a été d'étudier la configuration d'un procédé de production d'hydrogène par électrolyse de l'urée dans un système en continu.

### Conclusion

Une première partie de cette thèse a été consacrée à la synthèse des électrocatalyseurs nanostructurés mono et bimétalliques. Ces électrocatalyseurs ont été déposés sur la surface poreuse d'une électrode de mousse de nickel, pour les utiliser en tant qu'anode et cathode pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'urée. Ces modifications de l'électrode ont eu comme objectif de limiter la désactivation du catalyseur à cause de l'adsorption du CO<sub>2</sub> au cours de l'électrolyse et, notamment, d'améliorer sa productivité en hydrogène.

Une voie de synthèse hydrothermale, suivi par une calcination à haute température, a été proposée pour élaborer les nanostructures à base d'oxyde de nickel, pour catalyser la réaction de l'électrolyse de l'urée. D'abord, une étude sur la température hydrothermale de synthèse a été réalisée, afin mettre en évidence son influence vis-à-vis de l'oxydation électrochimique de l'urée. En augmentant la température de synthèse hydrothermale de 95 °C à 120 °C, les nanostructures synthétisées ont conservé la forme de feuilles verticalement ordonnées, mais, en plus le dépôt de particules poreuses sphériques de < 10 nm a été observé. La pression autogénérée dans le réacteur, qui est proportionnelle à la température appliquée, a favorisée alors la création de particules sphérique par rapport à la croissance cristalline. Ces structures formées ont conduit à une augmentation significative de la surface spécifique et de la surface électrochimiquement active des nanoparticules. L'activité électrochimique pour l'électrooxydation de l'urée des nanoparticules synthétisées, a également présenté un gain en densité de courant anodique pour des températures de synthèses plus importantes.

Pour obtenir une surface spécifique des nanostructures plus importante, une méthode similaire a été adoptée en augmentant notablement la concentration et le temps de réaction pour la synthèse des nanostructures monométalliques pour l'électrooxydation de l'urée. Cette fois, on a pu obtenir des nanoparticules monométalliques en forme de sphères. Ces nanosphères ont été uniformément distribuées sur toute la surface de la mousse de nickel, avec une taille de pores aussi uniforme. L'analyse électrochimique a mis en évidence l'augmentation de l'activité catalytique, par des courants faradiques plus importants, en comparaison de ceux obtenus pour une électrode non-modifiée à base de nickel. Ces

résultats électrochimiques n'ont pas eu d'effet sur le potentiel initial de la réaction d'électrooxydation de l'urée.

Dans un second temps, des nanostructures bimétalliques à base de nickel et de rhodium ont été synthétisées pour l'électrooxydation d'urée. En suivant les mêmes conditions d'auparavant, une très faible quantité de rhodium a été ajoutée, pendant le traitement hydrothermal. La surface spécifique des nanoparticules bimétalliques a augmenté, et aussi la taille des particules à base de NiO-Rh, d'un facteur 2, comparée avec les nanoparticules monométalliques (Qian et al., 2020). La caractérisation électrochimique a mis en évidence une légère diminution du potentiel initial de l'oxydation électrochimique de l'urée, d'environ 16 mV. Aussi, des réponses faradiques stables ont été produites pour l'électrooxydation de l'urée pendant 8 heures de réaction et sous agitation. Le NiO-Rh a présenté de très bonnes réponses au cours des analyses, avec des densités de courant plus élevées. L'importance du Rh dans les catalyseurs à base de nickel, est principalement due à l'accélération de la désorption du CO<sub>2</sub> de la surface de l'électrode et la formation de plus en plus de sites actifs NiOOH.

Un deuxième type d'électrocatalyseur bimétallique a été préparé avec des nanoparticules à base de nickel et de cobalt. La morphologie générale des particules est en forme de microsphères composées de nanofilaments ultrafins d'oxyde de nickel-cobalt. Ces nanofilaments ont tendance à favoriser l'exposition des sites actifs, ce qui conduit à une performance catalytique élevée. Parmi les catalyseurs préparés, le NCO-20 avec un ratio molaire NiCo = 80 : 20 s'est révélé être le matériau le plus actif. Il présente une densité de courant plus élevée et une très bonne stabilité. Les nanoparticules à base de nickel et de cobalt améliorent l'activité catalytique du couple Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, grâce à l'état d'oxydation plus élevé du Ni avec la coexistence du Co.

En bref, grâce à l'incorporation de Co ou de Rh, ces nanoélectrodes favorisent l'électrolyse de l'urée en augmentant la densité de courant anodique, en diminuant le potentiel d'électrooxydation de l'urée et en améliorant la densité de courant rapportée au cours du temps.

La dernière partie de cette thèse concerne la synthèse en continu d'hydrogène par l'électrolyse de l'urée dans un électrolyseur PEM commercial. Les électrocatalyseurs utilisés sont des électrodes de mousse de nickel, chargées des nanostructures bimétalliques à base de NiO-Rh<sub>4</sub> (4% de Rh). Afin de comparaison, l'étude de l'électrolyse de l'urée avec des électrodes non-modifiées a été considérée.

Pour les électrolyses de l'urée en régime permanent, les analyses par chromatographie en phase gaz (CPG) ont déterminé la présence de quantités importantes d'hydrogène dans le compartiment cathodique, mélangé avec du N<sub>2</sub>. Les électrolyses ont montré un très bon rendement faradique pour la production d'hydrogène, d'environ 98 %.



L'électro-oxydation de l'urée produit du  $\text{CO}_2$  dans le compartiment anodique. Même si la production du  $\text{CO}_2$  représente un désavantage de l'électrolyse de l'urée devant cela de l'eau (où il n'y a pas de production du  $\text{CO}_2$ ), mais avec l'alcalinité élevée de la solution, le  $\text{CO}_2$  est presque totalement absorbé dans la solution. Dans ce sens, on aura un  $\text{CO}_2$  sous forme aqueuse, à l'état de carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ce sel est très utile dans l'industrie chimique, comme l'industrie du cristal, les encres et pigments, les détergents et l'industrie alimentaire. Enfin, l'effet du catalyseur sur les électrolyses de l'urée a été vérifié sur la capacité d'adsorption du  $\text{CO}_2$  par le couple NiO-Rh déposé, comparativement à celle de la mousse de nickel non-modifiée.

Pendant les études de l'électrolyse de l'urée, on a pu remarquer que la membrane de Nafion n'était pas parfaitement imperméable à la diffusion de certains gaz d'un compartiment vers l'autre. On a observé la présence de faibles quantités de  $\text{CO}_2$  dans le compartiment cathodique et de l'hydrogène dans le compartiment anodique. Dans notre système, cela ne représente pas un problème de sécurité, comme c'est le cas rencontré dans l'électrolyse de l'eau avec un mélange  $\text{H}_2/\text{O}_2$  très dangereux.

Cette technologie se concentre davantage sur la production de l'hydrogène par l'électrolyse de l'urée, comme une alternative à l'électrolyse de l'eau qui n'est actuellement pas compétitive avec le vaporeformage du méthane. Le principal inconvénient de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène est la tension de cellule élevée qui engendre une consommation d'énergie électrique importante. Les résultats de l'électrolyse de l'urée réalisés dans un banc d'électrolyse commercial ont mis en évidence des tensions de cellule bien inférieures à celles généralement observées pour l'électrolyse de l'eau. Ceci s'explique par des considérations thermodynamiques favorables et l'utilisation d'un catalyseur adapté qui permet de réduire la surtension anodique.

L'approche présentée dans ce chapitre est donc valable à condition d'étudier les possibles voies permettant de réaliser l'électrooxydation de l'urée de façon efficace avec des faibles surtensions. L'objectif est systématiquement de minimiser la tension de cellule pour réduire la consommation d'énergie électrique. Ce projet s'est avéré intéressant pour l'étude de l'application de l'électrolyse de l'urée comme source de combustible d'hydrogène, carburant efficace pour les piles à combustible PEM. Également, l'électrolyse de l'urée a de larges applications dans les stations d'épuration des eaux usées, qui sont à propos, des stations globalement énergivores.

## Perspectives

Pour la suite, cette étude offre de nombreuses perspectives.

Une étude paramétrique sur l'électrolyse de l'urée en continue (concentration d'urée, potentiel appliqué) peut être intéressante afin d'optimiser le système pour la production d'hydrogène. Aussi, l'augmentation de la production d'hydrogène pourra être obtenue en augmentant le nombre d'empilement d'électrodes dans chaque compartiment.

L'influence du catalyseur NiO-Rh sur l'adsorption du CO<sub>2</sub> au cours de l'électrolyse de l'urée en milieu alcalin pourrait être examinée plus en détail. Cela permettra de vérifier si le Rh agit comme un intermédiaire qui adsorbe le CO<sub>2</sub>, ou s'il facilite la formation de sites actifs Ni(OH)<sub>2</sub> qui améliorent son activité, comme a été précisé sur certaines études.

La performance du catalyseur pour la production d'hydrogène a été mise en évidence. Cependant des expériences complémentaires, notamment à des débits plus élevés dans le compartiment cathodique pour faciliter le délogement de l'hydrogène produit, tandis que pour le compartiment anodique, le débit pourrait être plus faible, pour améliorer aussi le taux de conversion de l'urée. Cela permettra de réduire considérablement la résistivité de l'électrolyte.

Étudier le comportement du réacteur vis-à-vis du transfert de matière avec une électrode de mousse de nickel afin de déterminer les conditions optimales qui permettent d'obtenir les meilleurs coefficients.

La synthèse hydrothermale de nanoparticules par microondes pourrait être considérée pour l'avenir et grâce au système microonde du laboratoire LSPC. L'intérêt étant de réduire le temps de réaction de plusieurs heures à quelques dizaines de minutes, avec une meilleure qualité du dépôt.

---

## Références bibliographiques

1. Abdel Hameed, R. M., & Medany, S. S. (2018). Influence of support material on the electrocatalytic activity of nickel oxide nanoparticles for urea electro-oxidation reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 536-548.
2. Abdel-Monem, N. M., Abdel-Salam, O. E., Nassar, A. F., & Mahmoud, M. H. (2013). Oxidation of urea in human urine using flow by porous graphite electrode. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 4(12), 1715-1723.
3. AFHyPAC. (2016). Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui (Mémento de l'Hydrogène Fiche 1.3; p. 4). AFHyPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible).
4. Air Liquide. (2017, avril 19). Applications de l'hydrogène. Air Liquide Energies.
5. Amikam, G., Nativ, P., & Gendel, Y. (2018). Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6504-6514.
6. Arenas, L. F., León, C. P. de, & Walsh, F. C. (2020). Critical Review—The Versatile Plane Parallel Electrode Geometry: An Illustrated Review. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), 023504.
7. ARIA. (2008). Accidentologie de l'hydrogène. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire.
8. Armstrong, R. D., Briggs, G. W. D., & Charles, E. A. (1988). Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18(2), 215-219.
9. Bach Delpeuch, A. (2014). Mechanistic study of the ethanol oxidation reaction on carbon supported Pt-, Rh- and SnO<sub>2</sub>-based electrocatalysts in acidic medium [Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie]. Université Grenoble.
10. Barakat, N. A. M., Motlak, M., Ghouri, Z. K., Yasin, A. S., El-Newehy, M. H., & Al-Deyab, S. S. (2016). Nickel nanoparticles-decorated graphene as highly effective and stable electrocatalyst for urea electrooxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 83-91.
11. Barakat, N., El-Newehy, M. H., Yasin, A. S., Ghouri, Z. K., & Al-Deyab, S. S. (2016). Ni&Mn nanoparticles-decorated carbon nanofibers as effective electrocatalyst for urea oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 510, 180-188.
12. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd edition). John Wiley & Sons, Inc. Applications-Allen-0471043729/plp
13. Becerra, A., Iriarte, M. E., Dimitrijewits, M., & Castro-Luna, A. (2002). Promoting effects of rhodium on supported nickel catalysts in the dry reforming of methane. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47(4), 385-392.

14. Benkaddour, N. (2013). Etude du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion® (Mécanique, Energétique, Procédés et Produits" spécialité "Mécanique et Energétique, p. 77) [Rapport d'étude]. LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée).
15. Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelavic, A., & Ruiz, P. (2012). Methanation of CO<sub>2</sub>: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 2-10.
16. Bian, L., Du, Q., Luo, M., Qu, L., & Li, M. (2017). Monodisperse nickel nanoparticles supported on multi-walls carbon nanotubes as an effective catalyst for the electro-oxidation of urea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(40), 25244-25250.
17. Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009a). Urea electrolysis : Direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, 32, 4859.
18. Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009b). Urea electrolysis : Direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, 32, 4859-4861.
19. Bohloul, M. R., Arab Sadeghabadi, M., Peyghambarzadeh, S. M., & Dehghani, M. R. (2017). CO<sub>2</sub> absorption using aqueous solution of potassium carbonate : Experimental measurement and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 447, 132-141.
20. Bonomo, M. (2018). Synthesis and characterization of NiO nanostructures : A review. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(8).
21. Botte, G. G. (2009). Electrolytic cells and methods for the production of ammonia and hydrogen (Ohio University, Athens, OH (US) Patent No US20090095636A1).
22. Botte, G. G., & Feickert, C. A. (2012). Electro Decomposition of Ammonia into Hydrogen for Fuel Cell Use.
23. Çelik, D., & Yıldız, M. (2017). Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23395-23401.
24. Cheng, H. (1999). Intensified Electrochemical Processes [PhD Thesis]. Newcastle University.
25. Coeuret, F., & Storck, A. (1993). *Eléments de génie électrochimique 2<sup>e</sup>Tir (2<sup>e</sup>)*. Lavoisier TEC & DOC.
26. Cagnet, P., Berlan, J., & Institut national polytechnique (Toulouse / 1969-....). (1994). Application du réacteur, à électrode poreuse percolée pulsée, en électrosynthèse organique sur mousse de nickel [Génie des Procédés]. Institut National Polytechnique (INP).
27. Coudun, C. (2006). Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel [Génie des Procédés]. Ecole des Mines de Paris.
28. Coutanceau, C., & Baranton, S. (2016). Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production : A short overview. *WIREs Energy and Environment*, 5(4), 388-400.

29. Da Silva Veras, T., Mozer, T. S., da Costa Rubim Messeder dos Santos, D., & da Silva César, A. (2017). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2018-2033.
30. Dagdougui, H., Sacile, R., Bersani, C., & Ouammi, A. (2018). Chapter 7 - Hydrogen Logistics : Safety and Risks Issues. In H. Dagdougui, R. Sacile, C. Bersani, & A. Ouammi (Éds.), *Hydrogen Infrastructure for Energy Applications* (p. 127-148). Academic Press.
31. Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., & Mahjani, M. (2008). Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4367-4376.
32. Daramola, D. A., Singh, D., & Botte, G. G. (2010). Dissociation Rates of Urea in the Presence of NiOOH Catalyst : A DFT Analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(43), 11513-11521.
33. Dincer, I. (2018). *Comprehensive Energy Systems* (1st éd.). Elsevier.
34. Dumont, H., Los, P., Brossard, L., Lasia, A., & Ménard, H. (1992). Lanthanum Phosphate-Bonded Composite Nickel-Rhodium Electrodes for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(8), 2143.
35. EAG Lab. (1999). *Techniques Analytiques*. EAG Laboratories.
36. El-Anadouli, B. E., & Ateya, B. G. (1992). Effects of gas bubbles on the current and potential profiles within porous flow-through electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(3), 277-284.
37. Ewan, B. C. R., & Allen, R. W. K. (2005). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8), 809-819.
38. Fuchigami, T., & Inagi, S. (2015). *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.
39. Ghanem, M. A., Al-Mayouf, A. M., Singh, J. P., & Arunachalam, P. (2017). Concurrent deposition and exfoliation of nickel hydroxide nanoflakes using liquid crystal template and their activity for urea electrooxidation in alkaline medium. *Electrocatalysis*, 8(1), 16-26.
40. Gilroy, D. (1998). Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part I : Batch Reactor, PFR and CSTR. 14(6), 431-441.
41. Green, R., Brown, R., & Pletcher, D. (2014). Understanding the Performance of a Microfluidic Electrolysis Cell for Routine Organic Electrosynthesis. *Journal of Flow Chemistry*, 5(1), 31-36.
42. Grisard, B. D. (2017). Étude de dispositifs de recirculation d'hydrogène à pompage électrochimique pour systèmes pile à combustible PEM [Energie]. École nationale supérieure des mines de Paris.
43. Guenot, Benoit. (2017). Etude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie [École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier].
44. Guenot, Benoît, Cretin, M., & Lamy, C. (2015). Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC) : Effect of

- methanol concentration and working temperature. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(9), 973-981.
45. Guo, F., Ye, K., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2015). Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 278, 562-568.
  46. Guo, F., Ye, K., Du, M., Huang, X., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2016). Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 210, 474-482.
  47. Guo, J., Zhao, Y., Jiang, N., Liu, A., Gao, L., Li, Y., Wang, H., & Ma, T. (2018). In-Situ Grown Ni(OH)<sub>2</sub> Nanosheets on Ni Foam for Hybrid Supercapacitors with High Electrochemical Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5), A882.
  48. Gupta, R. (2009). *Hydrogen Fuel : Production, Transport, and Storage*. CRC Press Taylor & Francis Group.
  49. Hahn, F., Beden, B., Croissant, M. J., & Lamy, C. (1986). In situ uv visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface. *Electrochimica Acta*, 31(3), 335-342.
  50. Hajra, S., & Chowdhury, D. (2014). Urine as an energy source. *International Journal of Students Research in Technology & Management*, 2, 4.
  51. Hefner III, R. A. (2002). The age of energy gases. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(1), 1-9.
  52. Hefner III, R. A. (2007). *The age of energy gases ; China's opportunity for global energy leadership (The GHK Company)*. The GHK Company.
  53. Hou, Z., & Yashima, T. (2003). Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>. *Catalysis Letters*, 89, 193-197.
  54. IEA. (2019). *The Future of hydrogen. Seizing today's opportunities*.
  55. Ji, R.-Y., Chan, D.-S., Jow, J.-J., & Wu, M.-S. (2013). Formation of open-ended nickel hydroxide nanotubes on three-dimensional nickel framework for enhanced urea electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 29, 21-24.
  56. Kadier, A., Simayi, Y., Kalil, M. S., Abdeshahian, P., & Hamid, A. A. (2014). A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renewable Energy*, 71, 466-472.
  57. Kalamaras, C. M., & Efstathiou, A. M. (2013). Hydrogen production technologies : Current state and future developments [Conference Paper]. *Conference Papers in Energy*; Hindawi.
  58. Kapdan, I. K., & Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 569-582.

59. Kim, Y. E., Choi, J. H., Nam, S. C., & Yoon, Y. I. (2012). CO<sub>2</sub> absorption capacity using aqueous potassium carbonate with 2-methylpiperazine and piperazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 105-110.
60. King, R. L., & Botte, G. G. (2011). Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9579-9584.
61. Lamy, C., Jaubert, T., Baranton, S., & Coutanceau, C. (2014). Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC) : Effect of the nature and structure of the catalytic anode. *Journal of Power Sources*, 245, 927-936.
62. Laurencelle, F. (2001). Étude d'un système d'énergies renouvelables à base d'hydrogène [Université du Québec].
63. Lee, K. J., McCarthy, B. D., & Dempsey, J. L. (2019). On decomposition, degradation, and voltammetric deviation : The electrochemist's field guide to identifying precatalyst transformation. *Chemical Society Reviews*, 48(11), 2927-2945.
64. Li, J., Wu, Q., & Wu, J. (2015). Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. In M. Aliofkhaezrai (Éd.), *Handbook of Nanoparticles* (p. 1-28). Springer International Publishing.
65. Liang, Y., Liu, Q., Asiri, A. M., & Sun, X. (2015). Enhanced electrooxidation of urea using NiMoO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O nanosheet arrays on Ni foam as anode. *Electrochimica Acta*, 153, 456-460.
66. LinkiLab. (2019, juin 3). Fiches Techniques. LinkiLab.
67. Lohrasbi, E., & Asgari, M. (2015). Electrooxidation of urea on the nickel oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes modified screen printed electrode. *Advances in Analytical Chemistry*, 5(3A), 9-18.
68. Lu, F. (2017). Electrochemically Induced Urea to Ammonia on Ni Based Catalyst [Chemical Engineering, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University].
69. Ma, S., & Skou, E. (2007). CO<sub>2</sub> permeability in Nafion® EW1100 at elevated temperature. *Solid State Ionics*, 178(7), 615-619.
70. Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (1994). The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption. *Electrochimica Acta*, 39(10), 1385-1391.
71. Mahalik, K., Sahu, J. N., Patwardhan, A. V., & Meikap, B. C. (2010). Kinetic studies on hydrolysis of urea in a semi-batch reactor at atmospheric pressure for safe use of ammonia in a power plant for flue gas conditioning. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 629-637.
72. Mahmoud, M. H., Abdel-Salam, O. E., Abdel-Monem, N. M., Nassar, A. F., & El-Halwany, M. A. (2013). Removal of urea from industrial wastewater using electrochemical decomposition. *Life Science Journal*, 10(3), 2048-2055.

73. Majdi, S., Jabbari, A., & Heli, H. (2007). A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(5), 601-607.
74. Meessen, J. H. (2010). Urea. American Cancer Society.
75. Menia, S., Nouicer, I., Bakouri, Y., M'raoui, A., Tebibel, H., & Khellaf, A. (2019). Production d'hydrogène par procédés biologiques. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 74, 34.
76. Miller, A. T., Hassler, B. L., & Botte, G. G. (2012). Rhodium electrodeposition on nickel electrodes used for urea electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(11), 925-934.
77. Mirzaei, P., Bastide, S., Dassy, A., Bensimon, R., Bourgon, J., Aghajani, A., Zlotea, C., Muller-Bouvet, D., & Cachet-Vivier, C. (2019). Electrochemical oxidation of urea on nickel-rhodium nanoparticles/carbon composites. *Electrochimica Acta*, 297, 715-724.
78. Moulki, H. (2013). Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces. 147.
79. Murcio-Hernández, S., Rueda-Solorio, A. V., Banda-Alemán, J. A., González-Nava, C., Rodríguez, F. J., Bustos, E., Espejel-Ayala, F., Rodríguez, A., Sepúlveda, S., & Manríquez, J. (2020). Electrocatalytic urea mineralization in aqueous alkaline medium using NiIIcyclam-modified nanoparticulate TiO<sub>2</sub> anodes and its relationship with the simultaneous electrogeneration of H<sub>2</sub> on Pt counterelectrodes. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1641-1660.
80. Nieva, M. A., Villaverde, M. M., Monzón, A., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2014). Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 235, 158-166.
81. Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611.
82. Opu, S. (2015). Effect of operating parameters on performance of alkaline water electrolysis. *Environmental Engineering*, 8.
83. Pandev, M., Lucchese, P., Mansilla, C., alain.le-duigou@cea.fr, A., Abrashev, B., & Vladikova, D. (2017). Hydrogen Economy : The future for a sustainable and green society. *Bulgarian Chemical Communications*.
84. Pérez, J. F., Llanos, J., Sáez, C., López, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2017). A microfluidic flow-through electrochemical reactor for wastewater treatment: A proof-of-concept. *Electrochemistry Communications*, 82, 85-88.
85. Pickering, M. (1987). The entropy of dissolution of urea. *Journal of Chemical Education*, 64(8), 723.
86. Pironin, B. (2004). L'eau et le CO<sub>2</sub>. <http://bernard.pironin.pagesperso-orange.fr/aquatech/eau-co2.htm>



87. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids* (5e éd.). McGraw-Hill.
88. Qian, S., Rao, Z., Liu, Y., Yan, J., Fan, B., Gui, Y., & Guo, F. (2020). Nickel-Rhodium bimetallic dispersions supported on nickel foam as the efficient catalyst for urea electrooxidation in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 330, 135211.
89. Rashid, M., Mesfer, M. K. A., Naseem, H., & Danish, M. (2015). Hydrogen production by water electrolysis : A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. 4(3), 14.
90. Recemat BV. (2015). Datasheet of Nickel foam : Specifications. Recemat BV.
91. Roeb, M., Agrafiotis, C., & Sattler, C. (2015). Hydrogen production via thermochemical water splitting. In V. Subramani, A. Basile, & T. N. Veziroğlu (Éds.), *Compendium of Hydrogen Energy* (p. 319-347). Woodhead Publishing.
92. Sahu, J. N., Hussain, S., & Meikap, B. C. (2011). Studies on the hydrolysis of urea for production of ammonia and modeling for flow characterization in presence of stirring in a batch reactor using computational fluid dynamics. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(6), 1380-1385.
93. Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C., & Figueiredo, J. L. (2013). Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Química Nova*, 36(8), 1176-1193.
94. Sayed, E. T., Eisa, T., Mohamed, H. O., Abdelkareem, M. A., Allagui, A., Alawadhi, H., & Chae, K.-J. (2019). Direct urea fuel cells : Challenges and opportunities. *Journal of Power Sources*, 417, 159-175.
95. Schäfer, H.-J. (1987). Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode (*Organisch-Chemisches Institut der Universität*, Vol. 142). *Topics in Current Chemistry*.
96. Schalenbach, M., Hoefner, T., Paciok, P., Carmo, M., Lueke, W., & Stolten, D. (2015). Gas Permeation through Nafion. Part 1 : Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(45), 25145-25155.
97. Schranck, A., Marks, R., Yates, E., & Doudrick, K. (2018). Effect of Urine compounds on the Electrochemical Oxidation of Urea Using a Nickel Cobaltite Catalyst : An Electroanalytical and Spectroscopic Investigation. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8638-8648.
98. Sharma, R., Rajput, Y. S., Kaur, S., & Tomar, S. K. (2008). A method for estimation of urea using ammonia electrode and its applicability to milk samples. *Journal of Dairy Research*, 75(4), 466-470.
99. Shayan, E., Zare, V., & Mirzaee, I. (2018). Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents. *Energy Conversion and Management*, 159, 30-41.
100. Shen, L., Che, Q., Li, H., & Zhang, X. (2014). Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays Grown on Carbon Textiles as Binder-Free Flexible Electrodes for Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, 24(18), 2630-2637.

101. Simka, W., Piotrowski, J., & Nawrat, G. (2007). Influence of anode material on electrochemical decomposition of urea. *Electrochimica Acta*, 52(18), 5696-5703.
102. Simka, W., Piotrowski, J., Robak, A., & Nawrat, G. (2009). Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(7), 1137-1143.
103. Singh, D. (2009). Analysis of urea electrolysis for generation of hydrogen. Ohio University.
104. Take, T., Tsurutani, K., & Umeda, M. (2007). Hydrogen production by methanol–water solution electrolysis. *Journal of Power Sources*, 164(1), 9-16.
105. ThermoScientific. (2009). Standard Ammonia Ion Selective Electrode—User Guide. 47.
106. Trémillon, B. (1993). *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques (2e éd.)*. Masson Paris.
107. Tristán, A., Contino, F., Coppitters, D., Polaert, I., Estel, L., Abdelouahed, L., Aklil, D., Ortisi, V., Groß, B., McCormack, P., McKee, P., McLaughlin, K., Bell, J., Welsh, M., Azzolina-Jury, F., & Monaghan, R. (2018). *Renewable Smart Hydrogen for a Sustainable Future*. 18.
108. Tseng, Y.-C. (2011). Design, construction, and study of performance improvement in a vanadium redox flow battery [Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University, The Graduate School College of Engineering].
109. Uke, S. J., Chaudhari, G. N., Bodade, Anjali. B., & Mardikar, S. P. (2020). Morphology dependant electrochemical performance of hydrothermally synthesized NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomorphs. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 289-298.
110. Urbańczyk, E., Jaroń, A., & Simka, W. (2017). Electrocatalytic oxidation of urea on a sintered Ni–Pt electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(1), 133-138.
111. Vedharathinam, V., & Botte, G. G. (2012). Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 81, 292-300.
112. Vedharathinam, V., & Botte, G. G. (2013). Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)<sub>2</sub> catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 108, 660-665.
113. Vedharathinam, V., & Botte, G. G. (2014). Experimental Investigation of Potential Oscillations during the Electrocatalytic Oxidation of Urea on Ni Catalyst in Alkaline Medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38), 21806-21812.
114. Vidotti, M., Silva, M. R., Salvador, R. P., Torresi, S. I. C. de, & Dall'Antonia, L. H. (2008). Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 53(11), 4030-4034.
115. Walsh, F. C., Trinidad, P., & Gilroy, D. (2005). Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions—Part II: Batch Recycle, Cascade and Recycle Loop Reactors.
116. Wang, D., & Botte, G. G. (2014). In situ X-ray diffraction study of urea electrolysis on nickel catalysts. *ECS Electrochemistry Letters*, 3(9), H29.

117. Wang, D., Vijapur, S. H., Wang, Y., & Botte, G. G. (2017). NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets grown on current collectors as binder-free electrodes for hydrogen production via urea electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 3987-3993.
118. Wang, D., Yan, W., & Botte, G. G. (2011). Exfoliated nickel hydroxide nanosheets for urea electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 13(10), 1135-1138.
119. Wang, D., Yan, W., Vijapur, S. H., & Botte, G. G. (2012). Enhanced electrocatalytic oxidation of urea based on nickel hydroxide nanoribbons. *Journal of Power Sources*, 217, 498-502.
120. Wang, D., Yan, W., Vijapur, S. H., & Botte, G. G. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide–nickel nanocomposites for urea electrolysis. *Electrochimica Acta*, 89, 732-736.
121. Wang, F., Zhu, J., & Liu, H. (2018). Urea controlled hydrothermal synthesis of ammonium aluminum carbonate hydroxide rods. *AIP Advances*, 8(3), 035103.
122. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (Second Edition). John Wiley & Sons.
123. Wang, L., Du, T., Cheng, J., Xie, X., Yang, B., & Li, M. (2015). Enhanced activity of urea electrooxidation on nickel catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 280, 550-554.
124. Wang, L., Li, M., Huang, Z., Li, Y., Qi, S., Yi, C., & Yang, B. (2014). Ni–WC/C nanocluster catalysts for urea electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 264, 282-289.
125. Wang, X., Wang, J., Sun, X., Wei, S., Cui, L., Yang, W., & Liu, J. (2018). Hierarchical coral-like NiMoS nanohybrids as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall urea electrolysis. *Nano Research*, 11(2), 988-996.
126. Woo, A. L.-W. (1968). Conductance Studies of Concentrated Solutions of Sodium Hydroxide and Potassium Hydroxide Electrolytes. 73.
127. Wu, M.-S., & Hsieh, H.-H. (2008). Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(8), 3427-3435.
128. Wu, M.-S., Jao, C.-Y., Chuang, F.-Y., & Chen, F.-Y. (2017). Carbon-encapsulated nickel-iron nanoparticles supported on nickel foam as a catalyst electrode for urea electrolysis. *Electrochimica Acta*, 227, 210-216.
129. Wu, M.-S., Ji, R.-Y., & Zheng, Y.-R. (2014). Nickel hydroxide electrode with a monolayer of nanocup arrays as an effective electrocatalyst for enhanced electrolysis of urea. *Electrochimica Acta*, 144, 194-199.
130. Wu, M.-S., Lin, G.-W., & Yang, R.-S. (2014). Hydrothermal growth of vertically-aligned ordered mesoporous nickel oxide nanosheets on three-dimensional nickel framework for electrocatalytic oxidation of urea in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 272, 711-718.
131. Yan, W., Wang, D., & Botte, G. G. (2012a). Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 61, 25-30.

132. Yan, W., Wang, D., & Botte, G. G. (2012b). Electrochemical decomposition of urea with Ni-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 221-226.
133. Yan, W., Wang, D., & Botte, G. G. (2015). Template-assisted synthesis of Ni–Co bimetallic nanowires for urea electrocatalytic oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(11), 1217-1222.
134. Yan, W., Wang, D., Diaz, L. A., & Botte, G. G. (2014). Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 134, 266-271.
135. Yang, X., Xu, W., Zhang, H., & Wu, Z. (2017). Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays grown on carbon fiber cloth as efficient electrocatalysts for urea oxidation. *Energy Procedia*, 142, 1414-1420.
136. Yasin, N. H. M., Mumtaz, T., Hassan, M. A., & Abd Rahman, N. (2013). Food waste and food processing waste for biohydrogen production : A review. *Journal of Environmental Management*, 130, 375-385.
137. Ye, K., Zhang, D., Guo, F., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2015). Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 283, 408-415.
138. Yi, Q., Huang, W., Yu, W., Li, L., & Liu, X. (2008). Hydrothermal synthesis of titanium-supported nickel nanoflakes for electrochemical oxidation of glucose. *Electroanalysis*, 20(18), 2016-2022.
139. Yürüm, Y. (1995). Hydrogen production methods. In Yuda Yürüm (Éd.), *Hydrogen Energy System : Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects* (p. 15-30). Springer Netherlands.
140. Zhan, S., Zhou, Z., Liu, M., Jiao, Y., & Wang, H. (2019). 3D NiO nanowalls grown on Ni foam for highly efficient electro-oxidation of urea. *Catalysis Today*, 327, 398-404.

## Annexes

### Annexes A1. Tableaux thermodynamiques et des catalyseurs de l'électrolyse de l'urée

Tableau A1-1. Données thermodynamiques standards de l'urée cristalline, en dissolution et en phase aqueuse.

Paramètres	Unités	Urée <sub>(s)</sub>	Urée <sub>(diss)</sub> <sup>a</sup>	Urée <sub>(aq)</sub>
$\Delta H^0_f$	kJ mol <sup>-1</sup>	-333,41	13,80	-319,61
$\Delta G^0_f$	kJ mol <sup>-1</sup>	-364,60	-6,86	-371,46
$\Delta S^0$	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	104,60	69,45	174,00

<sup>a</sup> Les valeurs « Urée<sub>(diss)</sub> » proviennent des tables chimiques de Keller, R. Basic Tables in Chemistry; McGraw-Hill; New York, 1967 (rapporté par Pickering (Pickering, 1987)).

Tableau A1-2. Données thermodynamiques standards pour les réactifs et les produits de l'électrolyse de l'urée (Poling et al., 2001).

Paramètres	Composants	H <sup>0</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	G <sup>0</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Réactifs	<sup>a</sup> CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-319,61	-371,46
	H <sub>2</sub> O	-286,01	-237,34
Produits	CO <sub>2</sub>	-393,51	-394,38
	H <sub>2</sub>	1,00*10 <sup>-3</sup>	-3,11*10 <sup>-2</sup>
	N <sub>2</sub>	-7,96*10 <sup>-3</sup>	-3,45*10 <sup>-2</sup>
Total	-	$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) = 212,11	$\Delta G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) = 214,27

<sup>a</sup> Les valeurs thermodynamiques de l'urée ont été calculées selon (Boggs et al., 2009a).

**Annexes A1. Systèmes catalytiques à base de Ni.**

Tableau A1-3. Principales propriétés des systèmes catalytiques à base de Ni pour l'électrolyse de l'urée proposés dans la littérature

Matériel de l'anode/support	Composition de l'électrolyte	Densité de courant d'oxydation (mA.cm <sup>-2</sup> )	Potentiel d'oxydation (V vs. ECS)	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area de surface électroactive (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Références
<b>ÉLECTRODES MONOMETALLIQUES AVEC DIFFÉRENTS SUPPORT MÉTALLIQUES</b>						
Ni/feuille Ti	5 M KOH + 0,33M urée	85	0,407	-	-	(Boggs et al., 2009a)
Ni/tige Ti	5 M KOH + 0,33M urée	90	0,317	-	-	(Vedharathinam & Botte, 2012)
	1 M KOH + 0,33 M urée	37	0,507	-	-	(King & Botte, 2011)
Ni/éponge C	5 M NaOH + 0,1 M urée	130	0,458	-	-	(Ye et al., 2015)
Ni/graphène	1 M KOH + 2 M urée	145	0,778	-	-	(N. A. M. Barakat et al., 2016)
Fritté de Ni-Pt	1 M KOH + 0,33 M urée	16,5	0,500	-	-	(Urbańczyk et al., 2017)
<b>ÉLECTRODES BIMÉTALLIQUES</b>						
Pt-Ni / feuille Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	38	0,557	-	-	(King & Botte, 2011)
Pt-Ir-Ni / feuille Ni		52	0,557	-	-	
Ru-Ni / feuille Ni		72	0,557	-	-	
Rh-Ni / feuille Ni		82	0,557	-	-	
	5 M KOH + 0,33 M urée	100	0,417	-	-	(Miller et al., 2012)
Ni-Zn / feuille Ti	5 M KOH + 0,33 M urée	67	0,444	-	6,8	(Yan et al., 2012b)
Ni-Zn-Co / feuille Ti		24	0,424	-	-	
Ni <sub>x</sub> -Co <sub>y</sub> - / feuille Ti	5 M KOH + 0,33 M urée	(70:30) 95	0,457	-	-	(Yan et al., 2012a)
		(57:43) 47		-	-	

Matériel de l'anode/support	Composition de l'électrolyte	Densité de courant d'oxydation (mA.cm <sup>-2</sup> )	Potentiel d'oxydation (V vs. ECS)	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area de surface électroactive (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Références
		(27:73) 34		-	-	
		(11 :89) 9		-	-	
<b>NANOSTRUCTURES Ni(OH)<sub>2</sub></b>						
Particules Ni(OH) <sub>2</sub> /plaque Au	1 M KOH + 0,33 M urée	200	0,524	-	-	(Vedharathinam & Botte, 2013)
Nanorubans Ni(OH) <sub>2</sub> /GCE	5 M KOH + 0,33 M urée	7 (mg <sup>-1</sup> )	0,479	54,9	211,4	(D. Wang et al., 2012)
Nanofeuilles NiO/ mousse de Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	108,9	0,520	57	-	(Wu, Lin, et al., 2014)
Nanofeuilles Ni(OH) <sub>2</sub> /GCE	5 M KOH + 0,33 M urée	154 (mg <sup>-1</sup> )	0,479	-	-	(D. Wang et al., 2011)
Nanocomposites ERGO-Ni/GCE	1 M KOH + 0,33 M urée	20	0,524	-	-	(D. Wang et al., 2013)
Nanotubes Ni(OH) <sub>2</sub> /mousse de Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	124,7	0,500	-		(Ji et al., 2013)
Nanofilaments Ni/ feuille Ti	1 M KOH + 0,33 M urée	100	0,507	-	7,9	(Yan et al., 2014)
Nanofilaments NiO/ feuille Ni	5 M KOH + 0,33 M urée	160	0,557	-	(0,003)	(F. Guo et al., 2015)
Nanocoupes Ni(OH) <sub>2</sub> /feuille inox	1 M KOH + 0,33 M urée	23,7	0,580	-	-	(Wu, Ji, et al., 2014)
Nanosphères Ni(OH) <sub>2</sub> /feuille inox		17,4	0,580	-	-	
Nanoparticules Ni(OH) <sub>2</sub> / MWCNT	1 M KOH + 0,33 M urée	18,66	0,457	-	8,3	(Bian et al., 2017)
<b>NANOSTRUCTURES BIMÉTALLIQUES</b>						
Nanoclusters Ni-WC/C	1 M KOH + 0,33 M urée	8,3	0,444	-	50,7	(L. Wang et al., 2014)
Nanotubes Ni-WC/MWCNT	1 M KOH + 0,33 M urée	46,6	0,494	-	113,9	(L. Wang et al., 2015)

Matériel de l'anode/support	Composition de l'électrolyte	Densité de courant d'oxydation (mA.cm <sup>-2</sup> )	Potentiel d'oxydation (V vs. ECS)	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area de surface électroactive (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Références
Nanotubes NiO-WC/MWCNT	0,1 M NaOH + 0,1 M urée	0,8 (cm <sup>-2</sup> )	0,678	-	-	(Lohrasbi & Asgari, 2015)
Nanofeuilles NiMoO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O/mousse de Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	850 (mg <sup>-1</sup> )	0,500	102	(4,7*10 <sup>-5</sup> )	(Liang et al., 2015)
Nanotiges NiMoS / maille Ti	1 M KOH + 0,5 M urée	9	0,500	-	-	(X. Wang et al., 2018)
Nanofibres Ni-Mn / C	1 M KOH + 0,5 M urée	19,6	0,657	-	-	(N. Barakat et al., 2016)
Nanoparticules NiFe/ Mousse de Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	90	0,580	80	16,5	(Wu et al., 2017)
<b>NANOSTRUCTURES NiCo – NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>						
Nanostructures NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ITO	0,1 M KOH + x M urée	0,5	0,438	-	-	(Vidotti et al., 2008)
Nanofilaments NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AAO	1 M KOH + 0,33 M urée	55	0,507	-	-	(Yan et al., 2015)
Nanofeuilles NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / maille inox	5 M KOH + 0,33 M urée	105	0,457	-	-	(D. Wang et al., 2017)
Nanofeuilles NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Carbone	1 M KOH + 0,33 M urée	156,4	0,547	-	-	(Yang et al., 2017)
Nanofleurs Ni-Co/ feuille carbone	1 M KOH + 0,33 M urée	12,2	0,537	-	-	(Schranck et al., 2018)
Nanofleurs Ni-Co/ feuille inox		10,2	0,517	-	-	
<b>NANOSTRUCTURES Ni<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub></b>						
Nanoparticules Ni <sub>100-x</sub> Rh <sub>x</sub> /C	1 M KOH + 0,1 M urée	(91:9) 183,3	0,380	-	-	(Mirzaei et al., 2019)
		(79:21) 162,9	0,370	-	-	
		(49:51) 91,7	0,420	-	-	
		(25:75) 42,8	0,410	-	-	
Grains Ni-Rh / mousse de Ni	1 M KOH + 0,33 M urée	(Ni <sub>10</sub> ) 80,1	0,488	-	(0,05)	(Qian et al., 2020)
		(Ni <sub>20</sub> ) 111,5		-	(0,11)	



Matériel de l'anode/support	Composition de l'électrolyte	Densité de courant d'oxydation (mA.cm <sup>-2</sup> )	Potentiel d'oxydation (V vs. ECS)	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area de surface électroactive (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Références
		(Ni <sub>30</sub> ) 115,0		-	(0,14)	
		(Ni <sub>40</sub> ) 115,2		-	(0,15)	
		(Ni <sub>50</sub> ) 131,9		-	(0,15)	
		(Ni <sub>60</sub> ) 98,7		-	(0,18)	

() exprimés en m<sup>2</sup> dans la littérature.

Les données électrochimiques ont été extraits des voltammogrammes cycliques en milieux alcalins. Toutes les valeurs de potentiel mesurées par rapport à l'électrode en mercure/oxyde mercurique (Hg/HgO) ou à l'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl), ont été converties par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) en KCl, selon l'équation suivante :

$$E_{\text{ECS}} (\text{V vs. ECS}) = E_{\text{Ag/AgCl}} (\text{V}) - 0,045 \text{ V vs. ECS}$$

$$E_{\text{ECS}} (\text{V vs. ECS}) = E_{\text{Hg/HgO}} (\text{V}) - 0,0143 \text{ V vs. ECS}$$

## Annexes A2. Analyse ATG de l'électrode à base de nickel NiO-1

L'étude de la température de calcination a été aussi réalisé sur le précipité récupéré après le traitement hydrothermal de l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Le précipité a été recueilli par filtration et lavage plusieurs fois avec de l'acétone et de l'eau DI, pour éliminer les impuretés n'ayant pas réagi (Figure A2-1a). Le précipité a été séché à 50 °C pendant 15 heures et finalement soumis à l'analyse par ATG (Figure A2-1b).

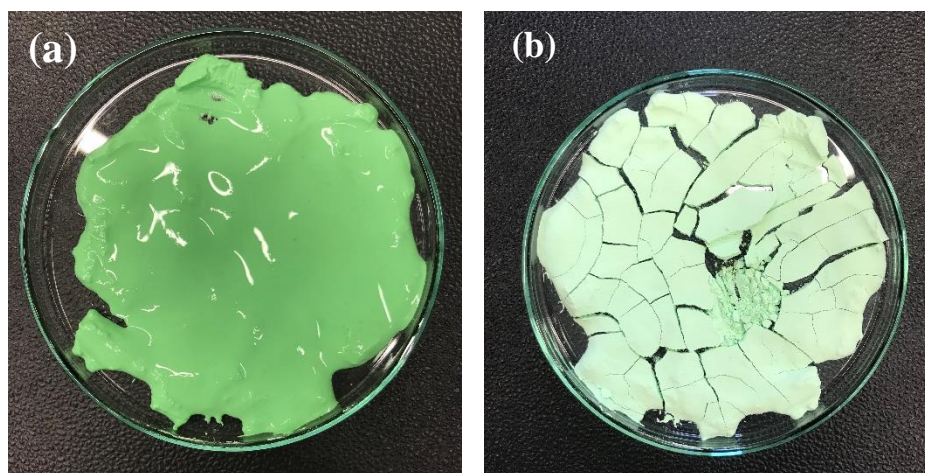


Figure A2-1. Précipité d'oxyde de nickel recollecté (a) après le traitement hydrothermal et (b) après séchage à 50 °C, pour les nanoparticules NiO-1.

Tableau A2-1. Conditions d'analyse pour l'ATG.

Conditions	Unités	Valeur
Gaz de chauffage	-	Air/N <sub>2</sub>
Vitesse de chauffage	°C.min <sup>-1</sup>	10
T <sub>initiale</sub>	°C	30
T <sub>finale</sub>	°C	600
Q <sub>air</sub> / Q <sub>N2</sub>	mL.min <sup>-1</sup>	2

La Figure A2-2 montre la courbe ATG du précipité de l'échantillon NiO, dans l'air. Une perte de poids totale d'environ 62 % à une température de chauffage de 600 °C est observée. La perte de poids apparente entre 25 °C et 250 °C, correspondant à la perte de l'eau de la surface, d'environ 13%. Une perte de poids relativement importante (18%) est remarquée dans la plage de température de 250 °C jusqu'à 350 °C, due à la décomposition des anions intercalés ( $\text{NO}_3^-$ ) et la déshydroxylation des nanoparticules (Wu & Hsieh, 2008).

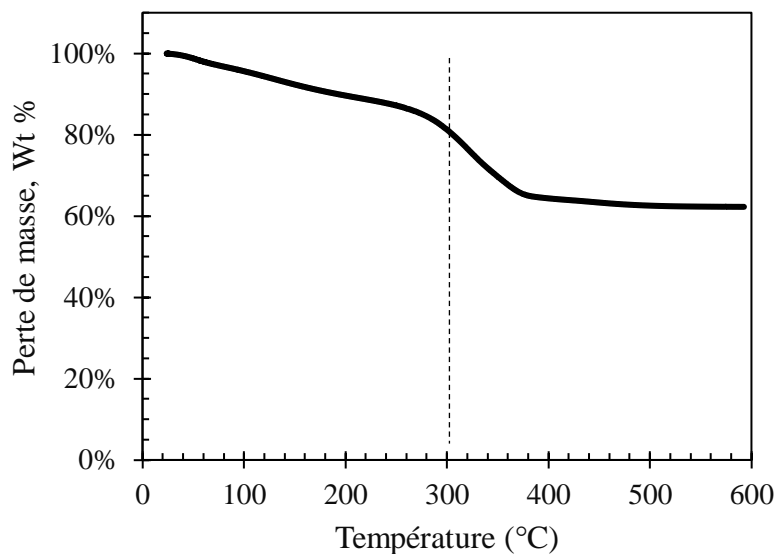


Figure A2-2. Courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre à base d'hydroxyde de nickel à NiO-1, dans l' $N_2$ .

La Figure A2-3 montre la courbe ATG du précipité de l'échantillon NiO, dans l'azote. La perte de poids apparente entre 31 °C et 250 °C, correspond à la perte de l'eau de la surface, d'environ 0,02%. Une perte de poids d'environ 1,01% est remarquée dans la plage de température allant de 250 °C jusqu'à 350 °C. en fin, une perte de poids totale d'environ 1,57% à une température de chauffage de 500 °C est observée.

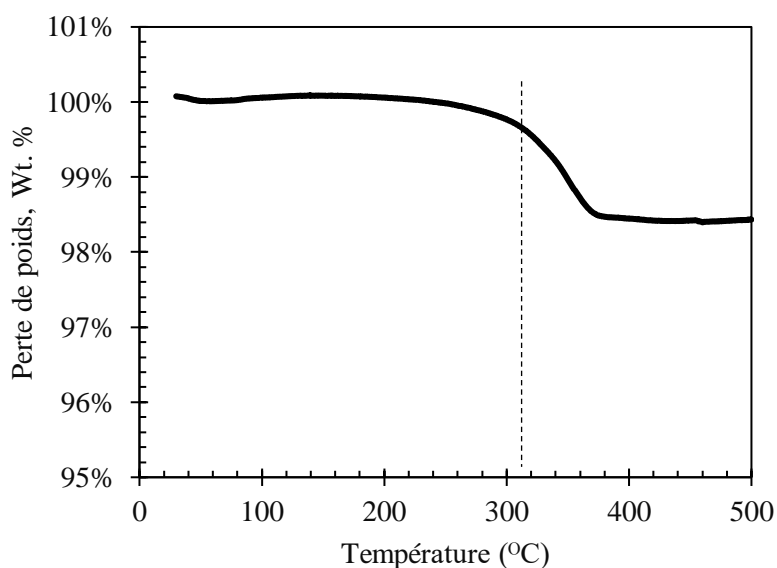


Figure A2-3. Courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre à base d'hydroxyde de nickel à NiO-1, dans l' $N_2$ .

### Annexes A3. Spectres DRX des nanoparticules mono et bimétalliques

#### ■ Conditions de l'analyse:

Siemens/Bruker D5000 XRD (X-ray Diffractometer)

Source de radiation : Co Ka ( $k = 1,78897 \text{ \AA}$ ).

Opération de la source : 40 kV et 40 mA.

Région d'analyse :  $40^\circ$  jusqu'à  $120^\circ$

Support d'analyse : mousse de nickel de  $10 \text{ cm}^2$ .

Vitesse :  $0,04 \text{ }^\circ.\text{s}^{-1}$

La Figure A3-1 montre les spectres DRX pour la mousse de nickel non-modifiée. Le spectre montre les pics caractéristiques de la phase cubique cristallin du Ni métallique. L'apparition de pics à  $52,2^\circ$ ,  $61,0^\circ$ ,  $91,8^\circ$  et  $114,7^\circ$ , sont associés au Ni (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1), respectivement (Ni métallique (PDF No. 00-004-0850)).

La Figure A3-2 montre les diagrammes DRX des nanoparticules Ni(OH)<sub>2</sub> et NiO après calcination (à deux températures différentes). Les pics obtenus pour le précurseur d'hydroxyde semblent être sensiblement décalées. Les angles  $2\theta$  des DRX des nanoparticules NiO-1 après le traitement hydrothermique sont décalées vers la droite. A  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , les spectres du Ni métallique sont les mêmes qu'à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une intensité plus importante pour certains pics.

La Figure A3-3 montre les spectres DRX pour les électrodes modifiées à base de nickel et de rhodium, NiO-Rh. Tous montrent quatre pics marqués entre  $2\theta = 52-115$  correspondant aux faces cristallines (111), (200), (220) et (311) de Ni métallique (PDF No. 00-004-0850). Aucun déplacement de pic n'est observé, ce qui suggère l'état non allié des métaux Ni et Rh. De plus, il n'y a pas de pic de diffraction Rh évident, ce qui peut être expliqué par l'état amorphe du Rh.

Les schémas de diffraction des rayons X de l'électrode à base de nickel-cobalt NCO déposée sur la mousse de Ni sont montrés dans la Figure A3-4. Parmi les pics correspondent au Ni métallique, il y en a d'autres. Les pics correspondant aux nanocomposites de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se trouvent à  $2\theta = 42,9^\circ$ ,  $52,3^\circ$  et  $77,1^\circ$  qui représentent les plans aux (311), (400) et (440) conformément à la structure cristalline spinelle NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF No. 01-073-1702).

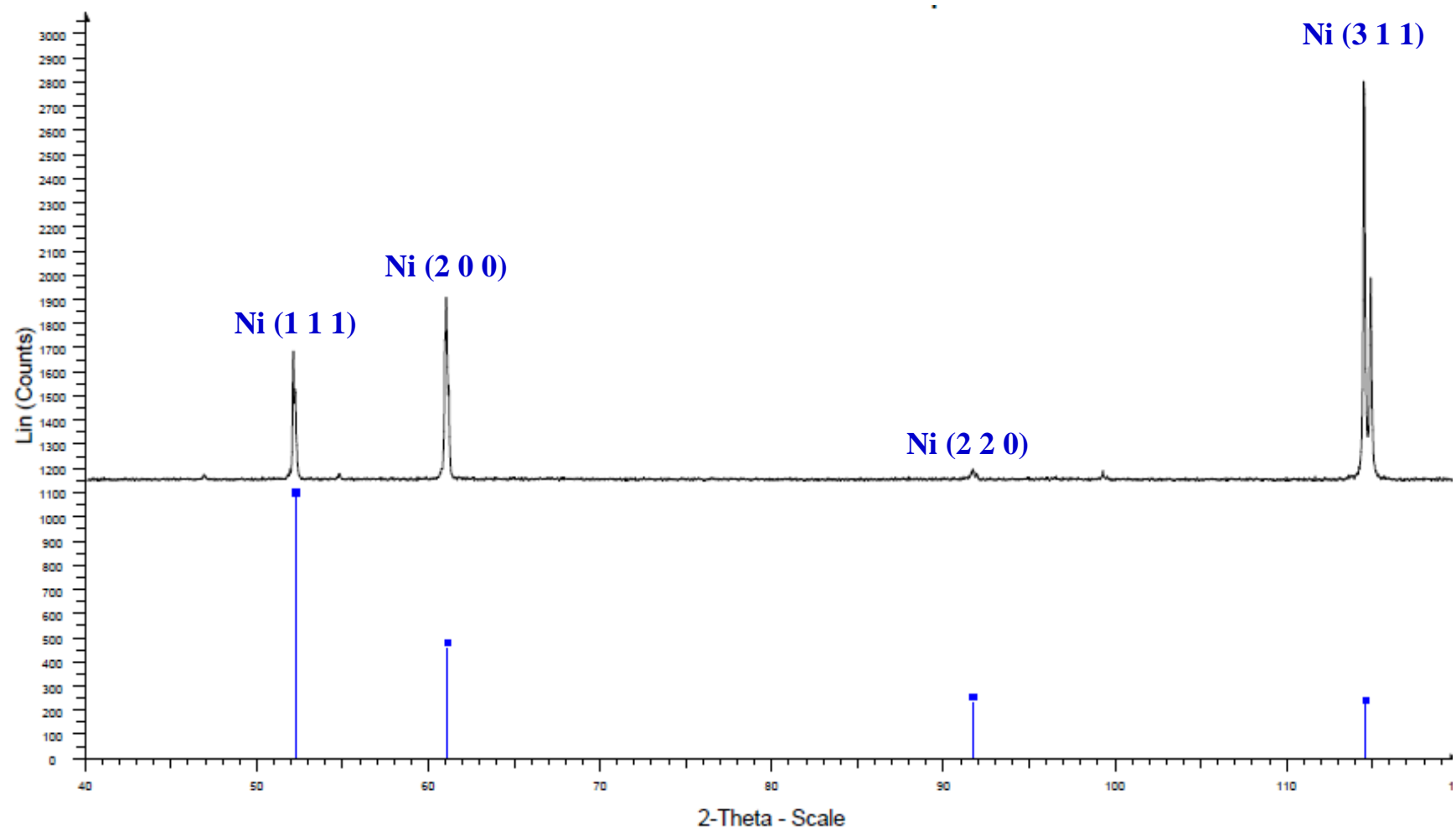


Figure A3-1. Spectres DRX de la mousse de nickel non-modifiée.

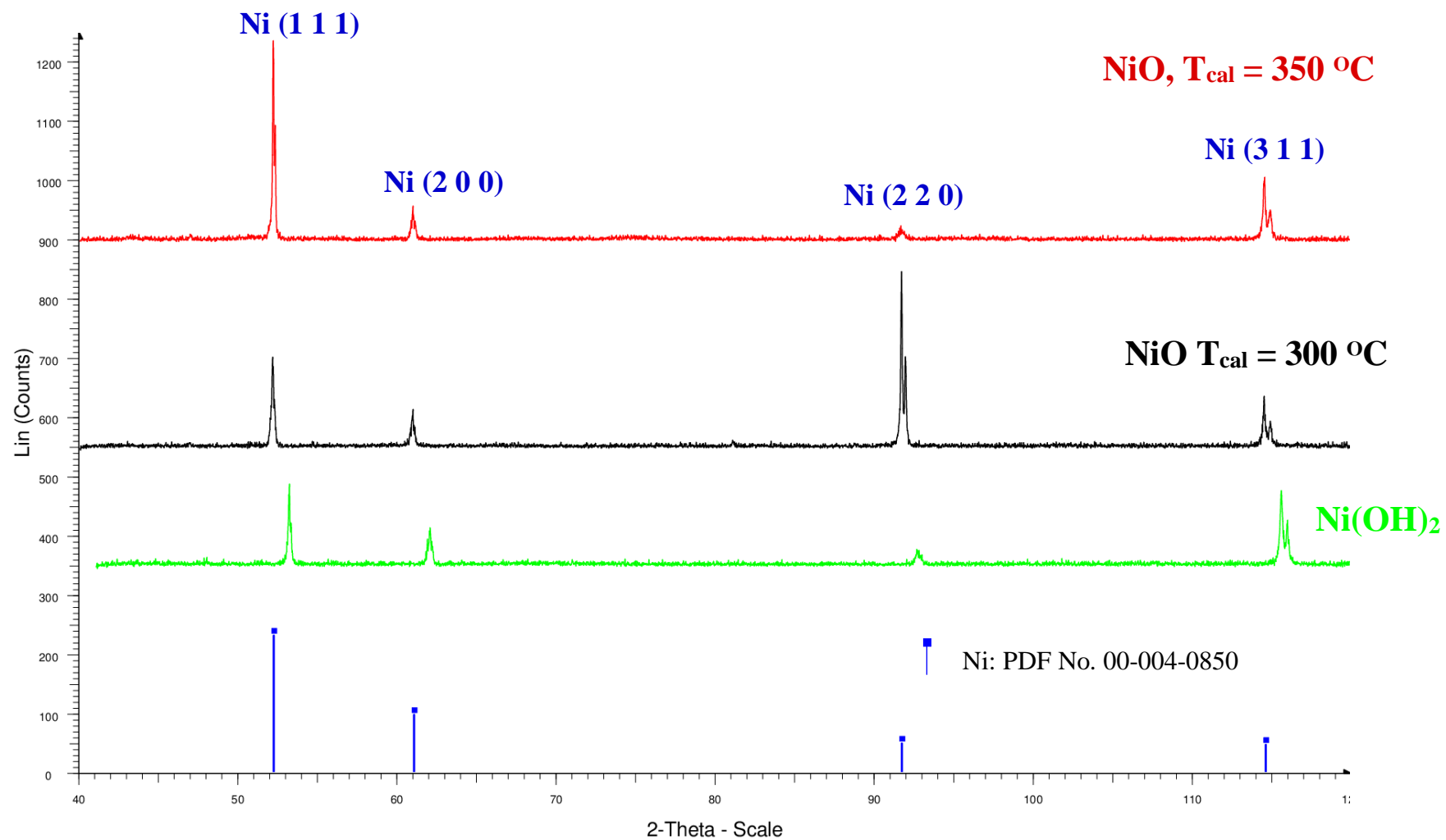


Figure A3-2. Spectres DRX des électrodes modifiées à base de nickel à 2 températures de calcination différentes.

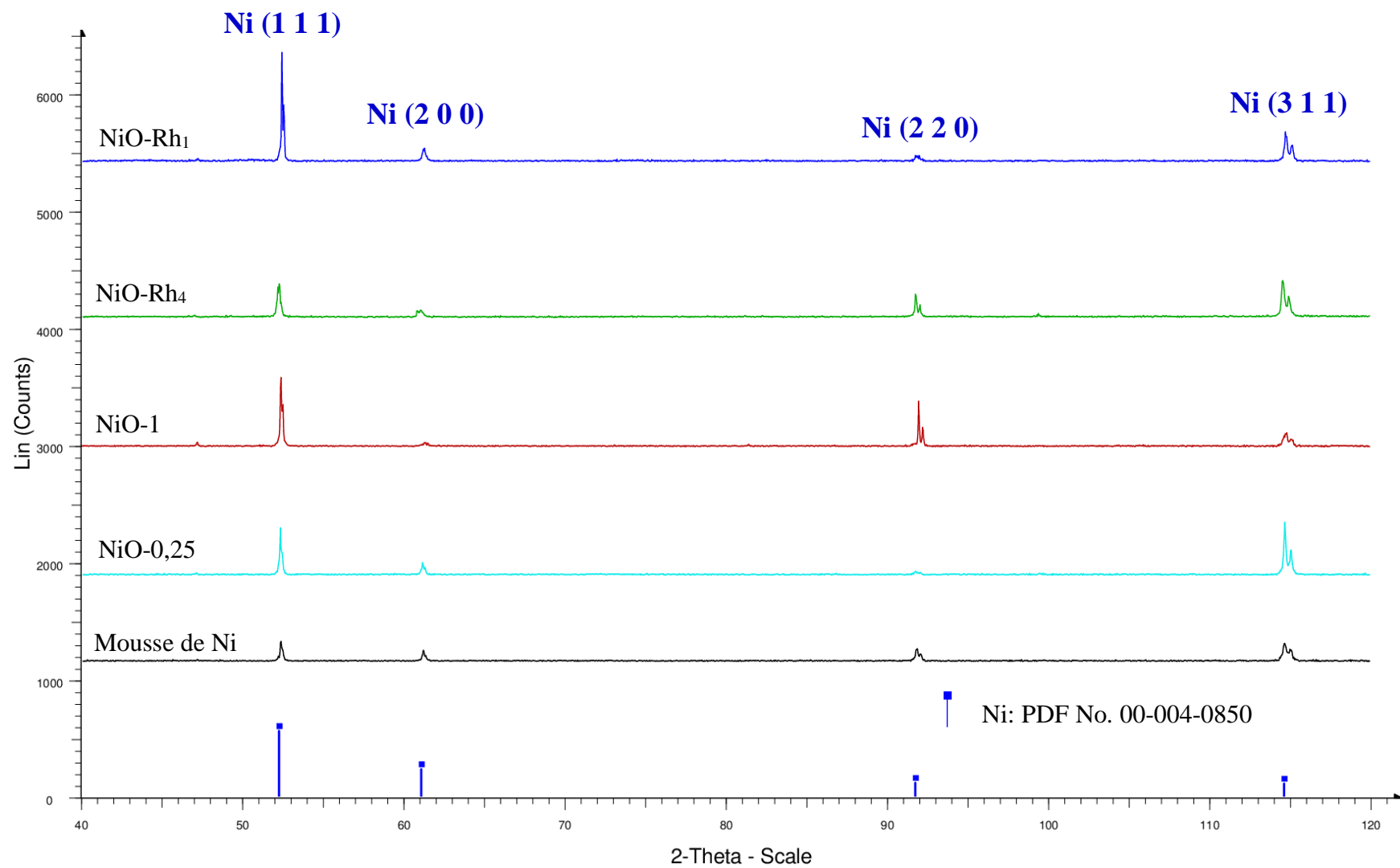


Figure A3-3. Spectres DRX de la mousse de nickel et les dépôts NiO et NiO-Rh sur la mousse de nickel.

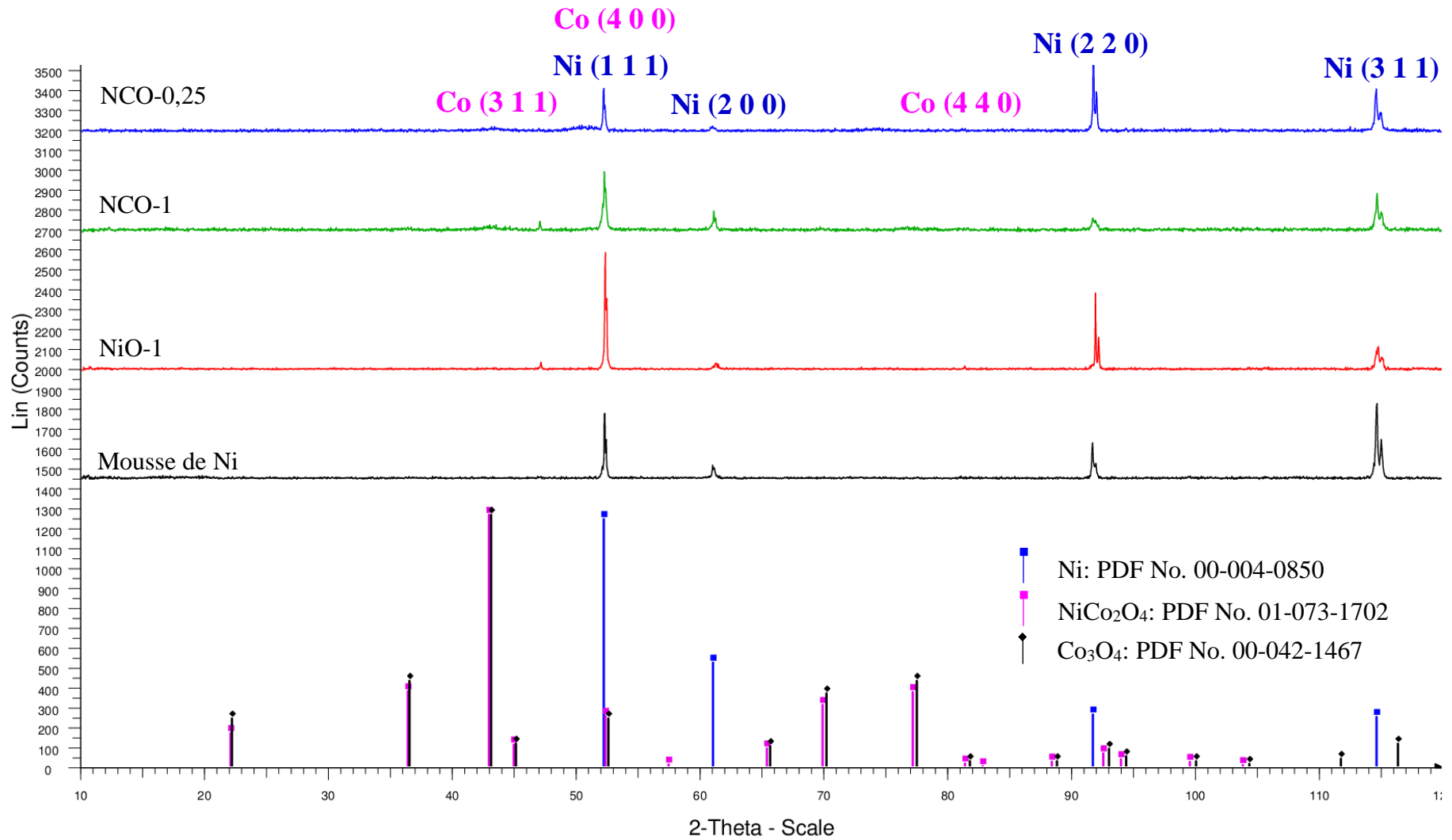
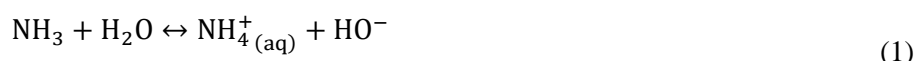


Figure A3-4. Spectres DRX de la mousse de nickel et les dépôts NiO et NCO sur la mousse de nickel.



## Annexes A4. Courbes de calibration pour le dosage de l'urée par EIS

L'électrode d'ion sélective (EIS) du gaz ammoniac utilise une membrane hydrophobique, perméable aux gaz, qui sépare l'échantillon de la solution de remplissage de l'électrode. L'ammoniac, qui est présente dans la solution, va diffuser à travers la membrane jusqu'au moment où la pression partielle de l'ammoniac, à chaque côté de la membrane, soit égale (1). La pression partielle de l'ammoniac sera proportionnelle à sa concentration dans la solution. Un potentiel est développé à travers la membrane quand elle est en contact avec l'ammoniac. Ce potentiel, mesuré avec un pH/mV mètre, dépend du niveau d'ammoniac libre dans la solution (équation de Nernst (2)).



$$E_{\text{mes}} = E_{\text{réf}} - S \log[\text{NH}_3] \quad (2)$$

Le  $\text{NH}_3$  (ammoniac gazeux) et le  $\text{NH}_4^+$  (ion ammonium aqueux) sont en équilibre à un pH d'environ 9, les pH plus élevés forçant davantage de  $\text{NH}_4^+$  à se mettre sous forme gazeuse. Ainsi, l'ammoniac est rarement remarqué si le pH est acide. À des valeurs de pH supérieures à 10, la plupart des ions ammonium seront convertis en ammoniac (Figure A4-1).

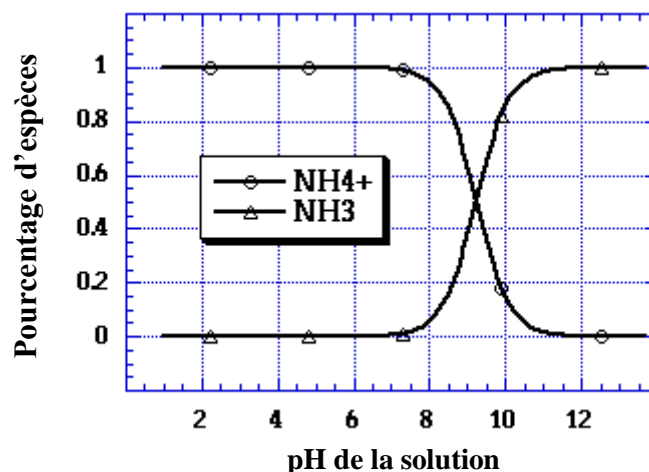


Figure A4-1. Pourcentage d'ammoniac et d'ions ammonium en fonction du pH de la solution (ThermoScientific, 2009).

### A4-1. Vérification du fonctionnement de l'électrode.

L'électrode d'ammoniac doit être calibrée chaque jour et chaque 2 heures, pour vérifier son bon fonctionnement. Dans cet objectif, il faut vérifier la pente de l'électrode en utilisant une concentration mère de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ . La pente est définie comme le changement de

potentiel observé quand la concentration de la solution change par un facteur 10. Une différence de potentiel de -54 à -60 mV indique que l'électrode opère correctement, si c'est dans la gamme de températures de 20 -25 °C.

L'expérience consiste en ajouter 100 mL d'eau distillée et 2 mL de la solution d'ajustement de la force ionique (ISA) dans un bécher de 150 mL. On place le bécher dans le bain marie, sous agitation, jusqu'à attendre la température de 25 °C. Ensuite, 1 mL de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl est ajouté à l'aide d'une pipette automatique. On place l'électrode d'ammoniac dans la solution et on laisse la mesure se stabiliser. On note la valeur de potentiel mesurée comme E<sub>1</sub>. Dans la même solution, on ajoute 10 mL de solution de NH<sub>4</sub>Cl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et on agite. Une fois la solution est homogénéisée et l'électrode placée au centre de la solution, la valeur de potentiel est mesurée et notée comme E<sub>2</sub>. Le calcul de la pente est réalisé à l'aide de l'Eq. A4-1. Le Tableau A4-1 montre un exemple d'une vérification de l'électrode.

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\log(C_1) - \log(C_2)} \quad \text{Eq. A4-1}$$

Où S est la pente (mV/décade), E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> sont les potentiels des standards 1 et 2 et C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont les concentrations des standards à 0,001 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl.

Tableau A4-1. Vérification de la pente avec un facteur 10 de changement de concentration.

C <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	V <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (mL)	E <sub>mes</sub> (mV)	Température (°C)
0,001	1	33,7	25,0
0,01	10	-24,9	25,0
ΔE <sub>mes</sub> (mV)		-58,6	

#### A4-2. Courbe standard du chlorure d'ammonium

Une courbe standard a été tracée pour vérifier la relation existante entre la concentration du chlorure d'ammonium et le potentiel mesuré par l'électrode. L'expérience consistait à prendre 50 mL de solution aqueuse de NH<sub>4</sub>Cl à différentes concentrations (5×10<sup>-5</sup> à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>) et de les placer dans un bécher de 150 mL. L'électrode d'ammoniac (Thermo Orion, USA, modèle : 95-12) connectée à un pH-mètre, a été plongée dans la solution. Le contenu a été doucement agité à 200 rpm avec un agitateur magnétique. Ensuite, on a ajouté 1 mL de l'ajusteur de force ionique de pH élevé (ISA, Thermo Orion, USA). L'ajusteur de pH et de force ionique (ISA) contenait de l'hydroxyde de sodium, du méthanol et un indicateur coloré. La réponse des électrodes en termes de mV a été enregistrée après que les valeurs de mV ont été devenues stables. Pendant la mesure de la réponse de l'électrode, la température de toutes les solutions a été maintenue à 25°C. Le potentiel de l'électrode en mV en fonction de la concentration de chlorure d'ammonium a été tracé, dans la Figure A4-2. On note la relation linéaire inverse entre la concentration logarithmique de chlorure d'ammonium et la réponse de l'électrode, mV. La valeur

calculée du coefficient de corrélation, ( $R = 0,9957$ ), indique un degré élevé de corrélation entre la concentration de chlorure d'ammonium et la réponse de l'électrode.

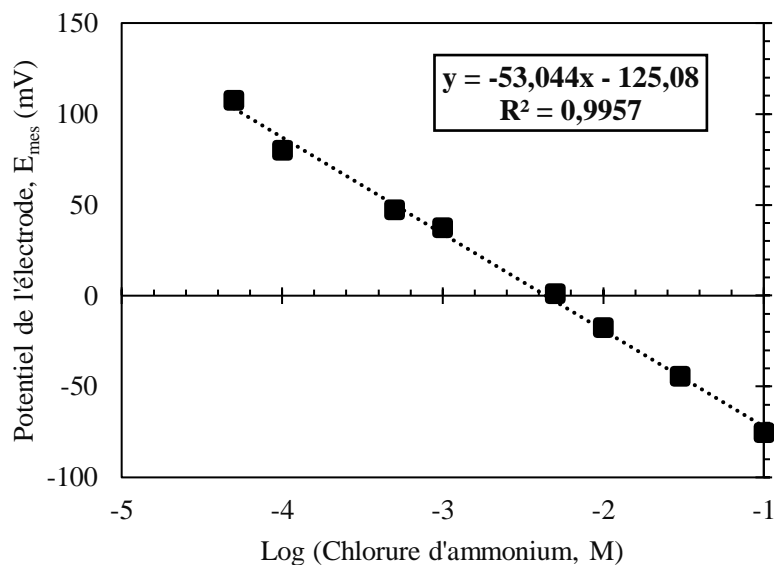


Figure A4-2. Courbe standard tracée entre la concentration d'ions ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et la réponse de l'électrode, mV.

#### A4-3. Courbes de calibration standard de l'urée à différentes concentrations.

Un protocole de caractérisation des concentrations d'urée dans une plage de  $0,1 - 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un milieu aqueux alcalin en deux étapes a été proposé (méthode indirecte). Il comprend deux parties principales :

- i. Dégradation de l'urée par thermolyse en  $\text{NH}_3$  et en  $\text{CO}_2$ , en milieu alcalin ( $\text{pH} = 14$ ).
- ii. Mise en relation de cette concentration d'ammoniac, mesurée à partir d'une électrode sélective d'ions, avec une concentration initiale d'urée.

Différentes concentrations des solutions aqueuses d'urée en milieu alcalin ( $5 \text{ M KOH}$ ), ont été soumis à un traitement de décomposition par thermolyse pendant 2 heures sous agitation, comme décrit précédemment dans la section 3.8.3.1. La variation de la concentration d'ammoniac au cours de la thermolyse a été mesurée toutes les 30 minutes. Les prises d'échantillons de la solution se font au travers du septum placé dans un des compartiments du réacteur tricol ( $V_{\text{échantillon}} \sim 1 \text{ mL}$ ). La variation de volume induite par ces prises d'échantillon a été considérée comme négligeable, le volume total de la solution étant de  $250 \text{ mL}$ . Après 2 heures, la réaction a été arrêtée et un échantillon de  $1 \text{ mL}$  a été extrait du réacteur. Une solution avec un facteur de dilution de 200 a été préparée pour l'analyse.

La solution a ensuite été incubée dans un bain-marie maintenu à 25 °C (50 mL). Une fois la température de la solution atteint 25 °C, on a placé l'électrode d'ammoniac dans la solution à mesurer. Ensuite, 1 mL de la solution ajustant du pH (ISA) a été ajouté et la solution est agitée vigoureusement. La réponse de l'électrode a été enregistrée à 25 °C lorsque la lecture du mV est devenue stable. La courbe standard de l'urée a été préparée de la même manière que la courbe standard du chlorure d'ammonium.

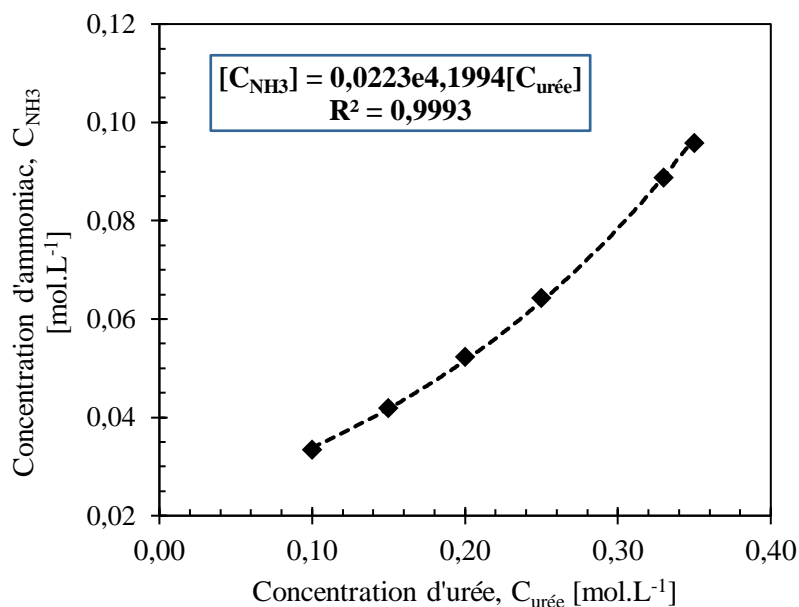


Figure A4-3. Relation entre la concentration d'urée et la concentration d'ammoniac. Température : 25 ± 0,05 °C. Agitation a 500 rpm.

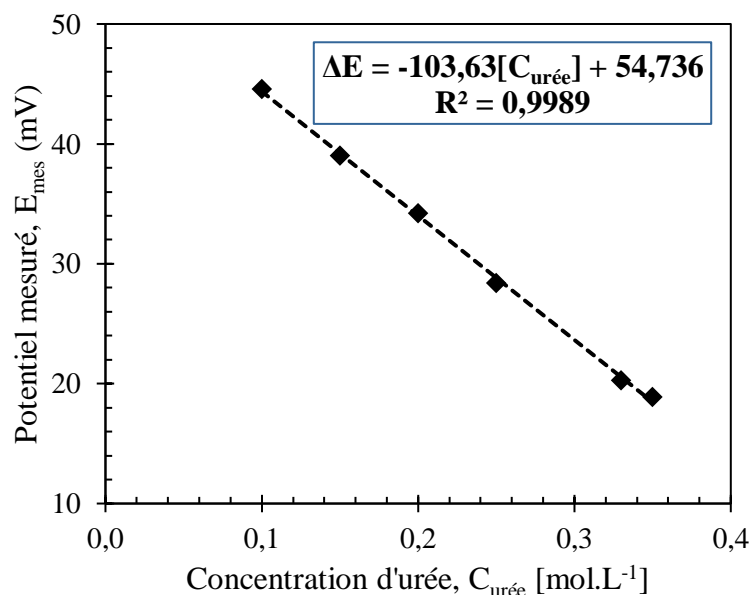


Figure A4-4. Relation entre la concentration d'urée et la réponse de l'électrode en mV.

Les valeurs de potentiel mesurés pour chaque standard ont permis de créer une courbe de calibration pour la détermination des concentrations d'urée dans le domaine de 0,1 jusqu'à 0,35 mol.L<sup>-1</sup>. Une courbe de

calibration suggère une relation exponentielle existante entre la concentration d'urée et cela d'ammoniac dans la solution, avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,9993$  (Figure A4-3). Cela signifie que 99,93 % de la variation de la concentration de  $\text{NH}_3$  peut être expliquée par la variation de la concentration d'urée avec une relation exponentielle. Cela est aussi présenté dans le Tableau A4-2

Tableau A4-2. Valeurs estimées de l'urée pour les différentes concentrations d'urée en présence de 5 mol.L<sup>-1</sup> KOH.

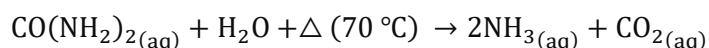
Essai	Concentration d'urée, $C_{\text{urée}} \text{ (M)}$	Delta du Potentiel, $\Delta E \text{ (mV)}$	Pente calculée, S (25 °C)	Concentration de l'échantillon, $C_{\text{NH}_3\text{-éch}} \text{ (M)} * 10^{-4}$	Concentration totale, $C_{\text{NH}_3\text{-t}} \text{ (M)}$
1	0,10	44,6	-57,4	1,7	0,033
2	0,15	39,0	-57,4	2,1	0,042
3	0,20	34,0	-58,7	2,6	0,051
4	0,25	28,4	-57,6	3,2	0,064
5	0,33	20,3	-57,6	4,4	0,089
6	0,35	17,5	-59,1	5,0	0,099

Delta du potentiel  $\Delta E = E_{\text{ref}} - E_{\text{mes}}$ .

Aussi, une deuxième courbe permet de relier directement la différence de potentiel ( $\Delta E = E_{\text{ref}} - E_{\text{mes}}$ ) avec la concentration d'urée dans le système. Une relation linéaire inversement proportionnelle a été remarquée (Figure A4-4). Sur cette courbe, la valeur du coefficient de corrélation, 0,9995, dans le range de concentration d'urée de 0,1 jusque 0,35 mol.L<sup>-1</sup> suggère qu'il existe une relation linéaire entre la concentration de l'urée (pour des niveaux allant de 0,1 jusque 0,35 mol.L<sup>-1</sup>) et la réponse de l'électrode (différence de potentiel entre la solution mesurée et une référence).

#### A4-4. Réaction de thermolyse de la solution d'urée

La thermolyse de l'urée à 70°C, produit de l'ammoniac et du dioxyde de carbone en phase aqueuse. La caractérisation des gaz produits lors de la thermolyse a été réalisée à l'aide de l'électrode d'ion sélective pour la production effective de l'ammoniac et le dosage de carbonates de potassium pour la détermination du dioxyde de carbone qui est resté piégé dans la solution alcaline.



Au niveau des expériences, l'odeur de l'ammoniac a été ressenti après le refroidissement de la solution et l'ouverture du réacteur tricol. À température ambiante, l'ammoniac est un gaz toxique, qui dégage un odeur piquante très distincte et caractéristique. Quantitativement, la Figure A4-5 montre l'évolution de

la concentration d'ammoniac au cours de la réaction. Après 2 heures de thermolyse, la concentration d'ammoniac a été de  $0,0074 \text{ mol.L}^{-1}$ . Par ailleurs, à partir de l'Eq. 3-1, les concentrations du dioxyde de carbone dans la solution alcaline avant et après la thermolyse, ont été calculées, par le dosage des carbonates de potassium, déjà décrit (Tableaux A4-3 et A4-4). Donc, on a bien vérifié l'effectivité de la réaction de thermolyse à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , pour la production d'ammoniac et du dioxyde de carbone, dissous dans la solution alcaline.

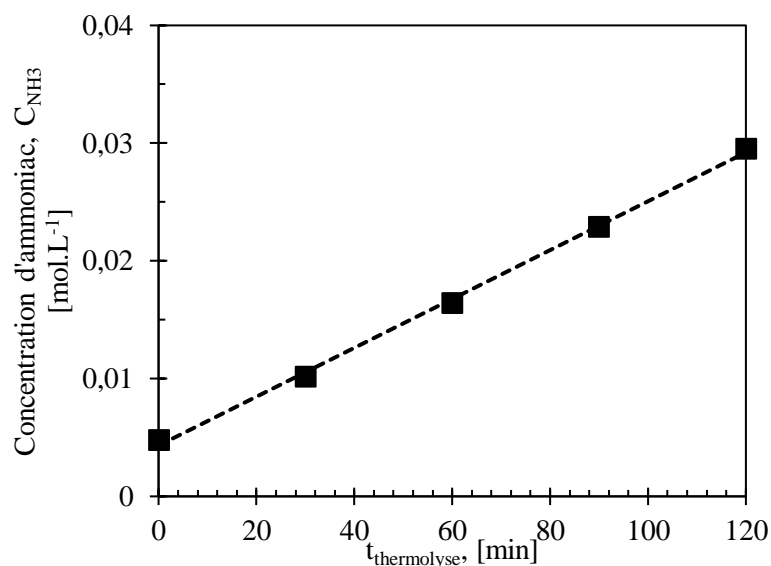


Figure A4-5. Profil de la variation de la concentration d'ammoniac dans la solution alcaline d'urée au cours de 2 heures de thermolyse. Température :  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Agitation : 500 rpm.

Tableau A4-3. Concentration du  $\text{CO}_2$  avant et après la thermolyse de l'urée.

Échantillon	$[\text{CO}_2, \text{abs}], \text{mol.L}^{-1}$
Avant thermolyse	0,03
Après thermolyse	0,08
$[\text{CO}_2, \text{abs}]_{\text{total}}$	0,05

Tableau A4-4. Titration de la solution anodique avant et après la thermolyse.

Avant thermolyse		Après thermolyse	
$V_{\text{HCl}}$ (mL)	pH ( $\text{OH}^-$ )	$V_{\text{HCl}}$ (mL)	pH ( $\text{OH}^-$ )
0,0	14,000	0,0	14,000
25,00	13,614	25,0	13,657
35,00	13,246	40,00	13,281
43,80	12,059	44,00	11,074
44,00	11,911	44,30	10,364
44,60	10,245	44,80	9,725
44,70 ( $v_i$ )	8,103	45,00	9,931
44,75	6,411	45,20 ( $v_i$ )	8,360
44,80	4,904	45,40	6,991
44,90 ( $v_f$ )	3,671	45,65	6,211
45,00	3,171	46,00 ( $v_f$ )	3,661
50,00	1,833	50,00	2,024
75,00	1,300	75,00	1,423
85,00	1,250	85,00	1,352
100,00	1,123	100,00	1,282

### Annexe A5. Configuration de flux-croisé dans la cellule d'électrolyse

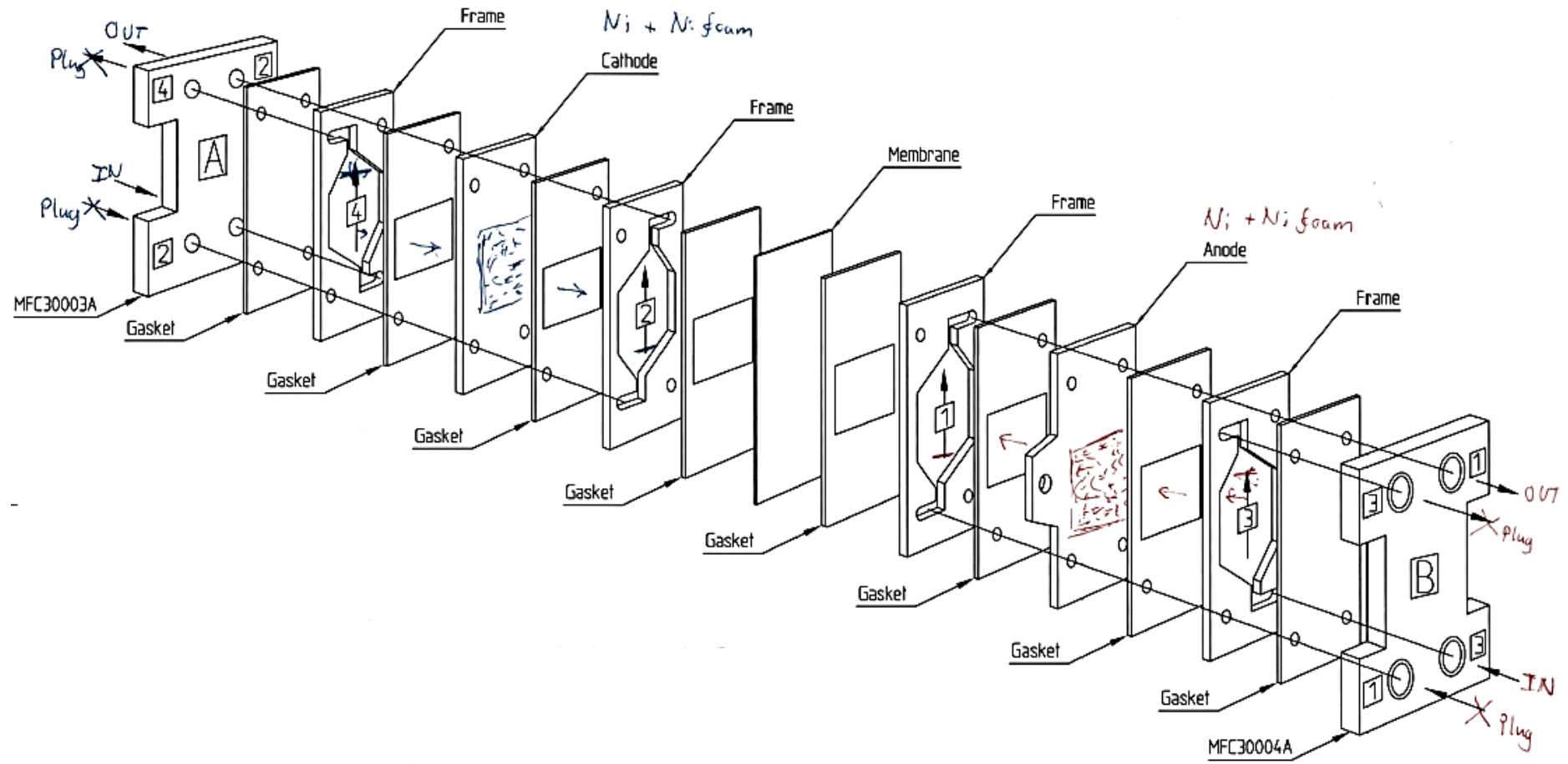


Figure A5-1. Configuration de flow-accros (mode d'écoulement transversal) pour la cellule d'électrolyse.