



**HAL**  
open science

# Étude de systèmes électro-catalytiques pour l'amélioration des performances de véhicules à moteurs thermiques

Youness Boukarkour

► **To cite this version:**

Youness Boukarkour. Étude de systèmes électro-catalytiques pour l'amélioration des performances de véhicules à moteurs thermiques. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux, 2024. Français. <NNT : 2024BORD0081>. <tel-04682317>

**HAL Id: tel-04682317**

**<https://theses.hal.science/tel-04682317v1>**

Submitted on 30 Aug 2024

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.



HAL Authorization

THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE - PHYSIQUE

**Par Youness BOUKARKOUR**

**Étude de systèmes électro-catalytiques pour l'amélioration  
des performances de véhicules à moteurs thermiques**

Sous la direction de : Prof. Alexander KUHN

Co-directeur : Prof. Neso SOJIC

Soutenue le : 03.05.2024

Membres du jury

Mme. CACHET-VIVIER Christine	Professeure, Université Paris-Est Créteil	Rapporteure
M. GROS, Pierre	Professeur, Université Toulouse III	Rapporteur
M. MAUVY Fabrice	Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. ZIGAH Dodzi	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
M. KUHN Alexander	Professeur, Bordeaux INP	Co-directeur de thèse
M. SOJIC Neso	Professeur, Bordeaux INP	Co-directeur de thèse
M. RECLUS Stéphane	Docteur, Université de Bordeaux	Invité
M. PARMIGIANI Emmanuel	Directeur technique, Logikko	Invité



## Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail de thèse. En premier lieu, je remercie mes directeurs de thèse, Alexander Kuhn et Neso Sojic, pour leur encadrement, leurs conseils avisés et leur soutien, tout au long de cette aventure scientifique. Merci de m'avoir donné cette opportunité exceptionnelle de côtoyer à la fois le milieu académique et le milieu industriel. Je suis également reconnaissant pour l'autonomie et la confiance qu'ils m'ont accordées pour développer et appliquer mes idées.

Je remercie Stéphane Reculosa, qui, avant d'être mon encadrant à NSysA, est un ami dont l'inlassable soutien et la bienveillance permanente ont été une aide inestimable durant ma thèse. « Mila esker zure laguntza guztiagatik. » Je remercie aussi Emmanuel Parmigiani, mon superviseur chez LOGIKKO, dont les conseils perspicaces et les discussions enrichissantes ont apporté des éclaircissements dans le monde de l'industrie.

Je souhaite remercier l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) et l'entreprise LOGIKKO pour le financement de mon doctorat. Ce travail n'aurait pas été possible sans leur soutien financier et leur confiance.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de participer à l'évaluation de mon manuscrit de thèse, ainsi que pour leurs commentaires pertinents et leurs suggestions d'amélioration. Je remercie Christine Cachet-Vivier de l'Université Paris-Est Créteil et Pierre Gros de l'Université de Toulouse pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse.

Je remercie toute l'équipe NSysA pour leur soutien et leur assistance au bon déroulement de ma thèse. Je souhaite exprimer ma gratitude envers Bertrand Goudeau, Patrick Garrigue et Véronique Lapeyre pour leur aide dans la réalisation de mes expériences. Un grand merci à Gerardo Salinas pour son soutien précieux tout au long de ma thèse et pour tout le travail que nous avons accompli ensemble. Je remercie chaleureusement Yann Couturieux pour l'appui qu'il m'a apporté, ainsi que LOGIKKO. Travailler avec lui a été un vrai plaisir. Je remercie Benjamin Linard pour toutes les discussions historiques et philosophiques que nous avons pu avoir autour d'une tasse de café. Un grand merci à Mohsen Beladi-Mousavi, Ritu Toor, Tatjana Safarik, Thitapond Nulek, Banyong Suwankaisorn, Kostiantyn Tieriekhov, Guillaume

Gimenez, Laura Adams, Lylian Miraglio, Julie Descamps, Léa Waldmann, Leslie Arias-Aranda, Sara Knezevic, Frongs Zikkawas pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble au sein de l'équipe NSysA.

Je souhaite également remercier chaleureusement l'équipe LOGIKKO. Un grand merci à Alexis Duban pour son effort de coordination entre nos travaux au laboratoire et les travaux de recherche et développement à LOGIKKO. Je remercie Pascal Aubrey et Pascal Couillandreau pour tous les bancs d'essai et les prototypes qu'ils ont fabriqués pour moi. Je remercie Pierre Brunella pour toutes les conceptions 3D qu'il a réalisées pour moi. Un grand merci à Jacques Paucker, Jean Arjeau, Michèle Thepenier, Dominique Guyon, Ali Akil, Yann Hanseler, Raphaël Aubert pour leur soutien tout au long de ce projet.

Finalement, je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille. Merci à mon père et à ma mère qui m'ont encouragé et soutenu pour aller jusqu'au bout de mes objectifs. Je tiens à remercier profondément mon frère Alaa Eddine et ma sœur Fatima-Ezzhra pour leur soutien constant. Leur présence et nos discussions m'ont apporté le réconfort nécessaire pour affronter les défis rencontrés. Je remercie mes tantes Saïda, Fouzia et Fatima ainsi que mon oncle Jaafar pour avoir tout fait pour que mes études se déroulent dans les meilleures conditions. Je remercie profondément Intissar pour son soutien indéfectible. Ta présence et ton encouragement m'ont été précieux tout au long de ce parcours. La thèse étant terminée, notre aventure continue. Je remercie mes amis d'enfance, Anouar Elhatef, Youssef Sbai et Amine Hallili, qui m'ont toujours aidé et soutenu sans réserve.

## Résumé

Aujourd'hui, la recherche de solutions énergétiques durables est devenue une préoccupation essentielle due à la crise environnementale que nous vivons, le secteur des transports étant parmi les domaines les plus polluants en raison de l'utilisation des moteurs à combustion interne (MCI). Bien que la transition vers des moteurs électriques est en cours, elle prendra du temps, car ces équipements ne seront pas accessibles à tous et présentent également leurs propres inconvénients. Les MCI vont donc rester d'actualité pendant longtemps malgré les politiques environnementales en cours.

Logikko, l'entreprise avec qui nous avons travaillé, a eu l'idée d'accompagner la transition énergétique vers les moteurs électriques en injectant du  $H_2$  dans les MCI. Cette injection, même à de petites quantités, peut avoir un effet positif sur les émissions polluantes et sur le moteur lui-même en le gardant propre et efficace. Pour cela, il est nécessaire de produire localement l'hydrogène sous le capot du véhicule en mettant en œuvre un électrolyseur alcalin qui peut être embarqué sous le capot. Dans ce contexte général, l'objectif de mon travail de thèse CIFRE a été centré sur l'amélioration des électrolyseurs développés par Logikko afin de les rendre plus résistants à la corrosion et aussi plus efficaces sur un plan énergétique.

Le chapitre 1 décrit les notions nécessaires pour comprendre les mécanismes de la production de  $H_2$  par électrolyse alcaline et les processus qui les régissent. Nous discutons des conséquences de l'injection de ce gaz et du rôle qu'il peut jouer dans la réduction des polluants émis par le moteur.

Dans le chapitre 2, nous étudions l'optimisation de l'électrolyte utilisé par l'entreprise, notamment peut réduire la corrosion. Différents matériaux d'électrodes ont été étudiés par voltammétrie cyclique ainsi que par chronoampérométrie. À l'issue de ce chapitre, nous avons proposé deux nouveaux matériaux d'électrodes prometteurs à l'entreprise.

Dans le chapitre suivant, nous optimisons l'électrolyseur en changeant sa conception. Pour ce faire, nous avons approfondi le principe de l'électrochimie bipolaire pour identifier le rôle des plaques neutres et leur impact sur l'efficacité de l'électrolyseur. Comme résultat de cette étude, nous avons pu réduire encore plus les effets de la corrosion ainsi que les pertes énergétiques de l'électrolyseur.

Poursuivant notre objectif, nous avons envisagé dans le chapitre 4 l'application d'un champ magnétique externe comme une innovation stratégique pour induire des effets magnétohydrodynamiques (MHD). Ils peuvent permettre d'augmenter l'efficacité énergétique de l'électrolyseur et la production d'hydrogène, en ouvrant la voie à des applications innovantes et économiquement viables.

Enfin, le chapitre 5 décrit des travaux connexes que nous avons menés en parallèle. Ils concernent la détection du Cr(VI) dans l'électrolyte après un temps de fonctionnement ainsi que des méthodes analytiques utilisant l'électrochimie bipolaire pour analyser rapidement et efficacement le potentiel de matériaux d'électrodes alternatifs en vue de développements futurs.

**Mots clés :** Injection d'hydrogène ; moteurs à combustion interne ; électrolyseurs alcalins ; HER&OER ; matériaux d'électrode ; électrochimie bipolaire ; magnétoélectrochimie ; chrome hexavalent.

## **Abstract**

Today, the search for sustainable energy solutions has become a key concern due to the environmental crisis we are experiencing, with the transport sector among the most polluting areas due to the use of internal combustion engines (ICEs). While the transition to electric motors is underway, it will take time, as this equipment will not be accessible to everyone, and also has its own drawbacks. Therefore, despite current environmental policies, ICEs will still be around for a while.

Logikko, the company we worked with, came up with the idea of supporting the energy transition by injecting H<sub>2</sub> into ICEs. This injection, even in small quantities, can have a positive effect on pollutant emissions and on the engine itself, keeping it clean and efficient. To achieve this, it is necessary to produce hydrogen locally using an alkaline electrolyser that can be fitted under the hood of the vehicle. In this general context, the aim of my CIFRE thesis work was to improve the electrolysers developed by Logikko to make them more resistant to corrosion and also more energy efficient.

Chapter 1 describes the concepts needed to understand the mechanisms of H<sub>2</sub> production by alkaline electrolysis and the processes that govern them. We discuss the consequences of injecting this gas and the role it can play in reducing the pollutants emitted by the engine.

In Chapter 2, we look at how the electrolyte used by the company can be optimised to reduce corrosion. Different electrode materials were studied using cyclic voltammetry and chronoamperometry. At the end of this chapter, we proposed two promising new electrode materials to the company.

In the following chapter, we optimise the electrolyser by changing its design. To do this, we have delved into the principle of bipolar electrochemistry to identify the role of neutral plates and their impact on electrolyser efficiency. As a result of this study, we were able to further reduce the effects of corrosion and energy losses in the electrolyser.

Pursuing our objective, in Chapter 4 we considered the application of an external magnetic field as a strategic innovation for inducing magnetohydrodynamic (MHD) effects. These can help increase electrolyser energy efficiency and hydrogen production, paving the way for innovative and economically viable applications.

Finally, Chapter 5 describes related work we have been carrying out in parallel. These deal with the detection of Cr (VI) in the electrolyte after an operating time, as well as analytical methods using bipolar electrochemistry to rapidly and efficiently analyse the potential of alternative electrode materials for future developments.

**Keywords:** Hydrogen Injection; Internal Combustion Engines; Alkaline Electrolysers; HER&OER; Electrode Materials; Bipolar Electrochemistry; Magneto-electrochemistry; Hexavalent Chromium.

# Abréviations

## **Composés chimiques et éléments**

H <sub>2</sub>	Dihydrogène
O <sub>2</sub>	Dioxygène
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
HC	Hydrocarbures
NO	Monoxyde d'azote
GNL	Gaz naturel liquéfié
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
CH <sub>4</sub>	Méthane
HHO	Gaz oxyhydrogène (hydrogène et oxygène)
KOH	Hydroxyde de potassium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate de sodium
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphate de potassium tribasique
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Phosphate de dipotassium
Ni	Nickel
Fe	Fer
Cr	Chrome
Mo	Molybdène
Ti	Titane
Al	Aluminium
V	Vanadium
NiFe	Alliage nickel-fer
NiCrFe	Alliage nickel-chrome-fer
TiAlV	Alliage titane-aluminium-vanadium (titane grade 5)
NiTi	Nitinol (alliage nickel-titane)
NiBeTi	Alliage nickel-béryllium-titane
Cr(VI)	Chrome hexavalent
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dichromate de potassium
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
Au	Or
Pt	Platine
LiClO <sub>4</sub>	Perchlorate de lithium
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Hexachloroplatinate de potassium
TBAP	Perchlorate de tétrabutylammonium
ACN	Acétonitrile
XDOT	3,4-ortho-xylén-dioxythiophène
PXDOT	Poly-3,4-ortho-xylén-dioxythiophène
PMMA	Polyméthyl méthacrylate

## **Techniques d'analyse**

CV	Voltammétrie cyclique (cyclic voltammetry)
CA	Chronoampérométrie (chronoamperometry)
MEB	Microscopie électronique à balayage

EDX	Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons x
XPS	Spectroscopie de photoélectrons par rayons x
AAS	Spectrophotométrie d'absorption atomique
ICP-MS	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
UV-Visible	Spectrométrie ultraviolet-visible
ECL	Electrochimiluminescence
IDME	Microélectrodes interdigitées
<b>Concepts énergétiques et environnementaux</b>	
MCI	Moteurs à combustion interne
GES	Gaz à effet de serre
SI	Allumage par étincelle (spark ignition)
CI	Allumage par compression (compression ignition)
HER	Réaction d'évolution de l'hydrogène (hydrogen evolution reaction)
OER	Réaction d'évolution de l'oxygène (oxygen evolution reaction)
EGR	Recirculation des gaz d'échappement (Exhaust gas recirculation)
LTC	Combustion à basse température (Low-temperature combustion)
REGR	Recirculation des gaz d'échappement reformés (Reformed exhaust gas recirculation)
MHD	Magnétohydrodynamique
CISS	Sélectivité de spin induite par la chiralité (Chiral-induced spin selectivity)
EBP	Electrochimie bipolaire
PC	Polymères conducteurs
LED	Diode électroluminescente

#### **Unités de mesure**

EJ	Exajoules
TWh	Terawatt-heure
GtCO <sub>2</sub> eq	Gigatonnes d'équivalent co2
MJ	Megajoules
kg/m <sup>3</sup>	Kilogrammes par mètre cube
cm/s	Centimètres par seconde
°C	Degrés celsius
MJ/kg	Megajoules par kilogramme
MJ/L	Megajoules par litre
C/mol	Coulombs par mole
lpm	Litre par minute

#### **Autres termes techniques**

EA	Electrolyseur alcalin
EMEP	Electrolyseur à membrane échangeuse de protons
EOS	Electrolyseur à oxydes solides
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
LHV	Lower heating value
F	Constante de faraday
R	Constante universelle des gaz
η	Surtension
W <sub>t</sub>	Energie thermique
W <sub>r</sub>	Energie électrique totale fournie
ε	Efficacité énergétique

$\epsilon_F$	Efficacité faradique
Capex	Capital expenditure (dépenses en capital)
Opex	Operational expenditure (coûts opérationnels)
SCE	Electrode de référence au calomel saturé
Ag/AgCl	Electrode de référence argent/chlorure d'argent

# Introduction générale

Dans un monde en perpétuelle évolution, et confronté à des défis environnementaux importants, la question énergétique occupe une place centrale dans les discussions sur le développement durable et la transition énergétique. L'augmentation constante des besoins énergétiques, couplée à une utilisation intensive des énergies fossiles, notamment dans le secteur des transports, contribue à l'aggravation de la crise environnementale. Les moteurs à combustion interne (MCI), répandus dans ce secteur, sont pointés du doigt pour leur contribution aux émissions polluantes nocives pour notre environnement et notre santé. Face à cette situation, il est devenu urgent de trouver des solutions viables et accessibles à tous pour réduire l'impact environnemental des transports.

Devant cette situation, certains pays ont répondu en décourageant l'achat et l'utilisation de véhicules à moteurs à combustion au profit des voitures électriques. Cependant, ces dernières, bien qu'elles soient une alternative très prometteuse, restent onéreuses et inaccessibles à une grande partie de la population. Dans ce contexte, l'injection de dihydrogène, communément appelé hydrogène, dans les MCI émerge comme une solution prometteuse pour réduire les émissions polluantes, offrant une alternative intéressante à la transition vers les véhicules entièrement électriques.

L'injection d'hydrogène dans les MCI est la solution proposée par la société Logikko, une start-up bordelaise spécialisée dans le développement de solutions avancées pour la production d'hydrogène vert. Fondée sur la conviction que l'hydrogène représente un pilier essentiel pour la transition énergétique mondiale, Logikko se consacre à l'élaboration d'électrolyseurs alcalins pour l'injection d'hydrogène dans les MCI. En collaboration avec le groupe NanoSystèmes Analytiques (NSysA) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), spécialistes en électrochimie et électrochimie bipolaire, ils ont cherché à mettre en place des électrolyseurs plus performants pour une meilleure efficacité énergétique. Le fruit de cette collaboration est la mise en place de cette thèse CIFRE.

La problématique centrale de cette thèse est l'optimisation de l'électrolyseur alcalin développé par LOGIKKO pour la production efficace de gaz HHO (mélange

stœchiométrique  $H_2/O_2$ ), utilisé comme additif dans les moteurs à combustion interne. L'objectif est de surmonter les défis techniques tels que la corrosion des électrodes, l'efficacité de la production de gaz et la sécurité du système, tout en maximisant l'efficacité de l'électrolyseur.

Cette recherche répond à un besoin urgent de solutions innovantes pour lutter contre le changement climatique et la pollution atmosphérique, des problématiques majeures pour la société moderne et le secteur automobile en particulier. La collaboration entre LOGIKKO et l'équipe NSysA de l'ISM est justifiée par la complémentarité de leurs expertises, permettant d'aborder la problématique avec une approche globale qui combine innovation technologique et validation scientifique.

L'objectif principal de cette thèse est l'amélioration des électrolyseurs alcalins développés par l'entreprise. Dans un premier temps, nous commençons par l'optimisation de l'électrolyte, une première étape importante pour réduire la corrosion observée dans l'électrolyseur. Par la suite, nous nous intéressons aux matériaux d'électrodes composant cet électrolyseur. Notre objectif est de proposer à l'entreprise des matériaux qui ont un bon comportement électrocatalytique pour la production d'hydrogène et d'oxygène et en même temps avec une bonne résistance à la corrosion. Le troisième objectif de cette thèse est d'améliorer la conception de l'électrolyseur pour le rendre plus compact et facilement intégrable sous le capot d'un véhicule à combustion thermique sans perdre nécessairement de ses performances. Finalement, un dernier objectif est de proposer et développer de nouveaux électrolyseurs innovants.

Cette thèse se divise en cinq parties distinctes, le premier chapitre représente l'état de l'art, qui décrit en détail toutes les notions dont nous avons besoin pour le développement et l'amélioration des électrolyseurs. Dans cet état de l'art, nous essayons de positionner l'hydrogène vis-à-vis de la situation environnementale actuelle et le rôle qu'il peut jouer pour améliorer cette situation. Par la suite, nous développons les éléments de base pour l'électrolyse alcaline. Ensuite, nous introduisons brièvement la notion de moteur thermique à combustion avant de discuter de l'injection d'hydrogène ou de HHO dans le moteur. Nous montrons les différentes études intéressantes qui ont été menées sur le sujet pour valider sa pertinence comme moyen de résolution de crise environnementale.

Le deuxième chapitre de cette thèse répond à la demande urgente de l'entreprise pour trouver une solution à la corrosion qu'ils observaient après un certain temps de fonctionnement. Dans ce chapitre, nous optimisons les électrolytes ainsi que les matériaux d'électrodes. L'étude a été principalement faite par voltammétrie cyclique qui permet d'avoir des informations sur le comportement électrocatalytique d'un matériau alors que la chronoampérométrie nous permet d'analyser la durée de vie des électrodes que nous étudions.

Le troisième chapitre est un chapitre central, car nous changeons la conception de l'électrolyseur, nous passons d'un design « Dry cell » à un design « Wet cell », respectant la demande et le besoin de l'entreprise. Par la suite, nous avons utilisé l'électrochimie bipolaire pour améliorer la conception de l'électrolyseur. Nous y avons introduit les notions de configuration ouverte et fermée pour améliorer l'efficacité et la conception de l'électrolyseur alcalin.

Le quatrième chapitre représente notre tentative d'innovation de l'électrolyseur Logikko en utilisant la magnétoélectrochimie. Un champ magnétique externe est imposé à la cellule électrochimique pour générer des effets comme la magnétohydrodynamique (MHD) et la polarisation de spin, qui peuvent améliorer la réponse électrochimique de notre électrolyseur.

Finalement, le cinquième chapitre représente trois travaux différents mais qui ont pour objectif l'amélioration de l'électrolyseur Logikko. Le premier travail est l'analyse et la quantification du chrome hexavalent qui peut être présent dans l'électrolyte après un temps de fonctionnement (et pour lequel nous avons aussi proposé un moyen d'élimination en réduisant le Cr(VI) en Cr(III) par l'utilisation de sulfites). Les deux autres travaux se basent sur l'électrochimie bipolaire pour la détermination d'un couple d'électrocatalyseurs pour les réactions de production de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

# **Chapitre 1 - Etat de l'art**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>12</b>
<b>Chapitre 1 - Etat de l'art</b> .....	<b>15</b>
<b>I. Situation environnementale</b> .....	<b>18</b>
I.1. Urgence climatique .....	18
I.2. Impact du secteur des transports sur la crise écologique .....	19
I.3. Les moteurs thermiques face au défi climatique .....	19
<b>II. Hydrogène</b> .....	<b>20</b>
II.1. Histoire de l'hydrogène .....	20
II.2. L'Hydrogène : vecteur énergétique pour la transition écologique .....	22
II.2.1. Production de l'hydrogène vert .....	22
II.2.2. L'Hydrogène en tant que carburant : propriétés et potentiels.....	23
<b>III. Electrolyse de l'eau</b> .....	<b>25</b>
III.1. Principe de l'électrolyse de l'eau .....	26
III.2. Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau.....	27
III.2.1. Principes thermodynamiques de base.....	27
III.2.2. Tensions thermodynamiques en électrolyse.....	28
III.3. Principales technologies d'électrolyse d'eau .....	29
III.3.1. Électrolyseur alcalin (EA).....	29
III.3.2. Electrolyseur à membrane échangeuse (EMEP) .....	29
III.3.3. Electrolyseur à oxydes solide (EOS) .....	30
III.4. Facteurs de pertes d'énergies dans les électrolyseurs alcalins.....	31
III.5. Efficacité de l'électrolyse de l'eau .....	33
III.5.1. Efficacité énergétique .....	33
III.5.2. Efficacité faradique pour une cellule d'électrolyse d'eau.....	34
III.6. Caractéristiques essentielles dans la sélection du catalyseur .....	35
III.7. La réaction d'HER.....	35
III.7.1. Introduction à l'HER .....	35
III.7.2. Mécanismes catalytiques de l'HER <sup>85,86</sup> .....	36
III.7.3. Catalyseurs pour l'HER .....	37
III.8. La réaction d'OER.....	38
III.8.1. L'importance et défis de l'OER .....	38
III.8.2. Mécanisme d'OER .....	39
III.8.3. Catalyseurs pour l'OER .....	40
<b>IV. Moteurs thermiques : principes, défis et opportunités</b> .....	<b>41</b>
IV.1. Fonctionnement des MCI .....	41
IV.1.1. Types de MCI : moteurs à essence (SI) et diesel (CI) .....	41
IV.1.2. Limites des moteurs thermiques traditionnelles : efficacité, émissions .....	42
IV.1.3. Emissions des moteurs thermiques traditionnels .....	44
<b>V. L'impact de l'injection d'hydrogène dans les moteurs thermiques</b> .....	<b>45</b>
V.1. Hydrogène : le carburant du futur .....	45
V.1.1. L'émergence de l'hydrogène comme carburant additionnel : un historique .....	45
V.1.2. L'hydrogène en tant que carburant : propriétés et potentiels .....	45
V.2. Types des systèmes d'injection.....	46
<b>VI. Optimisation des MCI par injection d'hydrogène / HHO</b> .....	<b>47</b>
VI.1. Introduction à l'injection de l'hydrogène / HHO .....	47
VI.2. Amélioration de l'efficacité énergétique et réduction des émissions dans les moteurs à essence et diesel.....	47
VI.2.1. Défis et stratégies de gestion des émissions de NO <sub>x</sub> dans les moteurs à essence.....	48

VI.2.2. Performance et impact environnemental des Moteurs Diesel .....	49
<b>VI.3. Différence entre l'injection de H<sub>2</sub> pur et HHO.....</b>	<b>50</b>
<b>VII. Conclusion de chapitre.....</b>	<b>51</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>53</b>

# I. Situation environnementale

## I.1. Urgence climatique

Depuis plusieurs années, les chercheurs sont déterminés à trouver des méthodes efficaces pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) causées par l'homme. Toutefois, un examen historique montre qu'entre 1990 et 2021, la consommation mondiale d'énergie a augmenté de façon notable de 65 %, atteignant un sommet de 595 EJ (165 000 TWh), dont 17 % pour la production d'électricité (Figure 1-b).<sup>1,2</sup> Sur cette quantité totale d'énergie consommée durant cette période, 85 % provient des combustibles fossiles et seulement 13,5 % des sources d'énergie renouvelable, comme présenté sur la Figure 1-a.<sup>2</sup>

En 2016, 4,1 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> résultant uniquement de la combustion du pétrole, soit près de 41 % du total des émissions de GES.<sup>3</sup> Ces statistiques montrent clairement que la décarbonisation et la réduction de notre dépendance aux énergies fossiles sont une nécessité pour préserver notre planète pour les futures générations.<sup>4</sup>

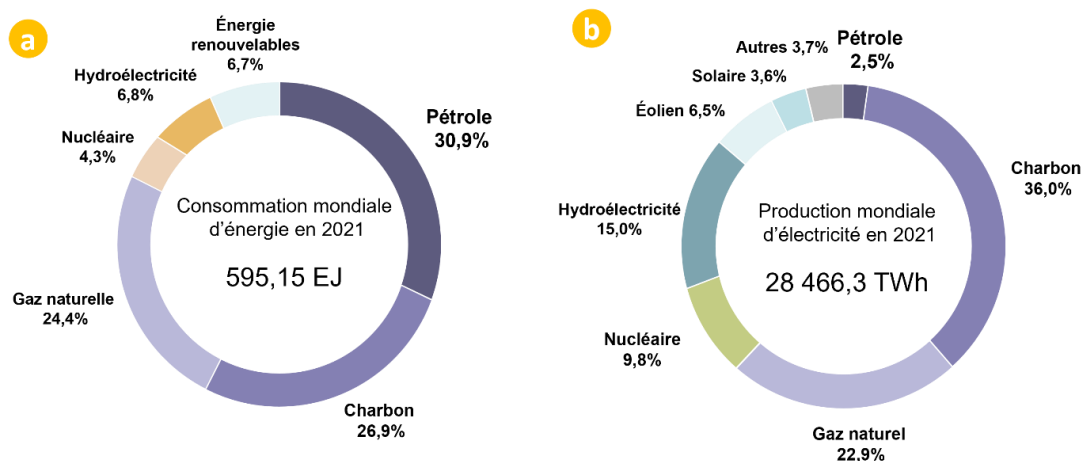


Figure 1 : a) répartition de la consommation énergétique mondiale selon les sources d'énergie en 2021 en Exajoules (EJ) ; b) production mondiale d'électricité selon les ressources utilisées<sup>2</sup>

## **I.2. Impact du secteur des transports sur la crise écologique**

Le secteur des transports, indiscutablement vital pour la connectivité et la croissance économique mondiale<sup>5</sup>, tire 92 % de son énergie des combustibles fossiles (Figure 2).<sup>6</sup> En 2018, sa part dans les émissions de GES s'établissait à 14 %, équivalent à 8,3 GtCO<sub>2</sub>eq. (gigatonnes d'équivalent CO<sub>2</sub>). Ce chiffre a augmenté de 20 % entre 2010 et 2018.<sup>7</sup> Cette augmentation est principalement due à la mondialisation, la demande croissante en transport de marchandises et une électrification insuffisante des moyens de transport.<sup>8</sup>

## **I.3. Les moteurs thermiques face au défi climatique**

Les moteurs thermiques — plus précisément les moteurs à combustion interne (MCI) — sont la principale source des émissions GES provenant du secteur des transports. Pour atténuer leur impact environnemental, diverses stratégies ont été investiguées pour réduire l'empreinte carbone de ces moteurs.<sup>9,10</sup>

Premièrement, l'utilisation de biocarburants tels que le biodiesel et le bioéthanol est suggérée comme une alternative écologique aux carburants conventionnels. Ces biocarburants sont produits à partir de ressources renouvelables. Le CO<sub>2</sub> libéré lors de leur combustion a été préalablement absorbé par les plantes au cours de leur cycle vital. Cela rend ces biocarburants quasiment "neutres en carbone".<sup>11,12</sup>

Deuxièmement, l'électrification des véhicules en utilisant des moteurs électriques alimentés par des batteries est une autre approche prometteuse. Elle pourrait grandement réduire voire éliminer les émissions directes si l'énergie électrique provient de sources renouvelables.<sup>13,14</sup>

D'autres part, moins couramment utilisées, mais tout aussi importantes, sont les moteurs à combustion externe tels que les moteurs Stirling et Rankine qui offrent une efficacité thermodynamique potentiellement plus grande, ainsi qu'une combustion plus propre en comparaison avec les MCI.<sup>15</sup>

En outre, la technologie des piles à combustible qui génère de l'électricité à partir du mélange de dihydrogène (H<sub>2</sub>) et de dioxygène (O<sub>2</sub>), couramment appelés hydrogène et oxygène respectivement, représente aussi une alternative valable

malgré que la production, le stockage et la distribution d'hydrogène demeurent encore un défi.<sup>16,17</sup>

Enfin, ajouter de l'hydrogène aux MCI a également été examiné comme option viable. L'hydrogène a la capacité d'améliorer l'efficacité thermique des MCI tout en réduisant considérablement leur émission nocive de gaz à effet de serre.<sup>18,19</sup>

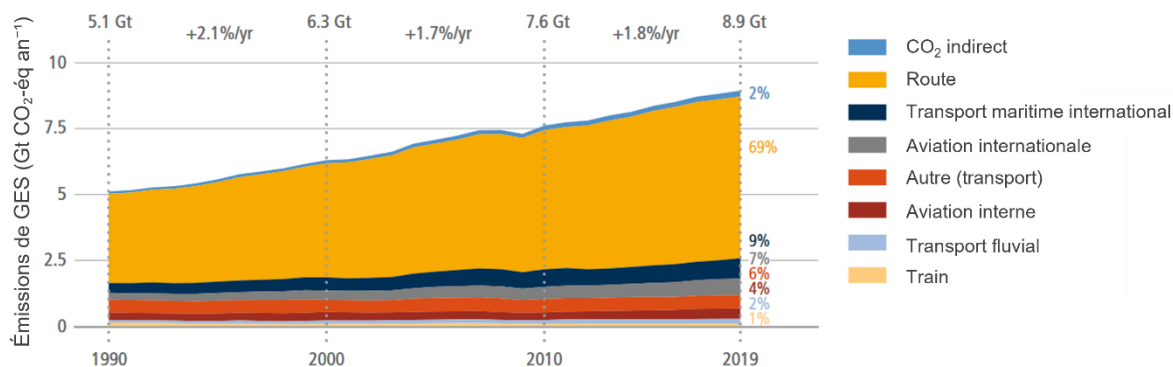


Figure 2: évolution globale et régionale des émissions de gaz à effet de serre liées au secteur des transports<sup>20</sup>

Faire face à cette crise environnementale est vital, et une collaboration internationale est nécessaire pour prendre les bonnes décisions. Afin d'assurer une planète propre et vivable pour les générations suivantes. L'hydrogène peut être l'élément clé pour assurer une transition écologique saine et sereine.<sup>21,22</sup>

## II. Hydrogène

### II.1. Histoire de l'hydrogène

L'hydrogène, souvent mentionné comme le « carburant de demain », est une présomption justifiée non seulement par ses propriétés distinctives, mais aussi par son rôle historique significatif dans le domaine de l'énergie et de la science. Bien qu'il soit l'élément le plus simple et le plus abondant des éléments chimiques dans l'univers, sa présence dans sa forme pure est plutôt rare sur terre. Toutefois, une fois isolé, il peut assumer un rôle clé dans le secteur énergétique.<sup>23,24</sup>

L'hydrogène a parcouru un chemin remarquable depuis sa découverte jusqu'à sa place centrale dans les discussions sur l'avenir énergétique. En 1766, l'hydrogène a été identifié comme un gaz distinct par le scientifique britannique Henry Cavendish.

Il lui attribua le nom d'« air inflammable », révélant peu de temps après son énorme potentiel énergétique.<sup>25</sup> En 1800, les premiers signes de son application ont été mis en lumière lorsque Sir William Grove montra les principes d'une pile à combustible qui utilisait de l'hydrogène et de l'oxygène pour générer de l'électricité.<sup>26</sup>

Au cours du 19<sup>e</sup> siècle et pendant l'époque de la révolution industrielle, la production d'hydrogène s'est principalement faite par gazéification du charbon.<sup>27</sup> Toutefois, en progressant dans le 20<sup>e</sup> siècle un nouveau procédé est apparu - le reformage du gaz naturel - qui est devenu la base de la production industrielle d'hydrogène.<sup>28</sup>

Durant les années 1960-1970, lors de la conquête spatiale, l'hydrogène a été pleinement exploité. L'ensemble des missions Apollo dirigées par la NASA qui ont permis à l'homme d'atterrir sur la Lune utilisaient l'hydrogène comme carburant principal pour leurs fusées.<sup>29</sup>

L'intérêt pour l'hydrogène en tant que source alternative d'énergie a augmenté pendant les crises pétrolières dans les années 1970. Les décennies suivantes ont vu apparaître les premiers prototypes automobiles fonctionnant à l'hydrogène. Néanmoins, des obstacles subsistaient concernant son stockage et sa distribution, limitant ainsi son adoption à grande échelle.<sup>30</sup>

Le passage au nouveau millénaire a entraîné des avancées remarquables dans la technologie des piles à combustible. L'utilisation pratique et généralisée de voitures à hydrogène a commencé à prendre forme grâce à plusieurs constructeurs automobiles intensifiant leurs efforts dans ce domaine.<sup>31</sup>

Devant l'accélération du changement climatique, dans les années 2010, une nouvelle méthode de production d'hydrogène a gagné en popularité : la production d'hydrogène "vert" par électrolyse alimentée par des sources d'énergies renouvelables. Ceci offre une opportunité formidable pour un carburant propre et renouvelable.<sup>32</sup>

L'histoire de l'hydrogène est une saga d'innovation, d'adaptabilité et d'aspiration à un avenir énergétique plus propre. Alors que les défis subsistent, la combinaison de l'hydrogène avec les systèmes électrocatalytiques pourrait bien marquer le prochain chapitre passionnant de cette odyssée énergétique.

## II.2. L'Hydrogène : vecteur énergétique pour la transition écologique

### II.2.1. Production de l'hydrogène vert

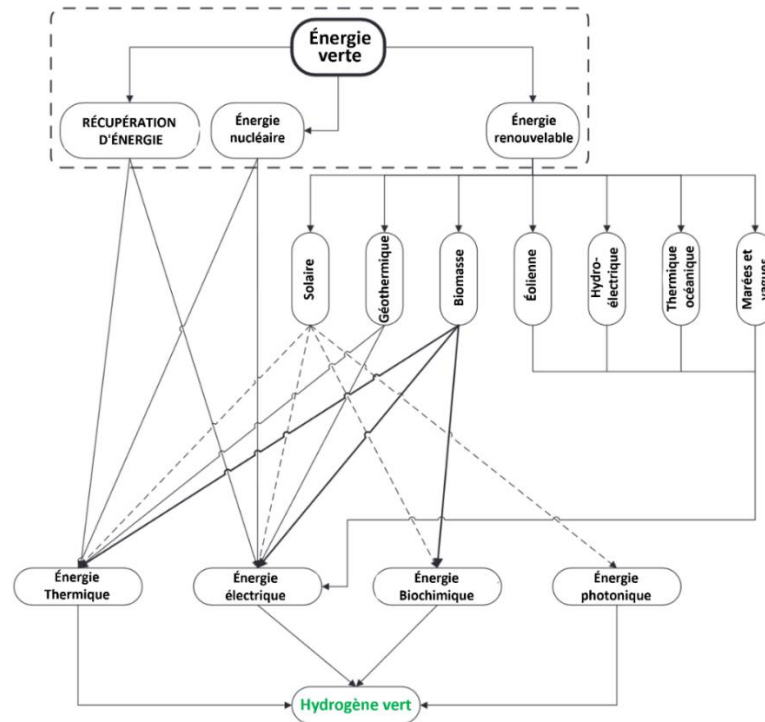


Figure 3: voies de production de H<sub>2</sub> vert à partir des sources d'énergie verte primaires.<sup>33</sup>

L'eau est l'une des principales sources naturelles d'hydrogène. Elle se trouve sous différentes formes, saumure (eau de mer), eau de rivière et de pluie. Mis à part l'eau, d'autres sources telles que les hydrocarbures fossiles, la biomasse et le sulfure d'hydrogène peuvent être utilisés pour extraire de l'hydrogène. Lors de l'extraction à partir d'hydrocarbures fossiles notamment, il est essentiel de gérer adéquatement les émissions de GES pour minimiser l'empreinte écologique et garantir une extraction qualifiée de « verte ». Quatre méthodes principales peuvent servir à extraire cet hydrogène : voies thermique, électrique, photonique et biochimique — toutes susceptibles d'être issues de sources d'énergies vertes. Ces dernières incluent les énergies renouvelables et le nucléaire.<sup>34-38</sup>

## **II.2.2. L'Hydrogène en tant que carburant : propriétés et potentiels**

Connaître les propriétés de l'hydrogène permet de comprendre comment il peut être considéré comme une source de combustion en comparaison avec d'autres carburants courants.<sup>39</sup> Le Tableau 1 compare les attributs de l'hydrogène en opposition à d'autres carburants couramment utilisés, comme le gaz naturel et l'essence. De cet examen comparatif, il ressort que l'hydrogène a des traits distinctifs qui peuvent être considérés soit comme des atouts soit comme des obstacles selon les usages. L'hydrogène se caractérise notamment par une densité énergétique par unité de masse élevée, ce qui en fait un carburant particulièrement puissant à poids identique.<sup>19</sup> Cependant, il est important de préciser que sa densité énergétique par unité de volume est assez faible, ce qui nécessite des solutions pour son stockage et son transport. En outre, l'hydrogène présente une gamme d'inflammation très large et un rythme de combustion rapide, ce qui augmente sa réactivité mais impose simultanément la mise en œuvre de mesures de sécurité renforcées lors de sa manipulation.<sup>19,21</sup>

Le Tableau 2 présente une analyse détaillée des caractéristiques énergétiques de divers types de combustibles. Il faut remarquer que l'hydrogène, dans ses deux états (liquide et gazeux), offre une quantité d'énergie par unité de masse notablement supérieure à celle d'autres combustibles. Cette particularité le rend très attractif comme une possible source d'énergie efficace. Il est important de signaler que l'hydrogène est noté à 1,00 sur une échelle normalisée pour son facteur de motricité. Cela indique que parmi tous les combustibles analysés il est celui qui présente l'efficacité la plus élevée pour la conversion d'énergie en travail. En conclusion, même si l'hydrogène présente des avantages significatifs en termes d'efficacité énergétique par unité de masse et de conversion en énergie mécanique, il est essentiel de développer des solutions innovantes pour résoudre les enjeux relatifs à son stockage et son transport en raison de sa densité énergétique par unité de volume relativement basse.

Tableau 1 : comparaison des propriétés de l'hydrogène avec d'autres combustibles<sup>40</sup>

Propriété	Unité	Hydrogène	Comparaison	Référence combustible
Densité (gazeuse)	kg/m <sup>3</sup>	0.089 (0°C, 1 bar)	1/10	Gaz naturel
Densité (liquide)	kg/m <sup>3</sup>	70.79 kg/m <sup>3</sup> (-253°C, 1 bar)	1/6	Gaz naturel
Point d'ébullition	°C	-252.76 (1 bar)	moins 90°C	GNL
Énergie par unité de masse (LHV)	MJ/kg	120.1	3x	Essence
Densité énergétique	MJ/L	0.01	1/3	Gaz naturel
Énergie spécifique (liquéfié, PCI)	MJ/L	8.5	1/3	GNL
Vitesse de flamme	cm/s	346	8x	Méthane
Plage d'inflammation	% vol (air)	4–77	6x plus large	Méthane
Température d'auto-inflammation	°C	585	220°C pour l'essence	220°C pour l'essence
Énergie d'allumage	MJ	0.02	1/10	Méthane

Tableau 2 : comparaison des propriétés énergétiques de divers carburants<sup>19</sup>

Carburant		Formule chimique	Énergie (J Kg <sup>-1</sup> )	Énergie (J m <sup>-3</sup> )	Facteur de motricité $\phi_M$
Liquides	Fioul	$C_{\leq 20}H_{\leq 42}$	45,5	38,65	0,78
	Essence	$C_{5-10}H_{12-22}$	47,4	34,85	0,76
	Carburant pour avion	$C_{10-15}H_{22-32}$	46,5	35,30	0,75
	GPL (gaz de pétrole liquéfié)	$C_{3-4}H_{8-10}$	48,8	24,40	0,62
	GNL (gaz naturel liquéfié)	~ CH <sub>4</sub>	~50	23,60	0,61
	Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	22,3	18,10	0,23
	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	29,9	23,60	0,37
	LH <sub>2</sub> (hydrogène liquide)	H <sub>2</sub>	141,9	10,10	1,00
Gazeux	Gaz naturel	~CH <sub>4</sub>	~50,0	0,040	0,75
	GH <sub>2</sub> (hydrogène gazeux)	H <sub>2</sub>	141,9	0,013	1,00

Comme mentionné précédemment, il existe diverses méthodes pour produire de l'hydrogène. Celles-ci incluent l'utilisation de combustibles fossiles, de l'énergie nucléaire ou de sources d'énergies renouvelables. À température et pression ambiantes, l'hydrogène est gazeux. Cette particularité constitue un défi pour son transport et son stockage, ainsi que pour son utilisation en tant que carburant, en raison de sa faible densité volumétrique.

Dans l'idée d'utiliser l'hydrogène comme combustible ou additif pour les MCI, il est judicieux de songer à sa production directement à bord des véhicules thermiques afin de l'injecter dans ces moteurs. L'électrolyse de l'eau est la technique qui permet d'atteindre cet objectif intéressant et prometteur. Les électrolyseurs pourraient être installés directement sous le capot des véhicules, cela permettrait de produire de l'hydrogène « sur demande » et de l'injecter directement dans le moteur.

### **III. Electrolyse de l'eau**

L'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène est considérée par beaucoup de chercheurs comme une technologie clé pour une énergie propre et durable.<sup>41,42</sup> La Figure 4 représente les moments importants dans le développement de l'électrolyse de l'eau depuis sa découverte jusqu'à aujourd'hui. Dès le début du 20<sup>e</sup> siècle, les industries se sont intéressées à l'électrolyse. Plusieurs pays ont construit des installations de production d'hydrogène à grande échelle en utilisant l'électrolyse de l'eau. Certes, l'énergie nécessaire pour initier l'électrolyse variait d'un pays à l'autre, ce qui signifiait que la production de H<sub>2</sub> n'était pas 100 % décarbonée.<sup>22</sup> Aujourd'hui, l'électrolyse de l'eau est une technologie mature ayant fait ses preuves, tant sur le plan industriel qu'académique. L'objectif des recherches actuelles est d'utiliser les ressources renouvelables comme source d'énergie pour l'électrolyse afin de produire de l'hydrogène vert sans émission de CO<sub>2</sub>.<sup>44-52</sup>

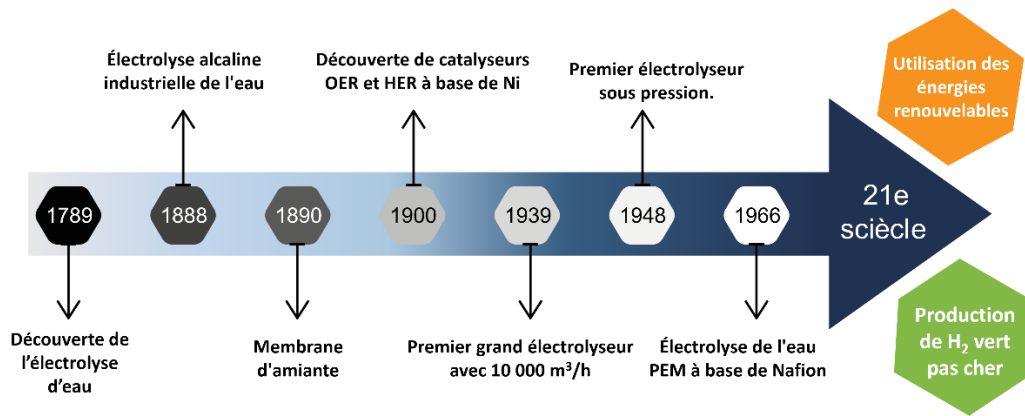
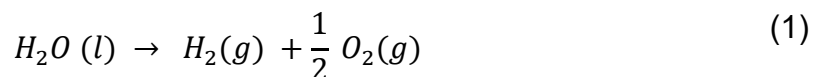


Figure 4 : développement historique de l'électrolyse de l'eau<sup>53</sup>

### III.1. Principe de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau se produit à l'intérieur d'un électrolyseur. C'est un dispositif constitué d'électrodes, anode et cathode, immergées dans un électrolyte aqueux qui améliore la conductivité ionique du dispositif. Appliquer une tension électrique suffisante entre les deux électrodes force la décomposition électrochimique de la molécule d'eau « H<sub>2</sub>O ». Sur la cathode (pôle négatif), la réduction de l'eau en H<sub>2</sub> se produit - c'est la réaction d'évolution de l'hydrogène « HER » - tandis que sur l'anode l'eau s'oxyde en O<sub>2</sub>, nous parlons de la réaction d'évolution d'oxygène « OER ». Le processus global de l'électrolyse de l'eau est présenté par l'équation (1).<sup>54-56</sup>

Afin de produire de l'hydrogène pur, le procédé d'électrolyse nécessite l'utilisation d'un diaphragme qui empêche la recombinaison de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. Le diaphragme doit permettre le passage des ions tout en étant imperméable au gaz, et ainsi maintenir la séparation des deux gaz.



## III.2. Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau

### III.2.1. Principes thermodynamiques de base

Un électrolyseur est un dispositif électrochimique qui transforme l'énergie électrique et thermique en énergie chimique stockée dans l'hydrogène. Pour appréhender le processus de production d'hydrogène par électrolyse, il est crucial de comprendre la thermodynamique sous-jacente.<sup>57-59</sup> A température et pression constantes, l'énergie requise pour la réaction d'électrolyse de l'eau est déterminée par le changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ) du processus. Pour que cette réaction ait lieu, une partie de l'énergie doit être électrique, elle correspond au changement d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Le reste est de l'énergie thermique ( $Q$ ), et elle équivaut au produit de la température du processus ( $T$ ) et du changement d'entropie ( $\Delta S$ ). L'équation (2) montre la relation entre ces grandeurs thermodynamiques.

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

Les équations (3)(4)(5) donnent les valeurs de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie libre de Gibbs en conditions standards, 298,15 K et 1 atm.<sup>60</sup>

$$\Delta H_d^\circ(H_2O(l)) = + 285,840 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

$$\Delta S_d^\circ(H_2O(l)) = + 163,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_d^\circ(H_2O(l)) &= \Delta H_d^\circ(H_2O(l)) - T \Delta S_d^\circ(H_2O(l)) \\ &= + 237,22 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

L'électrolyse de l'eau est une réaction endothermique ( $\Delta H > 0$ ), ce qui signifie qu'il faut fournir de l'énergie pour forcer la réaction. Quant à l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , qui combine les contributions de l'enthalpie et de l'entropie, elle est aussi positive (+237,22 kJ mol<sup>-1</sup>). Cela signifie que la réaction d'électrolyse de l'eau n'est pas spontanée sous les conditions standards, et un apport d'énergie externe est nécessaire pour briser les liaisons fortes entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans les molécules d'eau.

### III.2.2. Tensions thermodynamiques en électrolyse

Pour caractériser l'électrolyse de l'eau, deux tensions thermodynamiques sont généralement utilisées.

- La tension de cellule réversible  $V_{rev}$  qui représente la tension théorique minimale nécessaire pour déclencher la réaction d'électrolyse. C'est-à-dire que si nous fournissons exactement cette tension à une cellule, la réaction devrait se produire. Néanmoins, dans des conditions pratiques, une tension légèrement supérieure à  $V_{rev}$  est nécessaire pour surmonter les barrières cinétiques existantes dans l'électrolyseur.

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{n F} \quad (6)$$

- La tension thermo-neutre  $V_{tn}$  correspond à l'énergie électrique qu'il faut apporter à l'électrolyseur pour effectuer la réaction sans générer ni consommer d'énergie thermique au préalable. En d'autres termes, à cette tension, la réaction d'électrolyse est « neutre » d'un point de vue thermique, elle ne consomme ni ne produit de chaleur. Si une tension inférieure à  $V_{tn}$  est utilisée, la réaction aurait besoin d'une source externe de chaleur pour continuer. Si une tension supérieure  $V_{tn}$  est utilisée à la place, cela entraînerait une production de chaleur au cours de la réaction.

$$V_{tn} = \frac{\Delta H}{n F} \quad (7)$$

Où  $n$  est le nombre de moles d'électrons transférés pour une mole d'hydrogène ( $n = 2$ ) et  $F$  est la constante de Faraday, qui représente la charge d'une mole d'électrons (96 485 C/mol)

Si nous remplaçons les valeurs de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  dans les équations (6) et (7) la tension de cellule réversible est  $V_{rev} = 1,229 V$ . D'autre part, la tension thermo-neutre  $V_{tn} = 1,48 V$ , soulignant le seuil d'énergie électrique auquel le processus d'électrolyse ne consomme ni produit de la chaleur.<sup>60-62</sup>

Lorsque l'électrolyseur opère dans des conditions non standard, il est essentiel de calculer la tension de la cellule en utilisant l'équation de Nernst, selon la relation

(8). Cette équation doit être appliquée individuellement pour chacune des électrodes de l'électrolyseur, à noter l'anode et la cathode.

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2}^2 a_{O_2}}{a_{H_2O}^2} \quad (8)$$

où  $a$  est l'activité des réactifs ou produits et  $R$  la constante universelle des gaz.

Si la thermodynamique permet de comprendre l'électrolyse de l'eau, les applications réelles présentent un autre niveau de complexité. En pratique, plusieurs éléments de pertes d'énergie sont présents dans les électrolyseurs. Ces facteurs impactent grandement l'efficacité de l'électrolyseur ainsi que la production de  $H_2$ .

### III.3. Principales technologies d'électrolyse d'eau

L'électrolyse de l'eau a connu beaucoup d'améliorations durant les dernières décennies. Parmi ces améliorations, trois types distincts d'électrolyseurs sont largement étudiés, chacun avec ses propres mérites et applications.<sup>63,64</sup>

#### III.3.1. Electrolyseur alcalin (EA)

L'électrolyseur alcalin (Figure 5-a) est la technologie la plus ancienne et la plus mature. L'EA utilise une solution aqueuse alcaline telle que l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH). Alors que c'est une technologie bien connue, son efficacité est inférieure à celle des autres technologies qui ont émergé. En revanche, elle utilise des métaux non précieux, qui ne coûtent pas chers, ceux sont des catalyseurs accessibles, comme les alliages de nickel et de fer, ce qui la rend une solution de choix pour la production d'hydrogène.<sup>61,62,65-69</sup>

#### III.3.2. Electrolyseur à membrane échangeuse (EMEP)

Les EMEP (Figure 5-c), représente une version plus moderne du concept de l'électrolyse de l'eau, car ils utilisent des électrolytes en polymère solide, ce qui permet d'avoir des électrolyseurs compacts et qui fonctionnent à des densités élevées. Cela rend les EMEP idéales pour l'intégration avec des sources d'énergie renouvelables, car ils sont rapidement stabilisés. Malheureusement, les EMEP sont chers, car ils utilisent des électrodes à base de métaux précieux comme le platine, ce qui retarde leurs utilisations à grande échelle.<sup>70,71</sup>

### III.3.3. Electrolyseur à oxydes solide (EOS)

Pour réduire l'énergie électrique nécessaire pour induire l'électrolyse de l'eau, travailler en conditions de températures extrêmes peut être une possibilité. Les EOS (Figure 5-b) utilisent des électrolytes à base de céramiques solide comme électrolyte, et peuvent opérer à des températures allant jusqu'à 800°C, ce qui améliore l'efficacité de l'électrolyse. Les EOS constituent une technologie très prometteuse, mais qui n'a pas encore atteint le niveau de maturité nécessaire pour une industrialisation à grande échelle.<sup>72-74</sup>

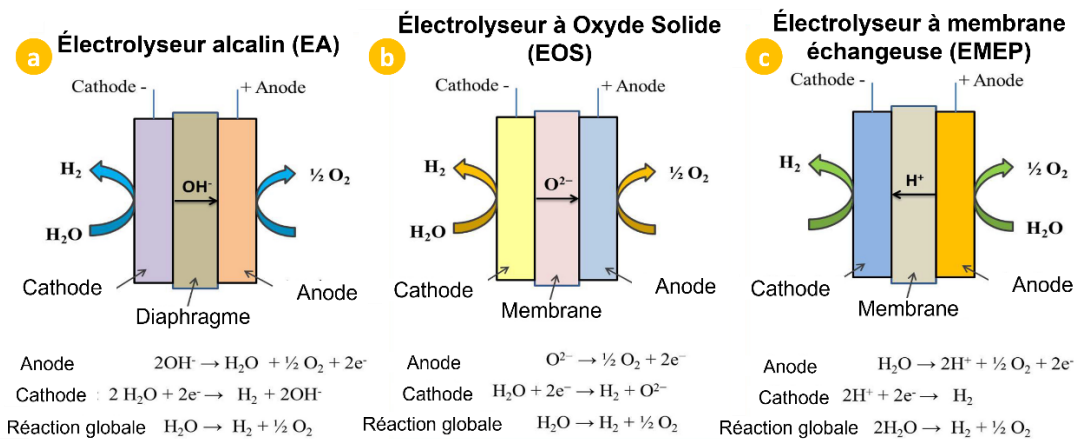


Figure 5 : représentation schématique des trois principales technologies d'électrolyse d'eau : a) électrolyseur alcalin (EA), b) électrolyseur à oxydes solides (EOS) et c) électrolyseur à membrane échangeuse de protons (EMEP).<sup>75</sup>

Pour optimiser les performances des électrolyseurs alcalins, une compréhension approfondie de la thermodynamique et de la cinétique qui les régissent est importante. Cela implique d'étudier comment ces facteurs impactent l'efficacité et les pertes d'énergie dans le processus d'électrolyse.

### III.4. Facteurs de pertes d'énergies dans les électrolyseurs alcalins

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, elles doivent surmonter diverses barrières énergétiques, ce qui nécessite une tension adéquate. Ces barrières sont illustrées par la Figure 6 qui fait une analogie entre l'électrolyseur et les différentes résistances qu'il contient avec un circuit électrique équivalent. Ces barrières comprennent :

- **La résistance électrique du circuit extérieure** : il s'agit de la résistance due aux composants électriques et aux connecteurs à l'extérieur de l'électrolyseur.
- **Les énergies d'activation** : les énergies nécessaires pour initier les réactions électrochimiques sur la surface des électrodes.
- **Résistance des bulles formées** : comme des bulles de  $H_2$  et  $O_2$  qui se forment sur la surface de l'électrode, elles induisent une résistance supplémentaire par l'obstruction qu'elles génèrent au transport de masse.<sup>69,76,77</sup>
- **Résistances du transfert ionique** : cette résistance est associée au mouvement ionique dans la solution électrolytique.

L'analyse de ces barrières nécessite une compréhension de la thermodynamique, de la cinétique, et des phénomènes de transport. En termes simples, en raison de ces barrières, le système a besoin de plus d'énergie que ce que la théorie a prédit. Cette énergie supplémentaire nécessaire est la surtension  $\eta$ .

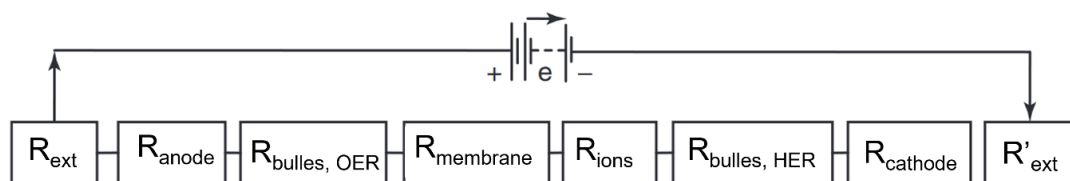


Figure 6 : Circuit électrique faisant analogie avec les résistances dans l'électrolyseur alcalin<sup>52</sup>

La résistance totale dans l'électrolyseur est la somme de toutes les résistances comme montré sur l'équation (9).

$$R_{tot} = R_{ext} + R_{anode} + R_{bulles, OER} + R_{membrane} + R_{ions} + R_{bulles, HER} + R_{cathode} + R'_{ext} \quad (9)$$

La présence de ces résistances augmente la tension nécessaire pour provoquer l'électrolyse, ce qui réduit l'efficacité énergétique globale du processus. Cette augmentation de tension, connue sous le nom de surtension, représente dans un électrolyseur l'écart entre la tension théoriquement nécessaire pour que l'électrolyse de l'eau puisse se produire, et la tension réellement appliquée pour lancer et maintenir la réaction. La Figure 7 illustre les courbes de polarisation de HER et OER qui montre clairement que cette tension nécessaire pour atteindre une densité de courant spécifique (par exemple,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) est un indicateur direct de l'impact de ces résistances internes.

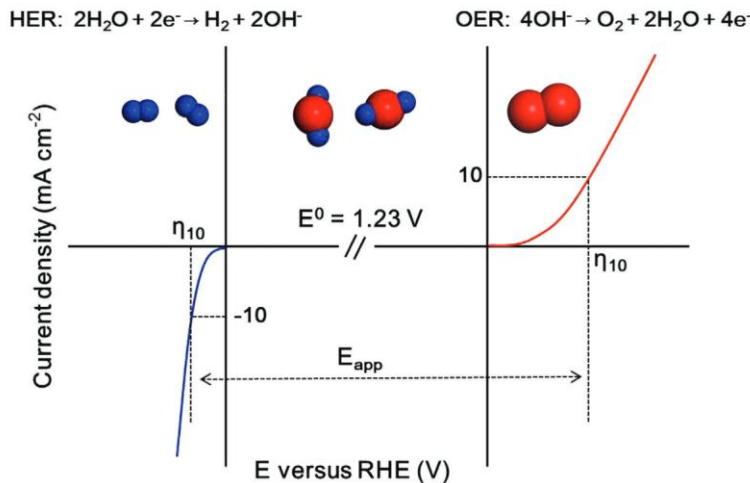


Figure 7 : courbes de polarisation HER et OER.  $\eta_{10}$  représente le surpotentiel nécessaire pour obtenir une densité de courant de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .<sup>53,78</sup>

Pour surmonter les résistances dans les électrolyseurs, la recherche se concentre sur plusieurs domaines clés. Le développement de nouveaux matériaux d'électrodes plus efficaces, en investiguant de nouveaux alliages ou revêtements pour améliorer la conductivité et la durabilité, réduit ainsi les pertes énergétiques. Optimiser les processus de transfert de masse et la gestion des pertes de chaleur est également important pour améliorer l'efficacité énergétique, notamment en perfectionnant la conception des cellules pour une meilleure dissipation de la chaleur. De plus, l'ajustement des paramètres opérationnels peut contribuer à l'augmentation du rendement global. Enfin, l'étude du comportement des bulles de gaz au sein de

l'électrolyseur - leur formation, leur mouvement et leur impact sur les surfaces des électrodes – peut conduire à des innovations pour minimiser leur effet inhibiteur sur l'efficacité de l'électrolyse.<sup>62,79,80</sup>

## III.5. Efficacité de l'électrolyse de l'eau

### III.5.1. Efficacité énergétique

L'électrolyse de l'eau est cruciale pour la production d'hydrogène, car elle dissocie la molécule d'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Sa performance dépend largement de son efficacité, représentée par l'équation (10), où ( $\varepsilon$ ) indique la portion d'énergie électrique convertie par la cellule d'électrolyse en énergie chimique stockée en tant qu'hydrogène:

$$\varepsilon = \frac{W_t}{W_r} \quad (10)$$

Deux termes sont primordiaux pour comprendre l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique par électrolyse :

- $W_r$  représente la quantité d'énergie électrique totale fournie à l'électrolyseur pour un temps donné  $t$ . Elle est le produit de la tension  $U_{cell}$ , du courant  $I$  et le temps  $t$  (voir équation (11)).
- $W_t$  est l'énergie utilisée pour la dissociation de la molécule H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>

En théorie, une quantité d'énergie précise est nécessaire pour briser H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Cependant, en raison des barrières énergétiques dans l'électrolyseur, l'énergie réellement dépensée est souvent plus élevée.

$$W_r = U_{cell} \cdot I \cdot t \quad (11)$$

Plusieurs facteurs, notamment la température de fonctionnement, la pression et la densité de courant, influencent l'efficacité. La Figure 8 donne une vue d'ensemble sur les principaux éléments qui peuvent impacter l'efficacité. Bien qu'il existe des méthodes pour augmenter l'efficacité des électrolyseurs, chacune implique souvent un compromis entre les investissements initiaux, appelés « Capital expenditure » (Capex), qui se réfère aux dépenses en capital, c'est-à-dire les investissements initiaux

réalisés pour acquérir ou améliorer des actifs physiques tels que des équipements, des infrastructures, ou des technologies. Ces dépenses sont souvent importantes et réalisées en vue de bénéfices futurs sur le long terme, et les coûts opérationnels, appelés « Operational expenditure » (Opex), qui désignent les coûts opérationnels ou les dépenses courantes nécessaires pour le fonctionnement quotidien de l'équipement ou de l'entreprise. Cela inclut les coûts liés à la maintenance, les dépenses énergétiques, et autres frais généraux nécessaires à l'opération continue des actifs.

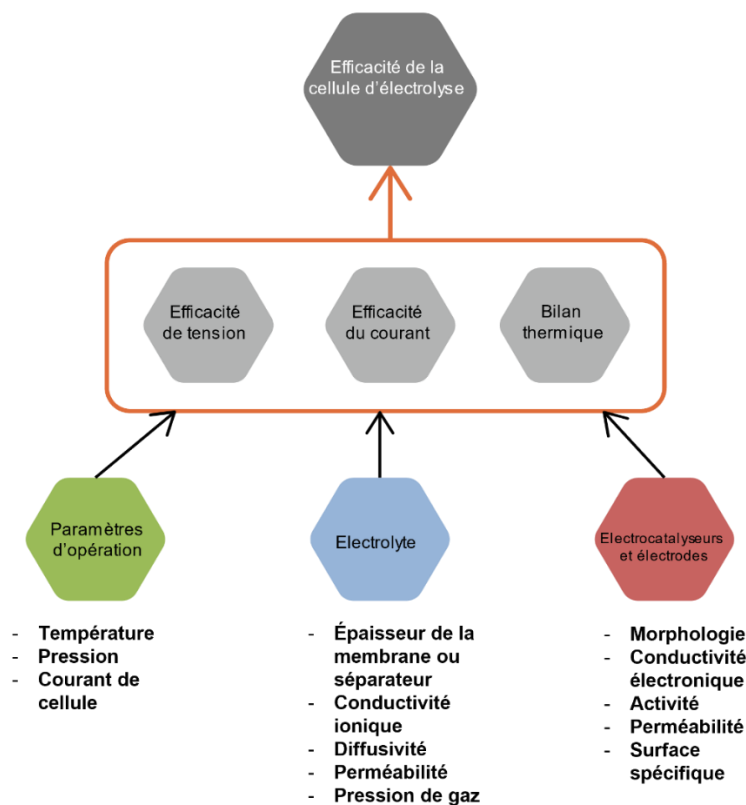


Figure 8 : schéma représentant les éléments qui influencent l'efficacité de l'électrolyseur<sup>54</sup>

### III.5.2. Efficacité faradique pour une cellule d'électrolyse d'eau

L'efficacité faradique  $\epsilon_F$  est une grandeur clé qui permet d'estimer la quantité d'énergie électrique qui a efficacement initiée les réactions électrochimiques HER et OER (voir les équations (12) et (13)). En d'autres termes, nous pouvons savoir avec quelle efficacité une cellule peut exploiter les électrons pour déclencher les réactions anodiques et cathodiques.

$$(\varepsilon_F)^{anodique} = F \frac{(dn_{O_2}/dt)}{i} \times 100 \quad (12)$$

$$(\varepsilon_F)^{cathodique} = F \frac{(dn_{H_2}/dt)}{i} \times 100 \quad (13)$$

L'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse ne se limite pas à l'optimisation des paramètres entrants (pression, température, etc.). Elle requiert une compréhension approfondie de l'électrochimie. Pour des performances optimales, l'efficacité faradique doit être proche de 100 %, ce qui signifie que la plupart de l'énergie électrique fournie est utilisée pour les réactions HER et OER.<sup>37,53,81-84</sup>

### III.6. Caractéristiques essentielles dans la sélection du catalyseur

Dans les électrolyseurs alcalins, les meilleures électrodes doivent posséder plusieurs caractéristiques essentielles :

- Résistance à la corrosion, essentielle pour assurer la durabilité des électrodes et de l'électrolyseur.
- Conductivité électronique élevée, pour garantir un transport d'électrons efficace.
- Surface active importante avec un fort effet catalytique pour faciliter les réactions rapides et maximiser le rendement de la réaction.

### III.7. La réaction d'HER

#### III.7.1. Introduction à l'HER

L'HER est un processus électrochimique au cœur de l'électrolyse de l'eau, permettant la production d'hydrogène, une source d'énergie propre et renouvelable. Cette réaction contribue à la transition énergétique vers des sources moins carbonées, étant donné l'importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique pour stocker et transporter l'énergie. Comprendre et optimiser l'HER est primordial pour le

développement de technologies d'électrolyse de l'eau efficaces, durables et moins coûteuses, ouvrant la voie à une utilisation accrue de l'hydrogène au quotidien.

### III.7.2. Mécanismes catalytiques de l'HER<sup>85,86</sup>

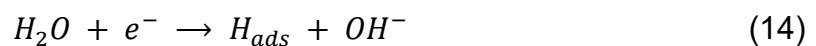
Dans les solutions alcalines, le processus de l'HER se déroule en plusieurs étapes, suivant principalement les mécanismes Volmer — Tafel ou Volmer — Heyrovsky.<sup>87</sup> Ces processus sont différents de ceux observés dans l'HER en milieu acide, où la molécule d'H<sub>2</sub>O interagit avec le site actif de la cathode. Un électron est transféré de l'électrode à la molécule d'eau, ce qui facilite la rupture de la liaison O-H, aboutissant à un atome d'hydrogène adsorbé (H<sub>ads</sub>) sur la surface de l'électrode et à la libération de l'ion hydroxyde OH<sup>-</sup> dans l'électrolyte.<sup>88</sup> Par la suite, deux voies sont possibles : le mécanisme de Tafel, qui produit H<sub>2</sub> en combinant deux atomes d'hydrogène adsorbés, ou l'autre voie, celle de la réaction de Heyrovsky, conduisant à la formation de H<sub>2</sub> après l'interaction entre un atome d'hydrogène adsorbé et une molécule H<sub>2</sub>O.

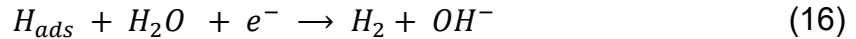
La cinétique de l'HER dans les milieux alcalins est plus lente que celle en milieu acide, en raison de la difficulté de briser la liaison d'O-H dans l'eau. De plus, la variabilité de la capacité d'adsorption de l'hydrogène selon les environnements contribue à cette cinétique plus lente. Il est important de noter que ces explications restent hypothétiques, car l'étude de ce processus est toujours en cours.<sup>85,89,90</sup>

La réaction d'évolution d'hydrogène n'intéresse pas seulement la communauté scientifique, elle est aussi cruciale dans plusieurs processus industriels. Comprendre ces mécanismes, et surtout en milieu alcalin, est essentiel pour l'optimisation des systèmes électrocatalytiques, qui rendent ainsi la production de H<sub>2</sub> plus efficace et durable.<sup>89,91</sup>

La cinétique de l'HER sur les métaux nobles dans les milieux acides est rapide et peut être enclenchée seulement avec quelques millivolts.<sup>92,93</sup> En milieu alcalin, cette réaction devient lente même avec des métaux nobles.

En milieu alcalin, le mécanisme réactionnel de l'HER se fait en deux étapes (14) et (15), l'équation (16) représente une alternative à l'équation (15).<sup>90</sup> :





### III.7.3. Catalyseurs pour l'HER

La course vers une production d'hydrogène économique et durable met l'accent sur l'importance du développement de catalyseurs HER efficaces. Les catalyseurs à base de métaux de transition non précieux sont sous les projecteurs, en raison des défis économiques inhérents aux métaux nobles et des limites de performance des catalyseurs sans métal.<sup>94-96</sup>

Le nickel, bien qu'il ne soit pas le meilleur choix pour le HER en milieu alcalin, se distingue dans les électrolyseurs alcalins d'eau, par son prix accessible et son activité HER acceptable. Des améliorations ont été apportées au nickel, comme l'utilisation d'alliages Ni-Mo qui affichent des activités intéressantes en comparaison avec d'autres alliages.<sup>97-100</sup> Le dopage de la surface du nickel avec l'azote est une autre méthode qui permet d'améliorer la performance de HER, pour obtenir une surtension de 42 mV pour une densité de courant égale à 10 mA cm<sup>-1</sup>, ce qui se rapproche des performances du platine pour l'HER.<sup>101</sup> Les métaux et alliages de métaux comme le cobalt et le cuivre rivalisent avec des catalyseurs à base de platine (Pt/C) et parfois les dépassent.<sup>102-105</sup> Le principal défi de ces métaux et alliages est leur stabilité dans les conditions alcalines.

Comme pour l'OER, un grand intérêt est porté aux chalcogénures des métaux de transition pour l'HER, en particulier MoS<sub>2</sub>, dont l'efficacité est attribuée à ses surfaces actives sur les bords, qui peuvent être fonctionnalisées avec des nanomatériaux, mais il reste instable en milieu alcalin.<sup>106,107</sup>

Pour la réaction de HER, les métaux nobles du groupe de platine sont la référence, mais leurs prix élevés et leurs raretés rendent leur utilisation à grandes échelles difficile. C'est pour cette raison qu'un intérêt grandissant est porté à l'utilisation des métaux de transitions qui sont abondants sur notre planète, comme le Ni, Co, Fe, Mo et Zn, et qui se distinguent pour leur activité et stabilité dans les milieux alcalins.<sup>108,109</sup> Parmi les solutions, la création de sulfures ternaires avec des métaux comme le Ni et Co pour former des hétérostructures comme MoS<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> semble prometteuse.<sup>53,108-114</sup> D'autres chalcogénures de métaux de transition, tels que CoSe<sub>2</sub>

et FeS<sub>2</sub>, présentent également un potentiel intéressant.<sup>115–119</sup> Mais pour tous ces alliages et métaux, la durabilité reste une préoccupation importante.

Les phosphures de métaux de transition ont été présentés comme catalyseurs potentiels pour HER par Liu et Rodriguez en 2005, et ont été validés expérimentalement par l'équipe de Schaak en 2013.<sup>120,121</sup> Ces catalyseurs qui incluent CoP et Ni<sub>2</sub>P, ont démontrés des performances notables dans le HER dans un électrolyseur alcalin.<sup>122–128</sup> Une méthode de synthèse respectueuse de l'environnement a été proposée par l'équipe de Wan en utilisant la biomasse à base de levure.

Les carbures métalliques se sont révélés être prometteurs pour HER, avec des performances et des propriétés similaires à celles du Pt.<sup>129,130</sup> L'accent a été principalement mis sur les carbures à base de Mo et de W, ce qui laisse imaginer un futur prometteur et inexploré pour d'autres carbures métalliques.<sup>131</sup>

## III.8. La réaction d'OER

### III.8.1. L'importance et défis de l'OER

La réaction d'évolution de l'oxygène a donné naissance à plusieurs applications technologiques, telles que le stockage d'énergie, les électrolyseurs et les batteries. Les chercheurs ont fait beaucoup d'efforts pour comprendre ses mécanismes. Néanmoins, à ce jour, le mécanisme exact de l'OER n'est pas encore pleinement appréhendé, car c'est une réaction complexe qui se déroule en plusieurs étapes électroniques et multiprotoniques<sup>132</sup>, ce qui rend la cinétique plus lente et par conséquent réduit l'efficacité de l'électrolyseur. De plus, le mécanisme peut varier d'un catalyseur à un autre.<sup>133–137,137</sup>

- **En milieu acide**, le plus grand défi pour cette réaction est la rareté de catalyseurs stables et efficaces. De nombreux matériaux qui fonctionnent très bien en milieu alcalin se corrodent très rapidement en milieu acide. Des métaux comme l'iridium<sup>138,139</sup> et le ruthénium<sup>140,141</sup>, qui appartiennent au groupe du platine, sont les plus efficaces et durables pour l'OER en milieu acide. En revanche, ce sont des métaux rares et coûteux, rendant leur utilisation peu pratique.<sup>142,143</sup>

- **En milieu alcalin**, d'innombrables catalyseurs à base de métaux non précieux ont montré une activité électrochimique exceptionnelle pour l'OER. Néanmoins, la cinétique de l'OER dans les conditions alcalines est encore plus lente que dans les milieux acides. Par conséquent, des surpotentiels supplémentaires sont générés, ce qui implique le besoin de plus d'énergie électrique pour faire avancer la réaction. De plus, la présence d'ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) dans le milieu peut entraîner la formation d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques à la surface des électrodes. Cela peut avoir un impact sur l'efficacité et la stabilité du catalyseur.

### III.8.2. Mécanisme d'OER

Comme mentionné précédemment, le mécanisme de l'OER sur les oxydes de métaux comprend plusieurs étapes (Figure 9).

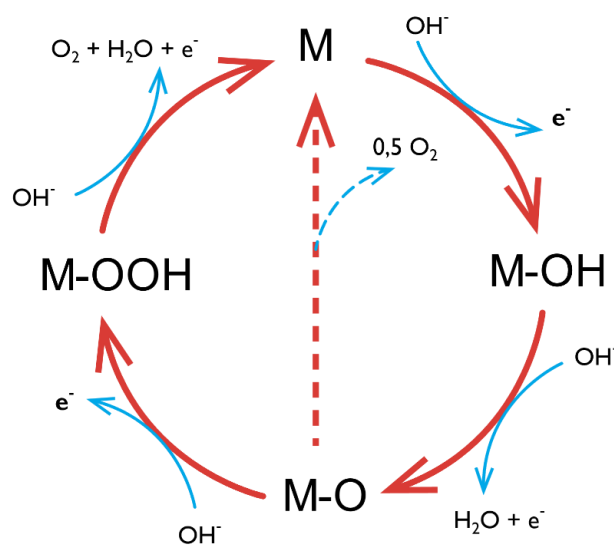


Figure 9 : mécanisme général de l'OER. M représente le site actif qui réagit.<sup>144</sup>

- Le site actif  $M$  attire et se combine avec un ion hydroxyle. Un seul électron est transféré de  $\text{OH}^-$  pour former  $M\text{-OH}$  sur le site actif.
- $M\text{-OH}$  se transforme en  $M\text{-O}$  en subissant l'élimination simultanée d'un proton et d'un électron.

Deux voies possibles se présentent :

- 1-Interaction nucléophile : M-O attire un anion hydroxyle, accompagné d'une oxydation à un électron, ce qui résulte en la formation de M-OOH (hydroperoxyde). Ensuite, lors d'un transfert combiné d'un électron et d'un proton, M-OOH revient au site actif d'origine M en libérant O<sub>2</sub>.
- 2- Fusion de M-O : Une fusion directe entre deux structures M-O peut également se produire. Cette combinaison libère immédiatement O<sub>2</sub> et revient à son état initial M.

Souvent lors de l'OER, la formation ou la décomposition de M-OOH est l'étape limitante, mais cela peut varier d'un catalyseur à l'autre.

### III.8.3. Catalyseurs pour l'OER

Comme nous l'avons déjà présenté, l'OER est une réaction très importante pour beaucoup d'industries, et le choix du catalyseur pour cette réaction est essentiel. En général, trois types de catalyseurs ont été étudiés par les chercheurs : les métaux nobles tels que l'iridium et le ruthénium, d'autres métaux de transition moins coûteux, et les matériaux à base de carbone.

Les métaux nobles comme l'iridium et le ruthénium ont montré des performances remarquables pour l'OER en milieu alcalin. Néanmoins, ils ont un sérieux inconvénient, ils ne sont pas seulement très chers et rares, mais ils peuvent aussi être instables quand des potentiels élevés sont appliqués.<sup>145,146</sup>

Les catalyseurs à base de métaux de transition ont émergé comme des candidats prometteurs pour l'OER, étant donné leur activité, leur stabilité ainsi que leur prix, qui peuvent être accessibles aux industriels. Le nickel est apparu comme un catalyseur prometteur en raison de ses propriétés électroniques favorables pour l'OER dans les électrolyseurs d'eau.<sup>147,148</sup> Aussi des métaux de transition comme le cobalt, manganèse et le fer ont été étudiés intensivement ces dernières années.<sup>147,149–152</sup>

Les hydroxydes des métaux de transition sont également largement étudiés.<sup>153–155</sup> Les chercheurs ont montré que l'ajout d'une petite quantité de fer dans Ni(OH)<sub>2</sub> peut grandement améliorer leur activité et stabilité dans le cadre de l'OER.<sup>147,156</sup> Koper et al. ont mis en évidence que certains métaux, quand intégré au Ni(OH)<sub>2</sub>, peuvent en effet améliorer l'activité OER, avec NiFe apparaissant comme le chef de file de cette

étude.<sup>157</sup> Par conséquent, l'hydroxyde de NiFe est devenu un point central des études récentes.<sup>158–162</sup> Les chercheurs explorent une myriade d'approches pour augmenter le nombre des sites actifs en améliorant la surface ou la conductivité électrique, par exemple en le fusionnant avec des matériaux de carbone conducteurs.<sup>163–166</sup>

Les récentes recherches ont mis en exergue les chalcogénures des métaux de transition, en particulier ceux à base de Ni et Co, pour leurs propriétés diverses ainsi que les promesses qu'ils offrent vis-à-vis de l'OER. Parmi les chalcogénures, les sulfures, les sélénures et les tellures sont aussi largement étudiées actuellement.<sup>167</sup>

## **IV. Moteurs thermiques : principes, défis et opportunités**

L'ère industrielle a été marquée par l'apparition des MCI, qui ont changé le paysage du transport terrestre, maritime et aérien. Le développement remarquable de ces moteurs est dû à leur simplicité, leur robustesse, et leur rapport puissance-poids élevé. Les MCI transforment l'énergie chimique contenue dans les combustibles en énergie mécanique par la combustion d'un mélange air-carburant considéré comme fluide de travail.<sup>168</sup>

### **IV.1. Fonctionnement des MCI**

#### **IV.1.1. Types de MCI : moteurs à essence (SI) et diesel (CI)**

Les MCI se différencient principalement en deux catégories : les moteurs à allumage par étincelle (Spark Ignition, SI) et les moteurs à allumage par compression (Compression Ignition, CI) (voir la Figure 10).<sup>169</sup>

- Moteurs SI : plus généralement appelés moteurs à essence, ils utilisent une étincelle pour enflammer le mélange air-carburant. Ces moteurs sont largement utilisés dans les véhicules légers.
- Moteurs CI : connus sous le nom de moteurs diesel, ils compriment l'air à une température suffisamment élevée pour enclencher l'auto-allumage du

carburant injecté. Ces moteurs sont privilégiés pour leur efficacité énergétique, en particulier dans les applications lourdes comme les véhicules de transport.

Il existe deux types de MCI qui dominent le marché des véhicules, les moteurs à allumage par étincelle « Spark ignition » (SI), également connu sous le nom de moteur essence, et les moteurs à allumage par compressions (CI), plus communément appelés moteurs diesel. Bien que ces deux moteurs partagent un grand nombre de concepts fondamentaux, la grande différence se manifeste dans la manière dont se produit la combustion du carburant. Dans les moteurs SI le carburant est allumé par une étincelle, alors que dans les moteurs CI, c'est le carburant comprimé qui s'autoallume, car il dépasse sa température de combustion.

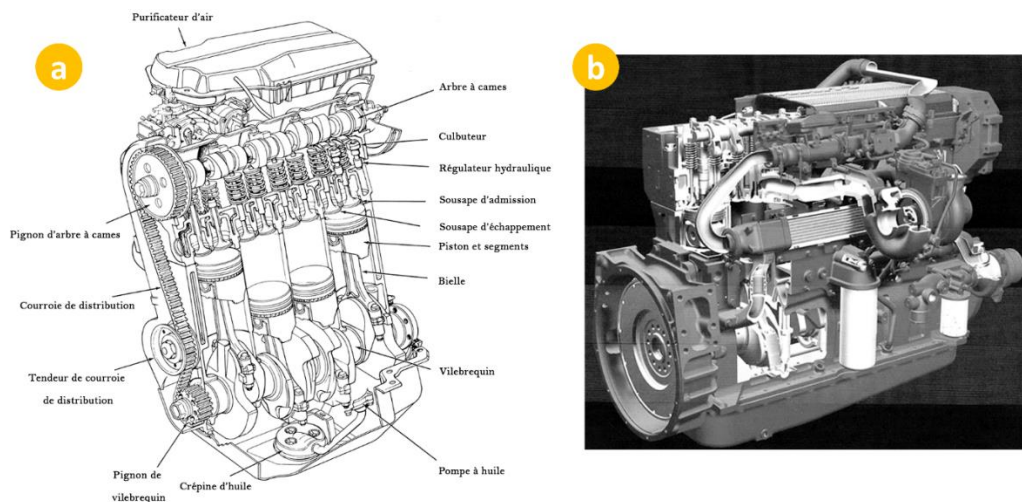


Figure 10 : a- moteur essence b- moteur diesel<sup>168</sup>

Bien que les moteurs CI soient généralement plus efficaces que les moteurs SI en raison de leur taux de compression plus élevé, ils nécessitent des systèmes d'injection plus complexes et coûteux, afin de répondre aux normes et réglementations strictes sur les émissions de particules d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

#### **IV.1.2.Limites des moteurs thermiques traditionnelles : efficacité, émissions**

La compréhension des défis et contraintes associés à l'utilisation des MCI est cruciale pour l'amélioration de leur efficacité et la réduction de leurs émissions. Cette connaissance permet de connaître les aspects du fonctionnement et de la conception des MCI qui peuvent être améliorés. L'efficacité d'un moteur thermique est cruciale car

elle détermine la proportion d'énergie du carburant qui est convertie en travail utile. Plus cette efficacité est élevée, moins de carburant est consommé, ce qui a des implications positives tant du point de vue économique qu'environnemental. Toutefois, l'efficacité est souvent limitée dans les moteurs thermiques en raison des pertes diverses.<sup>170</sup>

- **Pertes thermiques** : La majeure partie de l'énergie du carburant est perdue sous forme de chaleur plutôt que d'être transformée en travail mécanique. Ces pertes découlent de la seconde loi de la thermodynamique, qui stipule qu'aucun processus n'est parfaitement efficace. Plus concrètement, la chaleur qui échappe du cylindre, les pertes dans le système d'échappement et la chaleur perdue dans le refroidissement contribuent à ces pertes thermiques.<sup>168</sup>
- **Perte par frottement** : Les mouvements des composants mécaniques engendrent des frottements, particulièrement au niveau des pistons, des bielles et des arbres à cames. Ces frottements, bien que minimisés par les technologies modernes d'huiles et de lubrifiants, entraînent une réduction de l'efficacité globale du moteur.<sup>170,171</sup>
- **Inefficacité de la combustion** : Plusieurs facteurs peuvent compromettre une combustion optimale. Un mauvais mélange air-carburant, les détonations, un temps d'allumage inapproprié, une qualité variable du carburant et certaines caractéristiques de conception du moteur peuvent tous contribuer à l'inefficacité de la combustion.

La performance des moteurs thermiques traditionnels est fonction de nombreuses variables. Malgré leurs contraintes inhérentes, l'évolution constante des techniques de recherche et développement ouvre la voie à des innovations majeures. Des adaptations telles que la récupération de chaleur résiduelle, l'injection directe et la turbocompression contribuent significativement à une amélioration de leur efficacité.<sup>169</sup>

Même si les performances des moteurs thermiques demeurent un enjeu majeur, il est impératif de considérer l'impact environnemental de ces moteurs. En effet, quelle que soit la performance d'un moteur, ses émissions ont des conséquences directes et souvent préjudiciables sur l'environnement et la santé publique.

D'autre part, l'introduction de l'hydrogène comme carburant complémentaire dans les MCI peut être considérée comme une innovation prometteuse. En effet, l'injection de l'hydrogène, même en petites quantités, peut grandement améliorer l'efficacité de la combustion et réduire les émissions nocives. C'est une technique qui profite de la combustion rapide de l'hydrogène ce qui permet d'obtenir des meilleures performances du moteur ainsi que réduire l'empreinte.

#### **IV.1.3.Émissions des moteurs thermiques traditionnels**

Les MCI, qu'ils soient à essence ou à diesel, dégagent principalement des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), des oxydes de carbone ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) et des hydrocarbures non réagis (HC), dont la quantité peut varier en fonction de la configuration du moteur ainsi que de son fonctionnement intérieur. Bien que les moteurs CI génèrent des niveaux de  $\text{NO}_x$  comparables aux moteurs SI, ils produisent moins d'hydrocarbures, mais davantage de particules fines.<sup>168</sup> En plus de la production de GES<sup>20,172</sup>, ces polluants peuvent provoquer des problèmes respiratoires, ainsi qu'intensifier les affections pulmonaires chroniques chez les êtres vivants.<sup>173-175</sup>

Face à ces enjeux sanitaires et environnementaux auxquels les MCI participent grandement, les chercheurs ont développé et incorporé des technologies avancées, comme des filtres à particules, et des convertisseurs catalytiques, dans les nouveaux véhicules pour réduire les émissions de GES et améliorer leur efficacité thermique.<sup>176</sup> Choisir des carburants avec un faible taux de carbone peut être une autre voie d'optimisation des MCI.<sup>175,177-181</sup>

L'injection de l'hydrogène dans ces moteurs est l'une des possibilités qui suscite beaucoup d'intérêt, surtout parmi les chercheurs des pays en voie de développement, car faire une transition des MCI à des moteurs électriques ou à piles à combustibles sera difficile, au vu du coût de ces véhicules.

# V. L'impact de l'injection d'hydrogène dans les moteurs thermiques

Les recherches sur l'injection de l'hydrogène ou d'un mélange stœchiométrique de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (HHO) dans les MCI pour réduire les émissions de GES et améliorer leur efficacité énergétique ont largement augmenté ces dernières années.<sup>18,182,183</sup> En effet, l'injection de l'hydrogène dans les MCI permet de les transformer en systèmes plus propres et efficaces.<sup>184-186</sup>

## V.1. Hydrogène : le carburant du futur

### V.1.1. L'émergence de l'hydrogène comme carburant additionnel : un historique

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant remonte au 19<sup>e</sup> siècle, suite à la découverte du principe de l'électrolyse de l'eau. Son utilisation comme carburant a été étudiée pendant longtemps pour sa capacité à brûler efficacement dans les mélanges pauvres en carburant.<sup>187</sup> Dans les années 1970, pendant la crise énergétique, l'intérêt pour l'hydrogène comme carburant alternatif a augmenté drastiquement.<sup>188-190</sup> Depuis lors, l'hydrogène a été étudié en tant que carburant pur, mais plus récemment, il a également été exploré comme carburant additionnel dans les moteurs à combustion interne fonctionnant avec des carburants traditionnels tels que l'essence ou le diesel. L'ajout d'hydrogène a été observé pour améliorer la combustion du carburant principal, réduisant ainsi les émissions et augmentant potentiellement l'efficacité.<sup>18,191</sup>

### V.1.2. L'hydrogène en tant que carburant : propriétés et potentiels

L'utilisation pratique de l'hydrogène comme carburant est mise au défi par sa faible densité énergétique volumique, ce qui nécessite une adaptation fondamentale des infrastructures actuelles, conçues pour des carburants à haute densité volumétrique. Il semble judicieux de produire l'hydrogène directement dans les véhicules dotés de MCI et de l'injecter ensuite dans le moteur. Cette approche permet de répondre aux problèmes associés à la conservation et au transport de l'hydrogène en le générant là où il est nécessaire - une perspective très prometteuse.

L'électrolyse offre alors une grande flexibilité puisqu'elle peut être appliquée aussi bien aux véhicules individuels qu'à des infrastructures industrielles à grande échelle. Elle favorise ainsi une intégration harmonieuse dans les infrastructures énergétiques existantes tout en réduisant les risques liés au transport et au stockage d'importantes quantités d'hydrogène. Elle augmente aussi l'autonomie énergétique des pays en réduisant leur dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles importés, contribuant ainsi à renforcer leur résilience énergétique et par là même leur sécurité. En résumé, l'électrolyse de l'eau assistée par des matériaux électrocatalytiques avancés s'affirme comme un pilier essentiel pour construire un avenir énergétique plus propre et autonome.

## V.2. Types des systèmes d'injection

Les modes d'administration d'hydrogène aux moteurs à combustion interne peuvent être séparés en deux groupes : l'injection directe et l'injection via le collecteur (ou injection portative).<sup>192</sup> Ces deux techniques sont couramment employées pour introduire l'hydrogène dans la chambre de combustion du moteur.

- **Injection par le collecteur** : Dans cette forme d'alimentation en hydrogène, l'élément est introduit dans le collecteur d'admission avant la valve d'admission du moteur. De cette manière, l'hydrogène se mélange avec l'air aspiré par le moteur avant qu'il entre dans la chambre de combustion.<sup>192</sup>
- **Injection directe** : Avec ce type d'alimentation, l'hydrogène est injecté directement dans la chambre de combustion du moteur. L'injection a généralement lieu à travers un injecteur placé sur la culasse du moteur. Cette procédure permet de contrôler avec précision le timing ainsi que la quantité d'hydrogène introduite dans la chambre.<sup>192</sup>

L'injection directe est plus sécuritaire et permet une gestion plus efficace du processus d'injection, ce qui améliore considérablement l'efficacité de la combustion.<sup>193-198</sup>

# VI. Optimisation des MCI par injection d'hydrogène / HHO

## VI.1. Introduction à l'injection de l'hydrogène / HHO

L'utilisation d'hydrogène ou de gaz HHO (un mélange stœchiométrique d'hydrogène et d'oxygène produit par électrolyse de l'eau) comme additif dans les moteurs à combustion interne promet des améliorations en matière d'efficacité de combustion et de réduction des émissions polluantes.<sup>184</sup>

L'hydrogène ou le HHO, introduit dans la chambre de combustion d'un MCI agit comme un additif pour la combustion. Il favorise une combustion presque complète des hydrocarbures contenus dans le carburant principal.<sup>184</sup>

Les avantages potentiels de cette méthode comprennent une augmentation de l'efficacité thermique du moteur et une diminution de la consommation de carburant. De plus, on observe une nette réduction des émissions polluantes telles que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les hydrocarbures non brûlés (HC).<sup>199</sup> Le HHO est un mélange de dihydrogène (H<sub>2</sub>) et de dioxygène (O<sub>2</sub>), présentant des caractéristiques similaires à celles de l'hydrogène pur. Toutefois, il est produit directement par l'électrolyse de l'eau sans séparation des gaz.

## VI.2. Amélioration de l'efficacité énergétique et réduction des émissions dans les moteurs à essence et diesel

Incorporer de l'hydrogène ou du HHO au carburant dans un MCI peut optimiser significativement le rendement énergétique du moteur. L'hydrogène offre des propriétés avantageuses, sa vitesse de combustion laminaire est sept fois plus rapide que celle de l'essence et sa capacité calorifique est plus élevée.<sup>200-202</sup> De plus, sa large plage d'inflammabilité favorise une combustion complète du mélange air-carburant, ce qui renforce le rendement thermique du moteur.<sup>18</sup>

Ceviz et al. ont observé une amélioration substantielle de l'efficacité thermique des moteurs à essence enrichis d'hydrogène en fonction de l'accroissement de la fraction molaire de ce dernier. Plus précisément, une augmentation de la fraction d'hydrogène à 5,28 % a entraîné une réduction des émissions d'hydrocarbures (HC) de l'ordre de 13 %.<sup>203</sup> Cependant, cette modification s'est accompagnée d'une augmentation significative des émissions de NO<sub>x</sub>.<sup>168</sup>

L'étude de Janabi et al., a montré que l'introduction d'une fraction massique de 4 % d'hydrogène dans un moteur à essence entraînait des réductions respectives de 39 % et 49 % des émissions de CO et de NO<sub>x</sub>.<sup>204</sup> De manière similaire, Edward et al. ont rapporté que l'injection de l'hydrogène améliorait l'efficacité thermique de 12 %, réduisait les émissions d'HC de 6 % et entraînait une réduction drastique des émissions de NO<sub>x</sub> de 94 % lors d'une combustion pauvre.<sup>205</sup>

### **VI.2.1. Défis et stratégies de gestion des émissions de NO<sub>x</sub> dans les moteurs à essence**

Selon les travaux de Ma et al., l'ajout d'une fraction d'hydrogène au carburant contribue significativement à la stabilité des moteurs lorsqu'ils fonctionnent en régime de ralenti. Cette amélioration de la stabilité est particulièrement cruciale pour le fonctionnement optimal du moteur dans des conditions de faible puissance. Par ailleurs, l'intégration d'hydrogène au carburant entraîne une réduction notable des émissions polluantes, notamment des hydrocarbures non brûlés (HC) et des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).<sup>206</sup>

L'injection d'hydrogène aux carburants conventionnels, bien qu'elle augmente l'efficacité thermique des moteurs à essence et réduise les émissions de HC<sup>203</sup>, induit une complexité supplémentaire en raison de la hausse de température de combustion due à l'hydrogène, qui engendre une augmentation des émissions de NO<sub>x</sub>.<sup>168,177,207</sup> Pour atténuer ces émissions accrues de NO<sub>x</sub>, l'une des stratégies envisagées est l'utilisation de la recirculation des gaz d'échappement (EGR), qui s'est révélée efficace pour réduire ces émissions tout en améliorant l'efficacité mécanique des moteurs.<sup>208-</sup>  
<sup>211</sup> Cependant, il convient de souligner que, bien que l'EGR contribue à l'amélioration de l'efficacité mécanique, elle peut entraîner une détérioration de la qualité de la combustion, imposant ainsi un compromis technique à considérer.<sup>212,213</sup>

## VI.2.2. Performance et impact environnemental des Moteurs Diesel

Dans le vaste éventail des moteurs à combustion interne, les moteurs diesel se singularisent par leur rendement thermique supérieur, surpassant leurs équivalents fonctionnant à l'essence et émettant une moindre quantité de CO<sub>2</sub>.<sup>168</sup> Cependant, cette performance est accompagnée d'un coût environnemental significatif, les moteurs diesel étant une source notable d'émissions de NO<sub>x</sub> et de particules.

Pour améliorer ces moteurs, des expériences ont été menées avec de l'hydrogène injecté dans les moteurs diesel, générant des résultats prometteurs.<sup>214</sup> L'hydrogène est perçu comme un candidat potentiel pour des combustions plus propres, sans émissions de CO<sub>2</sub> ni de particules. Cependant, son point d'allumage élevé, dû à sa température d'auto-allumage exceptionnellement haute (858 K), soulève des interrogations quant à son utilisation en tant que carburant principal ou additif dans les moteurs diesel.<sup>215-218</sup>

Les progrès dans le domaine des moteurs à combustion ont permis l'intégration de l'hydrogène comme additif dans les moteurs diesel. Au lieu de servir d'agent d'allumage primaire, l'hydrogène, grâce à sa combustion rapide, optimise la réaction du diesel. Dans cette synergie, c'est le diesel qui initie la combustion, tandis que l'hydrogène contribue à l'amélioration de la combustion globale.<sup>219-230</sup> Les travaux de Varde et al. ont révélé une réduction significative des émissions de particules fines suite à l'ajout d'hydrogène.<sup>219</sup> Toutefois, cette configuration a induit une augmentation des émissions de NO<sub>x</sub>, conséquence directe de la dynamique de combustion accélérée de l'hydrogène.<sup>221</sup>

Tomita et al. ont exploré des stratégies pour affiner cette intégration, découvrant que l'ajustement précis du timing de l'injection du diesel rend la combustion plus uniforme.<sup>224</sup> Par ailleurs, la technique de recirculation des gaz d'échappement (EGR) s'est avérée efficace pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub>, bien qu'elle puisse augmenter les émissions de particules fines dans les moteurs conventionnels.<sup>231-233</sup> En réponse aux défis posés par les émissions de NO<sub>x</sub> et de particules fines, la technologie de la combustion à basse température (LTC) a été développée. Cette méthode utilise une proportion plus élevée de gaz d'échappement recyclés (EGR) pour refroidir la combustion, permettant ainsi de brûler le carburant plus proprement et de minimiser la production de fumée et de NO<sub>x</sub>. Dans le cadre de l'amélioration de cette technologie,

l'intégration de l'hydrogène a été explorée : en combinant l'hydrogène avec l'EGR, les résultats ont été encourageants, notamment en ce qui concerne la réduction des émissions des moteurs diesel classiques.<sup>225-229</sup> Enfin, pour aller plus loin dans l'optimisation de la combustion et de l'efficacité énergétique, une nouvelle approche a vu le jour, baptisée "EGR réformé" (REGR). Cette technique consiste à reformer une partie des gaz d'échappement pour produire de l'hydrogène et du CO, qui sont ensuite réintroduits dans la chambre de combustion. Cette stratégie a montré des améliorations notables en termes d'efficacité énergétique, tout en contribuant à réduire les émissions.<sup>228-230</sup>

Miyamoto et al. ont étudié l'impact de l'introduction d'hydrogène dans l'air d'admission d'un moteur diesel. Ils ont observé que les émissions de NO<sub>x</sub> changeaient en fonction du timing d'injection du diesel. L'ajout d'hydrogène a entraîné un retard dans l'allumage lors d'une injection de diesel après le point mort haut (TDC), diminuant ainsi les émissions de NO<sub>x</sub>. Cette recherche indique qu'en modifiant la concentration d'hydrogène, on pourrait réduire encore plus les émissions de NO. Pour parvenir à une combustion à basse température (LTC), ils suggèrent de réguler le moment d'injection du diesel et d'ajuster le taux d'EGR en association avec l'hydrogène.<sup>234</sup>

### **VI.3. Différence entre l'injection de H<sub>2</sub> pur et HHO**

L'évolution technologique pousse à explorer d'autres possibilités et d'autres carburants, tels que le gaz HHO, pour améliorer la combustion dans les moteurs à combustion interne. La combustion de HHO libère de la vapeur d'eau et de l'énergie thermique. L'ajout de HHO aux moteurs optimise la combustion, réduit les émissions nocives et renforce la puissance de freinage, grâce aux propriétés de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce travail s'inspire des travaux existant dans le domaine.

Les travaux de Mohamed et al.,<sup>235</sup> Sharma et al.,<sup>236</sup> ainsi que Bhardwaj et al.,<sup>185</sup> ont tous démontré les avantages de l'introduction du gaz HHO dans les moteurs à essence, notamment une augmentation moyenne de l'efficacité du moteur de 10 à 11,5 % et une réduction de la consommation de carburant pour atteindre 34%. Ces améliorations s'accompagnent d'une baisse notable des émissions polluantes, avec des réductions allant jusqu'à 50% pour les NO<sub>x</sub> et HC. Le KOH à 6 g/L a été identifié comme le catalyseur optimal pour ce processus.

D'autres recherches, telles que celles menées par Musmar et al.,<sup>237</sup> Subramanian et al.,<sup>238</sup> et une série d'études, confirment ces tendances positives, soulignant également une amélioration de l'efficacité thermique, une augmentation de la puissance de freinage, et dans certains cas, une augmentation de la vitesse maximale des motos. Ces résultats convergents illustrent le potentiel du gaz HHO à optimiser la performance des moteurs tout en contribuant à une mobilité plus durable.

En somme, l'injection d'hydrogène ou de HHO dans les moteurs à combustion interne se présente comme une solution prometteuse pour atténuer l'impact environnemental des moteurs thermiques. Cette technique, inspirée de divers travaux dans le domaine, favorise une combustion plus propre et plus efficace. Selon diverses études, l'introduction de HHO dans le moteur peut augmenter significativement l'efficacité du moteur, réduire la consommation de carburant et diminuer les émissions nocives, tout en augmentant la puissance de freinage. L'utilisation de HHO en complément des carburants traditionnels permet ainsi d'atteindre un compromis entre performance et respect de l'environnement, ouvrant la voie à des applications potentielles plus larges dans le secteur des transports.

## VII. Conclusion de chapitre

L'intégration de l'hydrogène ou du gaz HHO dans les moteurs à combustion interne (MCI) représente une étape significative vers la résolution des problèmes environnementaux actuels. Les recherches effectuées jusqu'à ce jour soulignent le potentiel considérable de ces technologies pour augmenter l'efficacité énergétique des moteurs, réduire la dépendance aux combustibles fossiles et diminuer de façon notable les émissions nocives. L'hydrogène, en tant que source d'énergie propre, et le gaz HHO, grâce à ses propriétés exceptionnelles, se présentent comme des solutions prometteuses pour améliorer les performances des MCI.

Le développement d'électrolyseurs à haute performance et efficacité énergétique est crucial pour soutenir une production soutenue d'hydrogène, étant donné que la production de  $H_2/O_2$  est intrinsèquement gourmande en énergie. Il devient donc impératif de développer des électrodes présentant de faibles surtensions et une activité électrocatalytique élevée, tout en assurant une bonne résistance à la

corrosion. Ces innovations sont essentielles pour exploiter pleinement l'hydrogène comme vecteur d'énergie.

Nos recherches futures sur les électrolyseurs alcalins visent à apporter une contribution significative à l'amélioration de ces technologies. En nous focalisant sur l'optimisation de leur conception et de leur fonctionnement, nous espérons lever les barrières techniques actuelles et ouvrir la voie à une utilisation plus large de l'hydrogène comme alternative énergétique propre et durable.

## Références bibliographiques

- (1) International Energy Agency. Key World Energy Statistics 2021; IEA: Paris, 2021. <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021> (accessed 2023-08-14)
- (2) Dancette, M. *BP Statistical Review of World Energy 2022 : les chiffres clés de l'énergie dans le monde. Connaissances des énergies 2022*. <https://www.connaissancesdesenergies.org/bp-statistical-review-world-energy-2022-les-chiffres-cles-de-lenergie-dans-le-monde-220629> (accessed 2023-08-27).
- (3) International Energy Agency. *CO2 Emissions from Fuel Combustion 2017*. OECD, 2017. [https://doi.org/10.1787/co2\\_fuel-2017-en](https://doi.org/10.1787/co2_fuel-2017-en).
- (4) Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (5), 3024–3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>.
- (5) Davis, S. J.; Lewis, N. S.; Shaner, M.; Aggarwal, S.; Arent, D.; Azevedo, I. L.; Benson, S. M.; Bradley, T.; Brouwer, J.; Chiang, Y.-M.; Clack, C. T. M.; Cohen, A.; Doig, S.; Edmonds, J.; Fennell, P.; Field, C. B.; Hannegan, B.; Hodge, B.-M.; Hoffert, M. I.; Ingersoll, E.; Jaramillo, P.; Lackner, K. S.; Mach, K. J.; Mastrandrea, M.; Ogden, J.; Peterson, P. F.; Sanchez, D. L.; Sperling, D.; Stagner, J.; Trancik, J. E.; Yang, C.-J.; Caldeira, K. Net-Zero Emissions Energy Systems. *Science* **2018**, *360* (6396), eaas9793. <https://doi.org/10.1126/science.aas9793>.
- (6) International Energy Agency. *Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations*; Energy Technology Perspectives; OECD, **2017**. [https://doi.org/10.1787/energy\\_tech-2017-en](https://doi.org/10.1787/energy_tech-2017-en).
- (7) Lamb, W. F.; Wiedmann, T.; Pongratz, J.; Andrew, R.; Crippa, M.; Olivier, J. G. J.; Wiedenhofer, D.; Mattioli, G.; Khourdajie, A. A.; House, J.; Pachauri, S.; Figueroa, M.; Saheb, Y.; Slade, R.; Hubacek, K.; Sun, L.; Ribeiro, S. K.; Khennas, S.; Can, S. de la R. du; Chapungu, L.; Davis, S. J.; Bashmakov, I.; Dai, H.; Dhakal, S.; Tan, X.; Geng, Y.; Gu, B.; Minx, J. A Review of Trends and Drivers of Greenhouse Gas Emissions by Sector from 1990 to 2018. *Environ. Res. Lett.* **2021**, *16* (7), 073005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>.
- (8) Oreggioni, G. D.; Monforti Ferraio, F.; Crippa, M.; Muntean, M.; Schaaf, E.; Guizzardi, D.; Solazzo, E.; Duerr, M.; Perry, M.; Vignati, E. Climate Change in a Changing World: Socio-Economic and Technological Transitions, Regulatory Frameworks and Trends on Global Greenhouse Gas Emissions from EDGAR v.5.0. *Global Environmental Change* **2021**, *70*, 102350. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102350>.
- (9) Popp, P. J.; Bishop, G. A.; Stedman, D. H. Development of a High-Speed Ultraviolet Spectrometer for Remote Sensing of Mobile Source Nitric Oxide Emissions. *Journal of the Air & Waste Management Association* **1999**, *49* (12), 1463–1468. <https://doi.org/10.1080/10473289.1999.10463978>.
- (10) Raza, M.; Chen, L.; Leach, F.; Ding, S. A Review of Particulate Number (PN) Emissions from Gasoline Direct Injection (GDI) Engines and Their Control Techniques. *Energies* **2018**, *11* (6), 1417. <https://doi.org/10.3390/en11061417>.
- (11) Balat, M.; Balat, H. Recent Trends in Global Production and Utilization of Bio-Ethanol Fuel. *Applied Energy* **2009**, *86* (11), 2273–2282. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.015>.
- (12) Ambat, I.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Recent Advancement in Biodiesel Production Methodologies Using Various Feedstock: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *90*, 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.
- (13) Chan, C. C. The State of the Art of Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles. *Proceedings of the IEEE* **2007**, *95* (4), 704–718. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2007.892489>.

- (14) Nykvist, B.; Nilsson, M. Rapidly Falling Costs of Battery Packs for Electric Vehicles. *Nature Clim Change* **2015**, 5 (4), 329–332. <https://doi.org/10.1038/nclimate2564>.
- (15) Walker, G. Stirling Engines; Clarendon Press ; Oxford University Press: Oxford : New York, 1980.
- (16) Wang, Y. A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research. *Applied Energy* **2011**.
- (17) O'Hayre, R. P.; Cha, S.-W.; Colella, W. G.; Prinz, F. B. *Fuel Cell Fundamentals*, Third edition.; John Wiley & Sons Inc: Hoboken, New Jersey, **2016**.
- (18) Verhelst, S.; Wallner, T. Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines. *Progress in Energy and Combustion Science* **2009**, 35 (6), 490–527. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>.
- (19) Veziroglu, T. N.; Barbir, F. Hydrogen: The Wonder Fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* **1992**, 17 (6), 391–404. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90183-W](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90183-W).
- (20) Shukla, P. R.; Skea, J. Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *ipcc* **2022**.
- (21) Winter, C.-J. Hydrogen Energy d Abundant, Efficient, Clean: A Debate over the Energy-System-of-Change5. *international journal of hydrogen energy* **2009**.
- (22) Sperling, D.; Yeh, S. Toward a Global Low Carbon Fuel Standard. *Transport Policy* **2010**.
- (23) Bockris, J. O. M. The Hydrogen Economy: Its History. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38 (6), 2579–2588. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.026>.
- (24) Turner, J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science* **2004**, 305 (5686), 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- (25) Levere, T. H. Henry Cavendish. *Encyclopaedia Britannica*. **1998**. <https://www.britannica.com/biography/Henry-Cavendish> (accessed 2023-08-21).
- (26) Grove, W. R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, 14 (86–87), 127–130. <https://doi.org/10.1080/14786443908649684>.
- (27) Minchener, A. J. Coal Gasification for Advanced Power Generation. *Fuel* **2005**, 84 (17), 2222–2235. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.035>.
- (28) Farooqi, A. S.; Yusuf, M.; Mohd Zabidi, N. A.; Saidur, R.; Sanullah, K.; Farooqi, A. S.; Khan, A.; Abdullah, B. A Comprehensive Review on Improving the Production of Rich-Hydrogen via Combined Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (60), 31024–31040. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.049>.
- (29) Sutton, G. P. History of Liquid Propellant Rocket Engines in the United States. *Journal of Propulsion and Power* **2003**, 19 (6), 978–1007. <https://doi.org/10.2514/2.6942>.
- (30) Ball, M.; Wietschel, M. The Future of Hydrogen – Opportunities and Challenges☆. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (2), 615–627. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.014>.
- (31) Olabi, A. G.; Wilberforce, T.; Abdelkareem, M. A. Fuel Cell Application in the Automotive Industry and Future Perspective. *Energy* **2021**, 214, 118955. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118955>.

- (32) Abbasi, T.; Abbasi, S. A. 'Renewable' Hydrogen: Prospects and Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (6), 3034–3040. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.026>.
- (33) Dincer, I. Green Methods for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- (34) Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**.
- (35) Dincer, I.; Acar, C. A Review on Clean Energy Solutions for Better Sustainability. *International Journal of Energy Research* **2015**, *39* (5), 585–606. <https://doi.org/10.1002/er.3329>.
- (36) Maeda, K.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (18), 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>.
- (37) Shiva Kumar, S.; Lim, H. An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production. *Energy Reports* **2022**, *8*, 13793–13813. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127>.
- (38) Gahleitner, G. Hydrogen from Renewable Electricity: An International Review of Power-to-Gas Pilot Plants for Stationary Applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (5), 2039–2061. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.010>.
- (39) Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future. *Science* **1999**, *285* (5428), 687–689. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>.
- (40) *The Future of Hydrogen – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (accessed 2023-07-06).
- (41) Kreuter, W. Electrolysis: The Important Energy Transformer in a World of Sustainable Energy. *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23* (8), 661–666. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00109-2).
- (42) Stojić, D. Lj.; Marčeta, M. P.; Sovilj, S. P.; Miljanić, Š. S. Hydrogen Generation from Water Electrolysis—Possibilities of Energy Saving. *Journal of Power Sources* **2003**, *118* (1–2), 315–319. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6).
- (43) Bockris, J. O.; Conway, B. E.; Yeager, E.; White, R. E. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Springer US: Boston, MA, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3785-0>.
- (44) Balat, M. Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4013–4029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>.
- (45) Plass, H. J.; Barbir, F.; Miller, H. P.; Veziroğlu, T. N. Economics of Hydrogen as a Fuel for Surface Transportation. *International Journal of Hydrogen Energy* **1990**, *15* (9), 663–668. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90147-Q](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90147-Q).
- (46) Granovskii, M.; Dincer, I.; Rosen, M. Life Cycle Assessment of Hydrogen Fuel Cell and Gasoline Vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31* (3), 337–352. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.10.004>.
- (47) Granovskii, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. Exergetic Life Cycle Assessment of Hydrogen Production from Renewables. *Journal of Power Sources* **2007**, *167* (2), 461–471. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.031>.
- (48) Martin, K. B.; Grasman, S. E. An Assessment of Wind-Hydrogen Systems for Light Duty Vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (16), 6581–6588. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.053>.

- (49) Hassan, Q.; Abdulateef, A. M.; Hafedh, S. A.; Al-samari, A.; Abdulateef, J.; Sameen, A. Z.; Salman, H. M.; Al-Jiboory, A. K.; Wieteska, S.; Jaszczur, M. Renewable Energy-to-Green Hydrogen: A Review of Main Resources Routes, Processes and Evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (46), 17383–17408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>.
- (50) de Fátima Palhares, D. D.; Vieira, L. G. M.; Damasceno, J. J. R. Hydrogen Production by a Low-Cost Electrolyzer Developed through the Combination of Alkaline Water Electrolysis and Solar Energy Use. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (9), 4265–4275. <https://doi.org/10/gk9pbt>.
- (51) Nakajima, Y.; Fujimoto, N.; Hasegawa, S.; Usui, T. Advanced Alkaline Water Electrolyzer for Renewable Hydrogen Production. *Meet. Abstr.* **2017**, *MA2017-02* (21), 1005. <https://doi.org/10.1149/MA2017-02/21/1005>.
- (52) Zhang, D.; Zeng, K.; Yan, J. Distributed Energy Systems Based on Water Electrolysis Driven by Renewable Electricity. In *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2015**; pp 1–12. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces008>.
- (53) Yu, Z.-Y.; Duan, Y.; Feng, X.-Y.; Yu, X.; Gao, M.-R.; Yu, S.-H. Clean and Affordable Hydrogen Fuel from Alkaline Water Splitting: Past, Recent Progress, and Future Prospects. *Advanced Materials* **2021**, *33* (31), 2007100. <https://doi.org/10.1002/adma.202007100>.
- (54) Schalenbach, M.; Tjarks, G.; Carmo, M.; Lueke, W.; Mueller, M.; Stolten, D. Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*. **2016**, *163* (11), F3197–F3208. <https://doi.org/10/f9dsqw>.
- (55) Buttler, A.; Spliethoff, H. Current Status of Water Electrolysis for Energy Storage, Grid Balancing and Sector Coupling via Power-to-Gas and Power-to-Liquids: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- (56) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- (57) LeRoy, R. L.; Bowen, C. T.; LeRoy, D. J. The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*. **1980**, *127* (9), 1954–1962. <https://doi.org/10/c75nq8>.
- (58) Onda, K.; Kyakuno, T.; Hattori, K.; Ito, K. Prediction of Production Power for High-Pressure Hydrogen by High-Pressure Water Electrolysis. *Journal of Power Sources* **2004**, *132* (1–2), 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.046>.
- (59) Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. E. *Modern Electrochemistry*, 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1998.
- (60) Millet, P. Fundamentals of Water Electrolysis. In *Hydrogen Production*; Godula-Jopek, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp 33–62. <https://doi.org/10.1002/9783527676507.ch2>.
- (61) Santos, D. M. F.; Sequeira, C. A. C.; Figueiredo, J. L. Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. *Química Nova* **2013**, *36*, 1176–1193. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>.
- (62) Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36* (3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- (63) Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S. Future Cost and Performance of Water Electrolysis: An Expert Elicitation Study. *International Journal*

of *Hydrogen Energy* **2017**, 42 (52), 30470–30492.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.

(64) Rashid, M.; Al Mesfer, M.; Naseem, H.; Danish, M. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology* **2015**, ISSN, 2249–8958.

(65) Marini, S.; Salvi, P.; Nelli, P.; Pesenti, R.; Villa, M.; Berrettoni, M.; Zangari, G.; Kirov, Y. Advanced Alkaline Water Electrolysis. *Electrochimica Acta* **2012**, 82, 384–391.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.011>.

(66) Hall, D. E. Electrodes for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*. **1981**, 128 (4), 740–746. <https://doi.org/10.1149/1.2127498>.

(67) Gong, M.; Wang, D.-Y.; Chen, C.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H. A Mini Review on Nickel-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Research*. **2016**, 9 (1), 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>.

(68) Schalenbach, M.; Kasian, O.; Mayrhofer, K. J. J. An Alkaline Water Electrolyzer with Nickel Electrodes Enables Efficient High Current Density Operation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43 (27), 11932–11938.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.219>.

(69) Ling, Y.; Chen, P.; Li, J.; Zhang, J.; Chen, K. Using Image Recognition and Processing Technology to Measure the Gas Volume in a Miniature Water Electrolysis Device Constructed with Simple Materials. *Journal of Chemical Education*. **2020**, 97 (3), 695–702.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00777>.

(70) de Bruijn, F. A.; Dam, V. a. T.; Janssen, G. J. M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells* **2008**, 8 (1), 3–22.  
<https://doi.org/10.1002/fuce.200700053>.

(71) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38 (12), 4901–4934.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.

(72) Hauch, A.; Jensen, S. H.; Ramousse, S.; Mogensen, M. Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, 153 (9), A1741. <https://doi.org/10.1149/1.2216562>.

(73) Laguna-Bercero, M. A. Recent Advances in High Temperature Electrolysis Using Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Journal of Power Sources* **2012**, 203, 4–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.

(74) Sun, C.; Alonso, J. A.; Bian, J. Recent Advances in Perovskite-Type Oxides for Energy Conversion and Storage Applications. *Advanced Energy Materials* **2021**, 11 (2), 2000459. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.

(75) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Materials Science for Energy Technologies* **2019**, 2 (3), 442–454.  
<https://doi.org/10/ggt8jv>.

(76) Nagai, N.; Takeuchi, M.; Nakao, M. Effects of Generated Bubbles Between Electrodes on Efficiency of Alkaline Water Electrolysis. *JSME International Journal Series B* **2003**, 46 (4), 549–556. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.46.549>.

(77) Bongenaar-Schlenter, B. B. Ohmic resistance and current distribution at gas-evolving electrodes. **1984**. <https://doi.org/10/gkfzhh>.

(78) Lu, F.; Zhou, M.; Zhou, Y.; Zeng, X. First-Row Transition Metal Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances. *Small* **2017**, 13 (45), 1701931. <https://doi.org/10.1002/smll.201701931>.

- (79) Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* **2012**, *100* (2), 410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
- (80) Coutanceau, C.; Baranton, S.; Audichon, T. Hydrogen Production From Water Electrolysis. In *Hydrogen Electrochemical Production*; Elsevier, 2018; pp 17–62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811250-2.00003-0>.
- (81) Luo, Y.; Zhang, Z.; Chhowalla, M.; Liu, B. Recent Advances in Design of Electrocatalysts for High-Current-Density Water Splitting. *Advanced Materials* **2022**, *34* (16), 2108133. <https://doi.org/10.1002/adma.202108133>.
- (82) Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chemistry of Materials*. **2015**, *27* (22), 7549–7558. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>.
- (83) Sapountzi, F. M.; Gracia, J. M.; Weststrate, C. J.; Fredriksson, H. O. A.; Niemantsverdriet, J. W. Electrocatalysts for the Generation of Hydrogen, Oxygen and Synthesis Gas. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *58*, 1–35. <https://doi.org/10/gkptjh>.
- (84) Favaro, M.; Yang, J.; Nappini, S.; Magnano, E.; Toma, F. M.; Crumlin, E. J.; Yano, J.; Sharp, I. D. Understanding the Oxygen Evolution Reaction Mechanism on CoOx Using Operando Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (26), 8960–8970. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03211>.
- (85) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Vasileff, A.; Qiao, S.-Z. The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (26), 7568–7579. <https://doi.org/10.1002/anie.201710556>.
- (86) Strmcnik, D.; Lopes, P. P.; Genorio, B.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Design Principles for Hydrogen Evolution Reaction Catalyst Materials. *Nano Energy* **2016**, *29*, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>.
- (87) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (1), 52–65. <https://doi.org/10.1002/anie.201407031>.
- (88) Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Design of Electrocatalysts for Oxygen- and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2060–2086. <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>.
- (89) Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; A. Gasteiger, H. New Insights into the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Mechanism. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (7), 2255–2260. <https://doi.org/10.1039/C4EE00440J>.
- (90) Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), B1529. <https://doi.org/10.1149/1.3483106>.
- (91) Anantharaj, S.; Noda, S. Amorphous Catalysts and Electrochemical Water Splitting: An Untold Story of Harmony. *Small* **2020**, *16* (2), 1905779. <https://doi.org/10.1002/smll.201905779>.
- (92) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56* (1), 9–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.

- (93) Hansen, J. N.; Prats, H.; Toudahl, K. K.; Mørch Secher, N.; Chan, K.; Kibsgaard, J.; Chorkendorff, I. Is There Anything Better than Pt for HER?. *ACS Energy Letters* **2021**, *6* (4), 1175–1180. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c00246>.
- (94) Li, M.; Duanmu, K.; Wan, C.; Cheng, T.; Zhang, L.; Dai, S.; Chen, W.; Zhao, Z.; Li, P.; Fei, H.; Zhu, Y.; Yu, R.; Luo, J.; Zang, K.; Lin, Z.; Ding, M.; Huang, J.; Sun, H.; Guo, J.; Pan, X.; Goddard, W. A.; Sautet, P.; Huang, Y.; Duan, X. Single-Atom Tailoring of Platinum Nanocatalysts for High-Performance Multifunctional Electrocatalysis. *Nature Catalysis* **2019**, *2* (6), 495–503. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0279-6>.
- (95) Mahmood, J.; Li, F.; Jung, S.-M.; Okyay, M. S.; Ahmad, I.; Kim, S.-J.; Park, N.; Jeong, H. Y.; Baek, J.-B. An Efficient and pH-Universal Ruthenium-Based Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12* (5), 441–446. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.304>.
- (96) Zhou, W.; Jia, J.; Lu, J.; Yang, L.; Hou, D.; Li, G.; Chen, S. Recent Developments of Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy* **2016**, *28*, 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.027>.
- (97) Birry, L.; Lasia, A. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel—Molybdenum Electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**, *34* (7), 735–749. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000031161.26544.6a>.
- (98) Brown, D. E.; Mahmood, M. N.; Man, M. C. M.; Turner, A. K. Preparation and Characterization of Low Overvoltage Transition Metal Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions. *Electrochimica Acta* **1984**, *29* (11), 1551–1556. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85008-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85008-2).
- (99) Zhang, J.; Wang, T.; Liu, P.; Liao, Z.; Liu, S.; Zhuang, X.; Chen, M.; Zschech, E.; Feng, X. Efficient Hydrogen Production on MoNi<sub>4</sub> Electrocatalysts with Fast Water Dissociation Kinetics. *Nature Communications* **2017**, *8* (1), 15437. <https://doi.org/10.1038/ncomms15437>.
- (100) Fang, M.; Gao, W.; Dong, G.; Xia, Z.; Yip, S.; Qin, Y.; Qu, Y.; Ho, J. C. Hierarchical NiMo-Based 3D Electrocatalysts for Highly-Efficient Hydrogen Evolution in Alkaline Conditions. *Nano Energy* **2016**, *27*, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.005>.
- (101) Li, Y.; Tan, X.; Chen, S.; Bo, X.; Ren, H.; Smith, S. C.; Zhao, C. Processable Surface Modification of Nickel-Heteroatom (N, S) Bridge Sites for Promoted Alkaline Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (2), 461–466. <https://doi.org/10.1002/anie.201808629>.
- (102) Zou, X.; Huang, X.; Goswami, A.; Silva, R.; Sathe, B. R.; Mikmeková, E.; Asefa, T. Cobalt-Embedded Nitrogen-Rich Carbon Nanotubes Efficiently Catalyze Hydrogen Evolution Reaction at All pH Values. *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (17), 4461–4465. <https://doi.org/10.1002/ange.201311111>.
- (103) Wang, Z.-L.; Hao, X.-F.; Jiang, Z.; Sun, X.-P.; Xu, D.; Wang, J.; Zhong, H.-X.; Meng, F.-L.; Zhang, X.-B. C and N Hybrid Coordination Derived Co–C–N Complex as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (48), 15070–15073. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09021>.
- (104) Chen, W.; Pei, J.; He, C.-T.; Wan, J.; Ren, H.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Dong, J.; Tian, S.; Cheong, W.-C.; Lu, S.; Zheng, L.; Zheng, X.; Yan, W.; Zhuang, Z.; Chen, C.; Peng, Q.; Wang, D.; Li, Y. Rational Design of Single Molybdenum Atoms Anchored on N-Doped Carbon for Effective Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie* **2017**, *129* (50), 16302–16306. <https://doi.org/10.1002/ange.201710599>.
- (105) Menezes, P. W.; Panda, C.; Garai, S.; Walter, C.; Guiet, A.; Driess, M. Structurally Ordered Intermetallic Cobalt Stannide Nanocrystals for High-Performance

Electrocatalytic Overall Water-Splitting. *Angewandte Chemie* **2018**, *130* (46), 15457–15462. <https://doi.org/10.1002/ange.201809787>.

(106) Gupta, U.; Rao, C. N. R. Hydrogen Generation by Water Splitting Using MoS<sub>2</sub> and Other Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Energy* **2017**, *41*, 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.021>.

(107) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS<sub>2</sub> Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (15), 5308–5309. <https://doi.org/10.1021/ja0504690>.

(108) Zhang, J.; Wang, T.; Liu, P.; Liu, S.; Dong, R.; Zhuang, X.; Chen, M.; Feng, X. Engineering Water Dissociation Sites in MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Accelerated Electrocatalytic Hydrogen Production. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (9), 2789–2793. <https://doi.org/10.1039/C6EE01786J>.

(109) Staszak-Jirkovský, J.; Malliakas, C. D.; Lopes, P. P.; Danilovic, N.; Kota, S. S.; Chang, K.-C.; Genorio, B.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Kanatzidis, M. G.; Markovic, N. M. Design of Active and Stable Co–Mo–S<sub>x</sub> Chalcogels as pH-Universal Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Materials* **2016**, *15* (2), 197–203. <https://doi.org/10.1038/nmat4481>.

(110) Jiang, J.; Gao, M.; Sheng, W.; Yan, Y. Hollow Chevrel-Phase NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes. *Angewandte Chemie* **2016**, *128* (49), 15466–15471. <https://doi.org/10.1002/ange.201607651>.

(111) Xiong, Q.; Wang, Y.; Liu, P.-F.; Zheng, L.-R.; Wang, G.; Yang, H.-G.; Wong, P.-K.; Zhang, H.; Zhao, H. Cobalt Covalent Doping in MoS<sub>2</sub> to Induce Bifunctionality of Overall Water Splitting. *Advanced Materials* **2018**, *30* (29), 1801450. <https://doi.org/10.1002/adma.201801450>.

(112) Zhang, J.; Wang, T.; Pohl, D.; Rellinghaus, B.; Dong, R.; Liu, S.; Zhuang, X.; Feng, X. Interface Engineering of MoS<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Heterostructures for Highly Enhanced Electrochemical Overall-Water-Splitting Activity. *Angewandte Chemie* **2016**, *128* (23), 6814–6819. <https://doi.org/10.1002/ange.201602237>.

(113) Wu, Y.; Li, F.; Chen, W.; Xiang, Q.; Ma, Y.; Zhu, H.; Tao, P.; Song, C.; Shang, W.; Deng, T.; Wu, J. Coupling Interface Constructions of MoS<sub>2</sub>/Fe<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>S<sub>8</sub> Heterostructures for Efficient Electrochemical Water Splitting. *Advanced Materials* **2018**, *30* (38), 1803151. <https://doi.org/10.1002/adma.201803151>.

(114) Hu, J.; Zhang, C.; Jiang, L.; Lin, H.; An, Y.; Zhou, D.; Leung, M. K. H.; Yang, S. Nanohybridization of MoS<sub>2</sub> with Layered Double Hydroxides Efficiently Synergizes the Hydrogen Evolution in Alkaline Media. *Joule* **2017**, *1* (2), 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.011>.

(115) Zheng, Y.-R.; Wu, P.; Gao, M.-R.; Zhang, X.-L.; Gao, F.-Y.; Ju, H.-X.; Wu, R.; Gao, Q.; You, R.; Huang, W.-X.; Liu, S.-J.; Hu, S.-W.; Zhu, J.; Li, Z.; Yu, S.-H. Doping-Induced Structural Phase Transition in Cobalt Diselenide Enables Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 2533. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04954-7>.

(116) Chen, P.; Xu, K.; Tao, S.; Zhou, T.; Tong, Y.; Ding, H.; Zhang, L.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. Phase-Transformation Engineering in Cobalt Diselenide Realizing Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Evolution in an Alkaline Medium. *Advanced Materials* **2016**, *28* (34), 7527–7532. <https://doi.org/10.1002/adma.201601663>.

(117) You, B.; Sun, Y. Hierarchically Porous Nickel Sulfide Multifunctional Superstructures. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (7), 1502333. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502333>.

- (118) Miao, R.; Dutta, B.; Sahoo, S.; He, J.; Zhong, W.; Cetegen, S. A.; Jiang, T.; Alpay, S. P.; Suib, S. L. Mesoporous Iron Sulfide for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139 (39), 13604–13607. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07044>.
- (119) Panda, C.; Menezes, P. W.; Walter, C.; Yao, S.; Miehlich, M. E.; Gutkin, V.; Meyer, K.; Driess, M. From a Molecular 2Fe-2Se Precursor to a Highly Efficient Iron Diselenide Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56 (35), 10506–10510. <https://doi.org/10.1002/anie.201706196>.
- (120) Liu, P.; Rodriguez, J. A. Catalysts for Hydrogen Evolution from the [NiFe] Hydrogenase to the Ni<sub>2</sub>P(001) Surface: The Importance of Ensemble Effect. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, 127 (42), 14871–14878. <https://doi.org/10.1021/ja0540019>.
- (121) Popczun, E. J.; McKone, J. R.; Read, C. G.; Biacchi, A. J.; Wiltrout, A. M.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, 135 (25), 9267–9270. <https://doi.org/10.1021/ja403440e>.
- (122) Callejas, J. F.; Read, C. G.; Roske, C. W.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction. *Chemistry of Materials*. **2016**, 28 (17), 6017–6044. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02148>.
- (123) Shi, Y.; Zhang, B. Recent Advances in Transition Metal Phosphide Nanomaterials: Synthesis and Applications in Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Society Reviews*. **2016**, 45 (6), 1529–1541. <https://doi.org/10.1039/C5CS00434A>.
- (124) Xiao, P.; Chen, W.; Wang, X. A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials* **2015**, 5 (24), 1500985. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500985>.
- (125) Yang, F.; Chen, Y.; Cheng, G.; Chen, S.; Luo, W. Ultrathin Nitrogen-Doped Carbon Coated with CoP for Efficient Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*. **2017**, 7 (6), 3824–3831. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00587>.
- (126) Wang, M.-Q.; Ye, C.; Liu, H.; Xu, M.; Bao, S.-J. Nanosized Metal Phosphides Embedded in Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers for Enhanced Hydrogen Evolution at All pH Values. *Angewandte Chemie* **2018**, 130 (7), 1981–1985. <https://doi.org/10.1002/ange.201710150>.
- (127) Laursen, A. B.; Patraju, K. R.; Whitaker, M. J.; Retuerto, M.; Sarkar, T.; Yao, N.; Ramanujachary, K. V.; Greenblatt, M.; Dismukes, G. C. Nanocrystalline Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>: A Hydrogen Evolution Electrocatalyst of Exceptional Efficiency in Both Alkaline and Acidic Media. *Energy & Environmental Science*. **2015**, 8 (3), 1027–1034. <https://doi.org/10.1039/C4EE02940B>.
- (128) Pan, Y.; Sun, K.; Lin, Y.; Cao, X.; Cheng, Y.; Liu, S.; Zeng, L.; Cheong, W.-C.; Zhao, D.; Wu, K.; Liu, Z.; Liu, Y.; Wang, D.; Peng, Q.; Chen, C.; Li, Y. Electronic Structure and D-Band Center Control Engineering over M-Doped CoP (M = Ni, Mn, Fe) Hollow Polyhedron Frames for Boosting Hydrogen Production. *Nano Energy* **2019**.
- (129) Levy, R. B.; Boudart, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science* **1973**, 181 (4099), 547–549. <https://doi.org/10.1126/science.181.4099.547>.
- (130) Hunt, S. T.; Milina, M.; Alba-Rubio, A. C.; Hendon, C. H.; Dumesic, J. A.; Román-Leshkov, Y. Self-Assembly of Noble Metal Monolayers on Transition Metal Carbide Nanoparticle Catalysts. *Science* **2016**, 352 (6288), 974–978. <https://doi.org/10.1126/science.aad8471>.

(131) Vrubel, H.; Hu, X. Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in Both Acidic and Basic Solutions. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, 51 (51), 12703–12706. <https://doi.org/10.1002/anie.201207111>..

(132) Koper, M. T. M. Theory of Multiple Proton–Electron Transfer Reactions and Its Implications for Electrocatalysis. *Chemical Science*. **2013**, 4 (7), 2710–2723. <https://doi.org/10.1039/C3SC50205H>.

(133) Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, 136 (18), 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.

(134) Reier, T.; Nong, H. N.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Strasser, P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts. *Advanced Energy Materials* **2017**, 7 (1), 1601275. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601275>.

(135) Li, L.; Wang, P.; Shao, Q.; Huang, X. Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials* **2021**, 33 (50), 2004243. <https://doi.org/10.1002/adma.202004243>.

(136) Huang, Z.-F.; Wang, J.; Peng, Y.; Jung, C.-Y.; Fisher, A.; Wang, X. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Energy Materials*. **2017**, 7 (23), 1700544. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700544>.

(137) Shi, Q.; Zhu, C.; Du, D.; Lin, Y. Robust Noble Metal-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Society Reviews*. **2019**, 48 (12), 3181–3192. <https://doi.org/10.1039/C8CS00671G>.

(138) Czioska, S.; Boubnov, A.; Escalera-López, D.; Geppert, J.; Zagalskaya, A.; Röse, P.; Saraçi, E.; Alexandrov, V.; Krewer, U.; Cherevko, S.; Grunwaldt, J.-D. Increased Ir–Ir Interaction in Iridium Oxide during the Oxygen Evolution Reaction at High Potentials Probed by Operando Spectroscopy. *ACS Catalysis*. **2021**, 11 (15), 10043–10057. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02074>.

(139) Grimaud, A.; Demortière, A.; Saubanière, M.; Dachraoui, W.; Duchamp, M.; Doublet, M.-L.; Tarascon, J.-M. Activation of Surface Oxygen Sites on an Iridium-Based Model Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Nature Energy*. **2016**, 2 (1), 16189. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.189>.

(140) Zhao, Z. L.; Wang, Q.; Huang, X.; Feng, Q.; Gu, S.; Zhang, Z.; Xu, H.; Zeng, L.; Gu, M.; Li, H. Boosting the Oxygen Evolution Reaction Using Defect-Rich Ultra-Thin Ruthenium Oxide Nanosheets in Acidic Media. *Energy & Environmental Science*. **2020**, 13 (12), 5143–5151. <https://doi.org/10.1039/D0EE01960G>.

(141) A. Paoli, E.; Masini, F.; Frydendal, R.; Deiana, D.; Schlaup, C.; Malizia, M.; W. Hansen, T.; Horch, S.; L. Stephens, I. E.; Chorkendorff, I. Oxygen Evolution on Well-Characterized Mass-Selected Ru and RuO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Chemical Science* **2015**, 6 (1), 190–196. <https://doi.org/10.1039/C4SC02685C>.

(142) Fabbri, E.; Haberer, A.; Waltar, K.; Kötz, R.; J. Schmidt, T. Developments and Perspectives of Oxide-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4 (11), 3800–3821. <https://doi.org/10.1039/C4CY00669K>.

(143) Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A.; Mayrhofer, K. J. J. Oxygen Evolution Activity and Stability of Iridium in Acidic Media. Part 1. – Metallic Iridium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 773, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.033>.

(144) Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An

Application-Inspired Renaissance. *Journal of the American Chemical Society*. **2018**, *140* (25), 7748–7759. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04546>.

(145) Kong, X.; Xu, K.; Zhang, C.; Dai, J.; Norooz Oliaee, S.; Li, L.; Zeng, X.; Wu, C.; Peng, Z. Free-Standing Two-Dimensional Ru Nanosheets with High Activity toward Water Splitting. *ACS Catalysis*. **2016**, *6* (3), 1487–1492. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02730>.

(146) Spöri, C.; Kwan, J. T. H.; Bonakdarpour, A.; Wilkinson, D. P.; Strasser, P. The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (22), 5994–6021. <https://doi.org/10.1002/anie.201608601>.

(147) Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136* (18), 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.

(148) Vij, V.; Sultan, S.; Harzandi, A. M.; Meena, A.; Tiwari, J. N.; Lee, W.-G.; Yoon, T.; Kim, K. S. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*. **2017**, *7* (10), 7196–7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>.

(149) Meng, Y.; Song, W.; Huang, H.; Ren, Z.; Chen, S.-Y.; Suib, S. L. Structure–Property Relationship of Bifunctional MnO<sub>2</sub> Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136* (32), 11452–11464. <https://doi.org/10.1021/ja505186m>.

(150) Wu, H.; Yang, T.; Du, Y.; Shen, L.; Ho, G. W. Identification of Facet-Governing Reactivity in Hematite for Oxygen Evolution. *Advanced Materials* **2018**, *30* (52), 1804341. <https://doi.org/10.1002/adma.201804341>.

(151) Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Metal–Organic Framework Derived Hybrid Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Carbon Porous Nanowire Arrays as Reversible Oxygen Evolution Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136* (39), 13925–13931. <https://doi.org/10.1021/ja5082553>.

(152) Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K.-C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. Trends in Activity for the Water Electrolyser Reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) Hydr(Oxy)Oxide Catalysts. *Nature Mater* **2012**, *11* (6), 550–557. <https://doi.org/10.1038/nmat3313>.

(153) Lu, P. W. T.; Srinivasan, S. Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*. **1978**, *125* (9), 1416–1422. <https://doi.org/10.1149/1.2131689>.

(154) Bediako, D. K.; Lassalle-Kaiser, B.; Surendranath, Y.; Yano, J.; Yachandra, V. K.; Nocera, D. G. Structure–Activity Correlations in a Nickel–Borate Oxygen Evolution Catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*. **2012**, *134* (15), 6801–6809. <https://doi.org/10.1021/ja301018q>.

(155) Gao, M.; Sheng, W.; Zhuang, Z.; Fang, Q.; Gu, S.; Jiang, J.; Yan, Y. Efficient Water Oxidation Using Nanostructured  $\alpha$ -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst. *Journal of The Electrochemical Society*. **2014**, *136* (19), 7077–7084. <https://doi.org/10.1021/ja502128j>.

(156) Klaus, S.; Cai, Y.; Louie, M. W.; Trotochaud, L.; Bell, A. T. Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni(OH)<sub>2</sub> /NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2015**, *119* (13), 7243–7254. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00105>.

(157) Diaz-Morales, O.; Ledezma-Yanez, I.; Koper, M. T. M.; Calle-Vallejo, F. Guidelines for the Rational Design of Ni-Based Double Hydroxide Electrocatalysts for the

Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*. **2015**, *5* (9), 5380–5387. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01638>.

(158) Barwe, S.; Andronesco, C.; Masa, J.; Schuhmann, W. The Two Janus Faces in Oxygen Evolution Electrocatalysis: Activity versus Stability of Layered Double Hydroxides. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *4* (1), 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.05.006>.

(159) Cai, Z.; Bu, X.; Wang, P.; Ho, J. C.; Yang, J.; Wang, X. Recent Advances in Layered Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (10), 5069–5089. <https://doi.org/10.1039/C8TA11273H>.

(160) Dionigi, F.; Strasser, P. NiFe-Based (Oxy)Hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (23), 1600621. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600621>.

(161) Zhu, K.; Zhu, X.; Yang, W. Application of In Situ Techniques for the Characterization of NiFe-Based Oxygen Evolution Reaction (OER) Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (5), 1252–1265. <https://doi.org/10.1002/anie.201802923>.

(162) Chung, D. Y.; Lopes, P. P.; Farinazzo Bergamo Dias Martins, P.; He, H.; Kawaguchi, T.; Zapol, P.; You, H.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Zhu, Y.; Seifert, S.; Lee, S.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Dynamic Stability of Active Sites in Hydr(Oxy)Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *Nature Energy* **2020**, *5* (3), 222–230. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0576-y>.

(163) Song, F.; Hu, X. Exfoliation of Layered Double Hydroxides for Enhanced Oxygen Evolution Catalysis. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4477. <https://doi.org/10.1038/ncomms5477>.

(164) Gong, M.; Li, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; Wu, J. Z.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Wei, F.; Dai, H. An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, *135* (23), 8452–8455. <https://doi.org/10.1021/ja4027715>.

(165) Jia, Y.; Zhang, L.; Gao, G.; Chen, H.; Wang, B.; Zhou, J.; Soo, M. T.; Hong, M.; Yan, X.; Qian, G.; Zou, J.; Du, A.; Yao, X. A Heterostructure Coupling of Exfoliated Ni–Fe Hydroxide Nanosheet and Defective Graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Advanced Materials* **2017**, *29* (17), 1700017. <https://doi.org/10.1002/adma.201700017>.

(166) Lu, X.; Zhao, C. Electrodeposition of Hierarchically Structured Three-Dimensional Nickel–Iron Electrodes for Efficient Oxygen Evolution at High Current Densities. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 6616. <https://doi.org/10.1038/ncomms7616>.

(167) Kong, D.; Wang, H.; Lu, Z.; Cui, Y. CoSe<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Carbon Fiber Paper: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136* (13), 4897–4900. <https://doi.org/10.1021/ja501497n>.

(168) Heywood, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*, Second edition.; McGraw-Hill Education: New York, 2018.

(169) Zhao, H. *Advanced Direct Injection Combustion Engine Technologies and Development*; Woodhead Publishing in mechanical engineering; CRC Press: Boca Raton, 2010.

(170) Mozurkewich, M.; Berry, R. S. Optimal Paths for Thermodynamic Systems: The Ideal Otto Cycle. *Journal of Applied Physics* **1982**, *53* (1), 34–42. <https://doi.org/10.1063/1.329894>.

- (171) Taylor, C. F. *The Internal-Combustion Engine in Theory and Practice*, 2nd ed., rev.; M.I.T. Press: Cambridge, Mass, **1985**.
- (172) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2022 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: **2023**.
- (173) Pope, C. A.; Burnett, R. T.; Thun, M. J.; Calle, E. E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G. D. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA* **2002**, *287* (9), 1132–1141. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>.
- (174) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Third edition.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2016**..
- (175) Trivedi, S.; Prasad, R.; Mishra, A.; Kalam, A.; Yadav, P. Current Scenario of CNG Vehicular Pollution and Their Possible Abatement Technologies: An Overview. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27* (32), 39977–40000. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10361-7>.
- (176) Johnson, T. Diesel Emission Control in Review. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **2009**, *2*, 1–12. <https://doi.org/10.4271/2009-01-0121>.
- (177) Dubov, G.; Trukhmanov, D.; Nokhrin, S. The Use of Alternative Fuel for Heavy-Duty Dump Trucks as a Way to Reduce the Anthropogenic Impact on the Environment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2020**, *459*, 042059. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/4/042059>.
- (178) Yaici, W.; Ribberink, H. *Feasibility Study of Medium- and Heavy-Duty Compressed Renewable/natural Gas Vehicles in Canada*. <https://doi.org/10.1115/1.0001341v>.
- (179) Kim, E. S. Structural Integrity Evaluation of CNG Pressure Vessel with Defects Caused by Heat Treatment Using Numerical Analysis. *Journal of Mechanical Science and Technology*. **2019**, *33* (11), 5297–5302. <https://doi.org/10.1007/s12206-019-1021-7>.
- (180) Bayat, Y.; Ghazikhani, M. Experimental Investigation of Compressed Natural Gas Using in an Indirect Injection Diesel Engine at Different Conditions. *Journal of Cleaner Production*. **2020**, *271*, 122450. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122450>.
- (181) Gill, S. S.; Chatha, G. S.; Tsolakis, A.; Golunski, S. E.; York, A. P. E. Assessing the Effects of Partially Decarbonising a Diesel Engine by Co-Fuelling with Dissociated Ammonia. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2012**, *37* (7), 6074–6083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.137>.
- (182) Stępień, Z. A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges. *Energies*. **2021**, *14* (20), 6504. <https://doi.org/10.3390/en14206504>.
- (183) Arjun, T. B.; Atul, K. P.; Muraleedharan, A. P.; Walton, P. A.; Bijinraj, P. B.; Raj, A. A. A Review on Analysis of HHO Gas in IC Engines. *Materials Today: Proceedings*. **2019**, *11*, 1117–1129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.046>.
- (184) White, C. M.; Steeper, R. R.; Lutz, A. E. The Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engine: A Technical Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2006**, *31* (10), 1292–1305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.001>.
- (185) Zhao, Z.; Huang, Y.; Yu, X.; Guo, Z.; Li, M.; Wang, T. Effect of Brown Gas (HHO) Addition on Combustion and Emission in Gasoline Engine with Exhaust Gas Recirculation (EGR) and Gasoline Direct Injection. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *360*, 132078. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132078>.

- (186) Sherman, G.; Singh, A. P. Fuel Efficiency and Emissions Reduction of Hydroxy Added Gasoline Fuel Using HydroBoost Technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, S0360319922061808. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.316>.
- (187) Varde, K. Development of a High-Pressure Hydrogen Injection for SI Engine and Results of Engine Behavior. *International Journal of Hydrogen Energy* **1985**, 10 (11), 743–748. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90110-7).
- (188) Das, L. Hydrogen Engine: Research and Development (R&D) Programmes in Indian Institute of Technology (IIT), Delhi. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27 (9), 953–965. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00178-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00178-1).
- (189) Houseman, J.; W.Hoehn, F. A Two-Charge Engine Concept: Hydrogen Enrichment. *SAE Transactions* **1974**, 83, 3522–3533.
- (190) Homan, H. S.; Deboer, P. C. T.; Mclean, W. J. The Effect of Fuel Injection on NO<sub>x</sub> Emissions and Undesirable Combustion for Hydrogen-Fueled Piston Engines; 1978; p 780945. <https://doi.org/10.4271/780945>.
- (191) Zohuri, B. *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*; Springer International Publishing: Cham, **2019**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93461-7>.
- (192) Yip, H. L.; Srna, A.; Yuen, A. C. Y.; Kook, S.; Taylor, R. A.; Yeoh, G. H.; Medwell, P. R.; Chan, Q. N. A Review of Hydrogen Direct Injection for Internal Combustion Engines: Towards Carbon-Free Combustion. *Applied Sciences* **2019**, 9 (22), 4842. <https://doi.org/10.3390/app9224842>.
- (193) Khairallah, H. A.; Koylu, U. Combustion Simulation of a Direct Injection Diesel Engine with Hydrogen Fuel Using a 3D Model with Multi-Fuel Chemical Kinetics; **2014**; pp 2014-01–1317. <https://doi.org/10.4271/2014-01-1317>.
- (194) Kim, J.; Chun, K. M.; Song, S.; Baek, H.-K.; Lee, S. W. Hydrogen Effects on the Combustion Stability, Performance and Emissions of a Turbo Gasoline Direct Injection Engine in Various Air/Fuel Ratios. *Applied Energy* **2018**, 228, 1353–1361. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.129>.
- (195) Oikawa, M.; Kojiya, Y.; Sato, R.; Goma, K.; Takagi, Y.; Mihara, Y. Effect of Supercharging on Improving Thermal Efficiency and Modifying Combustion Characteristics in Lean-Burn Direct-Injection near-Zero-Emission Hydrogen Engines. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47 (2), 1319–1327. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.061>.
- (196) Tsujimura, T.; Suzuki, Y. Development of a Large-Sized Direct Injection Hydrogen Engine for a Stationary Power Generator. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (22), 11355–11369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.178>.
- (197) Liu, X.; Srna, A.; Yip, H. L.; Kook, S.; Chan, Q. N.; Hawkes, E. R. Performance and Emissions of Hydrogen-Diesel Dual Direct Injection (H<sub>2</sub>DDI) in a Single-Cylinder Compression-Ignition Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (1), 1302–1314. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.006>.
- (198) Gao, J.; Wang, X.; Song, P.; Tian, G.; Ma, C. Review of the Backfire Occurrences and Control Strategies for Port Hydrogen Injection Internal Combustion Engines. *Fuel* **2022**, 307, 121553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121553>.
- (199) Granovskii, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. Economic and Environmental Comparison of Conventional, Hybrid, Electric and Hydrogen Fuel Cell Vehicles. *Journal of Power Sources* **2006**, 159 (2), 1186–1193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.086>.
- (200) Ji, C.; Wang, S.; Zhang, B.; Liu, X. Emissions Performance of a Hybrid Hydrogen–Gasoline Engine-Powered Passenger Car under the New European Driving Cycle. *Fuel* **2013**, 106, 873–875. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.011>.

- (201) Saravanan, N.; Nagarajan, G. An Experimental Investigation of Hydrogen-Enriched Air Induction in a Diesel Engine System. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (6), 1769–1775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.065>.
- (202) Açıkgöz, B.; Çelik, C.; Soyhan, H. S.; Gökalp, B.; Karabağ, B. Emission Characteristics of an Hydrogen–CH<sub>4</sub> Fuelled Spark Ignition Engine. *Fuel* **2015**, *159*, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.043>.
- (203) Akif Ceviz, M.; Sen, A. K.; Küleri, A. K.; Volkan Öner, İ. Engine Performance, Exhaust Emissions, and Cyclic Variations in a Lean-Burn SI Engine Fueled by Gasoline–Hydrogen Blends. *Applied Thermal Engineering* **2012**, *36*, 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.10.039>.
- (204) Sadiq Al-Baghdadi, M. A.-R.; Shahad Al-Janabi, H. A.-K. Improvement of Performance and Reduction of Pollutant Emission of a Four Stroke Spark Ignition Engine Fueled with Hydrogen–Gasoline Fuel Mixture. *Energy Conversion and Management* **2000**, *41* (1), 77–91. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00080-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00080-1).
- (205) Tully, E. J.; Heywood, J. B. Lean-Burn Characteristics of a Gasoline Engine Enriched with Hydrogen from a Plasmatron Fuel Reformer. *SAE Transactions* **2003**, *112*, 851–864.
- (206) Ma, F.; Wang, J.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, Y.; Liu, H.; Ding, S. Influence of Different Volume Percent Hydrogen/Natural Gas Mixtures on Idle Performance of a CNG Engine. *Energy Fuels* **2008**, *22* (3), 1880–1887. <https://doi.org/10.1021/ef7006485>.
- (207) Chala, G.; Abd Aziz, A.; Hagos, F. Natural Gas Engine Technologies: Challenges and Energy Sustainability Issue. *Energies*. **2018**, *11* (11), 2934. <https://doi.org/10.3390/en11112934>.
- (208) Verhelst, S.; Maesschalck, P.; Rombaut, N.; Sierens, R. Increasing the Power Output of Hydrogen Internal Combustion Engines by Means of Supercharging and Exhaust Gas Recirculation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4406–4412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.037>.
- (209) Mardi K, M.; Khalilarya, S.; Nemati, A. A Numerical Investigation on the Influence of EGR in a Supercharged SI Engine Fueled with Gasoline and Alternative Fuels. *Energy Conversion and Management* **2014**, *83*, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.031>.
- (210) Ivanič, Ž.; Ayala, F.; Goldwitz, J.; Heywood, J. B. Effects of Hydrogen Enhancement on Efficiency and NO<sub>x</sub> Emissions of Lean and EGR-Diluted Mixtures in a SI Engine. *SAE Transactions* **2005**, *114*, 138–149.
- (211) Du, Y.; Yu, X.; Liu, L.; Li, R.; Zuo, X.; Sun, Y. Effect of Addition of Hydrogen and Exhaust Gas Recirculation on Characteristics of Hydrogen Gasoline Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (12), 8288–8298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.197>.
- (212) Bourhis, G.; Chauvin, J.; Gautrot, X.; De Francqueville, L. LP EGR and IGR Compromise on a GDI Engine at Middle Load. *SAE Int. J. Engines* **2013**, *6* (1), 67–77. <https://doi.org/10.4271/2013-01-0256>.
- (213) Saravanan, N.; Nagarajan, G.; Kalaiselvan, K. M.; Dhanasekaran, C. An Experimental Investigation on Hydrogen as a Dual Fuel for Diesel Engine System with Exhaust Gas Recirculation Technique. *Renewable Energy* **2008**, *33* (3), 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.03.015>.
- (214) Ikeda, M.; Mikami, M.; Kojima, N. Exhaust Emission Characteristics of DME / Diesel Fuel Engine; 2000; pp 2000-01–2006. <https://doi.org/10.4271/2000-01-2006>.

- (215) Ikegami, M.; Miwa, K.; Shioji, M. A Study of Hydrogen Fuelled Compression Ignition Engines. *International Journal of Hydrogen Energy* **1982**, *7* (4), 341–353. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0360-3199(82)90127-6).
- (216) Mathur, H.; Khajuria, P. Performance and Emission Characteristics of Hydrogen Fueled Spark Ignition Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **1984**, *9* (8), 729–735. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90272-6](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90272-6).
- (217) Mohammadi, A.; Shioji, M.; Nakai, Y.; Ishikura, W.; Tabo, E. Performance and Combustion Characteristics of a Direct Injection SI Hydrogen Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (2), 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.005>.
- (218) Karim, G. A. Hydrogen as a Spark Ignition Engine Fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**.
- (219) Varde, K.; Frame, G. Hydrogen Aspiration in a Direct Injection Type Diesel Engine-Its Effects on Smoke and Other Engine Performance Parameters. *International Journal of Hydrogen Energy* **1983**, *8* (7), 549–555. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(83\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(83)90007-1).
- (220) Saravanan, N.; Nagarajan, G.; Dhanasekaran, C.; Kalaiselvan, K. Experimental Investigation of Hydrogen Port Fuel Injection in DI Diesel Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (16), 4071–4080. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.036>.
- (221) Edwingeo, V.; Nagarajan, G.; Nagalingam, B. Studies on Dual Fuel Operation of Rubber Seed Oil and Its Bio-Diesel with Hydrogen as the Inducted Fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (21), 6357–6367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.021>.
- (222) Saravanan, N.; Nagarajan, G. Performance and Emission Study in Manifold Hydrogen Injection with Diesel as an Ignition Source for Different Start of Injection. *Renewable Energy* **2009**, *34* (1), 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.023>.
- (223) Shirk, M.; Mcguire, T.; Neal, G.; Haworth, D. Investigation of a Hydrogen-Assisted Combustion System for a Light-Duty Diesel Vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (23), 7237–7244. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.128>.
- (224) Tomita, E.; Kawahara, N.; Piao, Z.; Fujita, S.; Hamamoto, Y. Hydrogen Combustion and Exhaust Emissions Ignited with Diesel Oil in a Dual Fuel Engine; 2001; pp 2001-01–3503. <https://doi.org/10.4271/2001-01-3503>.
- (225) Saravanan, N.; Nagarajan, G. An Experimental Investigation on Performance and Emissions Study with Port Injection Using Diesel as an Ignition Source for Different EGR Flow Rates. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (16), 4456–4462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.079>.
- (226) Bose, P. K.; Maji, D. An Experimental Investigation on Engine Performance and Emissions of a Single Cylinder Diesel Engine Using Hydrogen as Inducted Fuel and Diesel as Injected Fuel with Exhaust Gas Recirculation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.077>.
- (227) Roy, M. M.; Tomita, E.; Kawahara, N.; Harada, Y.; Sakane, A. An Experimental Investigation on Engine Performance and Emissions of a Supercharged H<sub>2</sub>-Diesel Dual-Fuel Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (2), 844–853. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.009>.
- (228) Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. L. Application of Exhaust Gas Fuel Reforming in Compression Ignition Engines Fueled by Diesel and Biodiesel Fuel Mixtures. *Energy Fuels* **2003**, *17* (6), 1464–1473. <https://doi.org/10.1021/ef0300693>.
- (229) Tsolakis, A.; Megaritis, A. Partially Premixed Charge Compression Ignition Engine with On-Board Production by Exhaust Gas Fuel Reforming of Diesel and Biodiesel.

*International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, 30 (7), 731–745.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.013>.

(230) Shudo, T.; Yamada, H. Hydrogen as an Ignition-Controlling Agent for HCCI Combustion Engine by Suppressing the Low-Temperature Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32 (14), 3066–3072. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.002>.

(231) Akihama, K.; Takatori, Y.; Inagaki, K.; Sasaki, S.; Dean, A. M. Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature. *SAE Transactions* **2001**, 110, 648–662.

(232) Zheng, M.; Mulenga, M. C.; Reader, G. T.; Wang, M.; Ting, D. S.-K.; Tjong, J. Biodiesel Engine Performance and Emissions in Low Temperature Combustion. *Fuel* **2008**, 87 (6), 714–722. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.039>.

(233) Kimura, S.; Aoki, O.; Kitahara, Y.; Aiyoshizawa, E. Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standards. *SAE Transactions* **2001**, 110, 239–246.

(234) Miyamoto, T.; Hasegawa, H.; Mikami, M.; Kojima, N.; Kabashima, H.; Urata, Y. Effect of Hydrogen Addition to Intake Gas on Combustion and Exhaust Emission Characteristics of a Diesel Engine. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (20), 13138–13149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.144>.

(235) EL-Kassaby, M. M.; Eldrainy, Y. A.; Khidr, M. E.; Khidr, K. I. Effect of Hydroxy (HHO) Gas Addition on Gasoline Engine Performance and Emissions. *Alexandria Engineering Journal* **2016**, 55 (1), 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.016>.

(236) Sharma, D.; Pathak, D. K.; Chhikara, K. Performance Analysis of a Four Stroke Multi- Cylinder Spark Ignition Engine Powered by a Hydroxy Gas Booster. **2015**, 2 (1).

(237) Musmar, S. A.; Al-Rousan, A. A. Effect of HHO Gas on Combustion Emissions in Gasoline Engines. *Fuel* **2011**, 90 (10), 3066–3070. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.013>.

(238) Subramanian, B.; Ismail, S. Production and Use of HHO Gas in IC Engines. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43 (14), 7140–7154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.120>.



**Chapitre 2 - Optimisation des  
électrolytes et matériaux  
d'électrodes pour la réduction de la  
corrosion dans les électrolyseurs  
alcalins**

## Table des matières

<b>Chapitre 2 - Optimisation des électrolytes et matériaux d'électrodes pour la réduction de la corrosion dans les électrolyseurs alcalins.....</b>	<b>71</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>73</b>
<b>II. Bref aperçu sur la corrosion.....</b>	<b>74</b>
<b>II.1. Définition et rôle de la corrosion dans les électrolyseurs.....</b>	<b>74</b>
<b>II.2. Types de corrosion.....</b>	<b>75</b>
<b>II.3. Mécanisme général de la corrosion.....</b>	<b>76</b>
<b>II.4. Facteurs influant la corrosion.....</b>	<b>77</b>
II.4.1. Environnement.....	77
II.4.2. Matériaux.....	78
<b>II.5. Conclusion.....</b>	<b>78</b>
<b>III. Etude des électrolytes.....</b>	<b>79</b>
<b>III.1. Sélection des électrolytes.....</b>	<b>79</b>
<b>III.2. Méthodologie expérimentale.....</b>	<b>80</b>
<b>III.3. Résultats et discussion.....</b>	<b>81</b>
III.3.1. Résultats voltammétrie cyclique.....	81
III.3.2. Résultats chronoampérométrie.....	83
III.3.3. Conclusion.....	84
<b>III.4. Validation du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.....</b>	<b>84</b>
III.4.1. Mode opératoire.....	85
III.4.2. Résultats et discussions.....	85
<b>IV. Etude des aciers inoxydables.....</b>	<b>87</b>
<b>IV.1. Introduction aux aciers inoxydables.....</b>	<b>87</b>
IV.1.1. Classification des aciers inoxydables <sup>16</sup> .....	88
IV.1.2. Rôle des principaux éléments qui forment les aciers inox <sup>16</sup> .....	89
<b>IV.2. Comportement des aciers en milieu alcalin.....</b>	<b>89</b>
<b>IV.3. Partie expérimentale.....</b>	<b>91</b>
IV.3.1. Méthodologie expérimentale.....	91
<b>IV.4. Résultats et discussion.....</b>	<b>92</b>
IV.4.1. Résultats CV.....	92
IV.4.2. Résultats CA.....	93
<b>V. Etudes d'autres matériaux d'électrodes.....</b>	<b>96</b>
<b>V.1. Mode opératoire.....</b>	<b>96</b>
<b>V.2. Résultats et discussion.....</b>	<b>97</b>
V.2.1. Analyse des performances électrocatalytique des aciers à base de nickel.....	98
V.2.2. Matériaux à base de titane.....	99
<b>VI. Conclusion de chapitre.....</b>	<b>101</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>103</b>

# I. Introduction

Dans le contexte de la crise environnementale, la recherche et le développement de solutions innovantes pour réduire l’empreinte écologique des véhicules thermiques sont d’une grande urgence. Le GreenPerformer<sup>®</sup> (Figure 11-a) est un électrolyseur alcalin développé par l’entreprise Logikko. La Figure 11-b représente un schéma détaillant la disposition des électrodes à son intérieur. En produisant et en injectant un mélange de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en proportion stœchiométrique, cet électrolyseur peut être considéré comme une solution intéressante et prometteuse pour participer à la réduction des émissions polluantes des voitures thermiques. Ce dispositif peut être embarqué sous le capot des véhicules thermiques (Figure 11-c), produisant H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> in situ en le connectant à la batterie du véhicule.

Toutefois, le GreenPerformer<sup>®</sup> fait face à des défis importants, la corrosion des électrodes en acier inoxydable utilisées. Cette corrosion affecte la durabilité de l’électrolyseur et réduit aussi son efficacité. De plus, cette corrosion peut entraîner un blocage des conduits et de la tuyauterie utilisée pour le transport de l’électrolyte et du gaz. Par conséquent, les performances de l’électrolyseur peuvent baisser de façon drastique après un certain temps de fonctionnement.

Face à cette problématique urgente, notre recherche s’est focalisée sur l’amélioration de l’électrolyseur en abordant deux aspects importants des électrolyseurs alcalins, la sélection d’un électrolyte alternatif moins corrosif, mais performant, et l’identification des matériaux d’électrodes résistants à la corrosion et économiquement accessibles à l’entreprise pour un développement en masse. Cette double approche vise à prolonger la durée de vie du GreenPerformer<sup>®</sup>, mais aussi à augmenter la production H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Vu que l’anode est la principale touchée par la corrosion, nous allons le long de cette recherche nous focaliser sur l’amélioration de l’anode. Si l’anode est améliorée, tout l’électrolyseur en profitera.

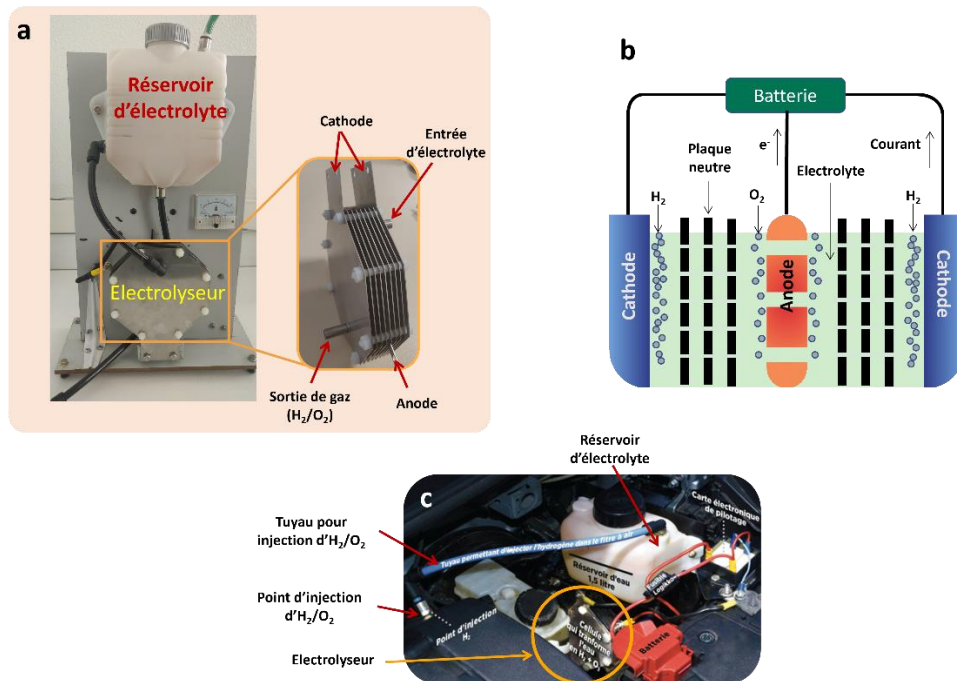


Figure 11 : présentation du GreenPerformer<sup>®</sup>, un électrolyseur alcalin innovant développé par Logikko pour réduire l'empreinte écologique des véhicules thermiques. (a) vue d'ensemble du GreenPerformer<sup>®</sup> montrant son design externe compact ; (b) schéma détaillé de la composition interne de l'électrolyseur, illustrant les composants clés et leur agencement. (c) exemple d'installation du GreenPerformer<sup>®</sup> sous le capot d'un véhicule thermique

## II. Bref aperçu sur la corrosion

Avant d'aborder les améliorations que nous souhaitons apporter à l'électrolyseur Logikko, il est nécessaire d'introduire brièvement la notion de corrosion, car c'est un concept qui va nous accompagner tout au long de notre étude.

### II.1. Définition et rôle de la corrosion dans les électrolyseurs

La corrosion est un processus électrochimique naturel, elle entraîne la dégradation des matériaux, principalement des métaux, lorsqu'ils interagissent avec leur environnement, tel que l'eau ou l'oxygène. Cette interaction peut provoquer la rouille sur le fer et l'acier ou le ternissement de l'argent, altérant ainsi la structure et l'usage de ces matériaux. Dans le contexte des électrolyseurs alcalins, la corrosion représente un défi majeur, car elle peut diminuer leur efficacité et réduire leur durée de vie.<sup>1</sup>

La corrosion occupe une place importante dans les études sur les électrolyseurs, car ils fonctionnent dans des conditions favorisant la corrosion, notamment en présence de solutions alcalines et sous des potentiels électrochimiques élevés. L'anode est particulièrement vulnérable à la corrosion dans ces environnements, sa dégradation nuisant à l'efficacité et à la longévité de l'électrolyseur. Il est donc essentiel d'utiliser des matériaux d'électrodes résistants à la corrosion pour anode.

La corrosion impacte non seulement la durabilité de l'électrolyseur et de ses composants, mais aussi les performances globales de l'électrolyse. La corrosion des électrodes peut augmenter la résistance électrique, compliquant le transfert de charge et réduisant l'efficacité de la conversion électrique en chimique, ce qui élève le coût d'utilisation des électrolyseurs. Un autre effet de la corrosion est le risque de contamination de l'électrolyte, pouvant altérer la pureté du H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> produite et nécessitant des étapes supplémentaires de purification, augmentant ainsi les coûts et diminuant l'efficacité.

Comprendre les mécanismes de la corrosion et développer des stratégies pour réduire son impact est crucial pour améliorer les performances, la fiabilité et le coût des électrolyseurs. Ces stratégies comprennent la sélection de matériaux résistants à la corrosion, l'optimisation de la conception des électrolyseurs pour minimiser l'exposition des matériaux vulnérables, et l'application de revêtements ou de traitements de surface pour prolonger la durée de vie des électrodes.

## II.2. Types de corrosion

Comme mentionné précédemment, la corrosion est le résultat d'un processus chimique naturel déclenché par l'interaction entre un matériau et son environnement, conduisant à sa dégradation. Il existe plusieurs types de corrosion, et chaque type possède ses propres caractéristiques et mécanismes spécifiques. Les plus connus sont :

- **La corrosion uniforme** : elle se caractérise par son action homogène sur toute la surface exposée du matériau, entraînant la formation de rouille et la perte de matériau.<sup>2</sup>

- **La corrosion galvanique** : cette corrosion se produit quand deux métaux différents entrent en contact dans un électrolyte, menant à la corrosion du métal le moins noble.<sup>3</sup>
- **La corrosion par piqûres** : elle se manifeste par des attaques localisées du matériau, conduisant à la formation de trous ou de piqûres sur la surface de l'électrode. C'est une forme de corrosion compliquée, car elle est difficile à prédire.<sup>4</sup>
- **La corrosion intergranulaire** : elle se produit le long des limites de grains des alliages métalliques, souvent due à la précipitation de phases corrosives aux joints de grains.<sup>5,6</sup>
- **La corrosion sous tension** : provoquée par la combinaison de contraintes mécaniques et de la corrosion, menant à la formation de fissures.<sup>7,8</sup>

La majorité de ces types de corrosion peut être observée dans les électrolyseurs alcalins. Pour cette raison, il est crucial de développer de bonnes stratégies d'atténuation des effets de la corrosion.

### II.3. Mécanisme général de la corrosion

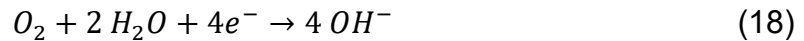
La compréhension des mécanismes complexes de la corrosion, spécialement dans le contexte des électrolyseurs alcalins, nécessite la compréhension des processus chimiques et électrochimiques qui causent la corrosion, ainsi que les interactions avec l'électrolyte KOH ou NaOH. La corrosion est un processus électrochimique dû à la transformation des métaux en une forme chimique plus stable, notamment sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou de sulfures.<sup>9</sup> En général, ce processus met en jeu deux réactions clés :

Une réaction anodique (l'oxydation) : dans ce processus qui se déroule à l'anode, le métal se dissout en libérant des électrons et formant des ions métalliques, comme présenté dans la réaction (17). M représente un atome de métal qui se transforme en ion métallique  $M^{n+}$  perdant au passage n électrons.



Une réaction cathodique (la réduction) : les électrons libérés lors de la réaction anodique sont consommés par un oxydant dans l'environnement. Dans le cas des

électrolyseurs, cet oxydant est l'oxygène dissous dans l'eau, suivant la réaction (18). Cette réaction se produit à la cathode. Elle illustre la réduction de  $O_2$  en présence d'eau et d'électrons.



La différence de potentiel entre les deux électrodes, anode et cathode, entraîne un flux d'électrons à travers le métal et le circuit électrique, tandis que les ions métalliques libérés dans l'électrolyte se déplacent dans ce dernier, fermant ainsi le circuit électrochimique. Les électrolyseurs alcalins suivent les principes de ces deux processus électrochimiques de la corrosion. L'environnement alcalin peut à la fois accélérer ou inhiber la corrosion. D'un côté, certains matériaux ont tendance à former des couches de passivation dans ces conditions alcalines, protégeant potentiellement l'électrode contre la corrosion. D'autre part, des concentrations élevées d'hydroxydes peuvent attaquer ces couches de passivation, surtout à des températures élevées, exposant le métal à une corrosion rapide.<sup>1</sup>

## II.4. Facteurs influant la corrosion

### II.4.1. Environnement

Effet du milieu alcalin sur la corrosion de l'anode en acier : Dans les électrolyseurs, l'environnement alcalin est généralement produit par des solutions de KOH ou NaOH. Cet environnement joue un rôle double dans la corrosion de l'anode en acier. D'une part, l'alcalinité peut favoriser la formation de couches passives sur l'acier, offrant une protection contre la corrosion. D'autre part, des concentrations élevées d'hydroxydes peuvent dissoudre ces couches protectrices, accélérant ainsi la corrosion.

- Composition chimique : La présence d'impuretés telles que les ions chlorure et sulfate dans l'environnement peut accélérer la corrosion.
- Température : La vitesse des réactions chimiques, y compris celles de la corrosion, augmente avec la température.
- Concentration d'électrolyte : Des concentrations élevées d'électrolyte peuvent encourager des formes de corrosion plus agressives, telles que la corrosion sous tension.

- Présence d'oxygène : L'oxygène dissous dans l'environnement peut faciliter la corrosion, agissant comme accepteur d'électrons dans les réactions cathodiques.

#### **II.4.2. Matériaux**

- Composition du matériau : La résistance à la corrosion d'un matériau est influencée par sa composition chimique et sa microstructure. Certains alliages sont spécifiquement conçus pour résister mieux dans certaines conditions.
- Traitement de surface : Appliquer des traitements de surface, comme le revêtement ou la passivation, peut significativement améliorer la résistance à la corrosion.
- Hétérogénéité du matériau : Les inclusions, les joints de grains et les défauts matériels peuvent devenir des points de départ pour la corrosion.

### **II.5. Conclusion**

L'étude de la corrosion représente un domaine vaste et complexe affectant notre environnement. Pour cette raison, la recherche s'efforce de comprendre les mécanismes sous-jacents de la corrosion et de rechercher des stratégies efficaces pour l'inhiber. La corrosion affecte non seulement la durabilité et la fiabilité des infrastructures et des équipements, mais entraîne également d'importantes conséquences économiques et sécuritaires. Par conséquent, identifier des moyens pour contrer la corrosion est crucial pour prolonger la durée de vie des matériaux, réduire les coûts de maintenance et garantir la sécurité des structures et des dispositifs dans divers secteurs industriels.

## III. Etude des électrolytes

### III.1. Sélection des électrolytes

La sélection des électrolytes s'est faite sur différents critères reposant sur l'évaluation de leurs propriétés chimiques, leur conductivité ionique, et une bonne compatibilité avec les matériaux constituant les électrodes. Cette recherche vise à trouver une alternative au KOH, largement utilisé dans la technologie des électrolyseurs alcalins en raison de ses performances optimales dues à sa conductivité élevée. Ce nouvel électrolyte doit être capable de réduire la vitesse de corrosion sur l'anode, tout en maintenant les performances de l'électrolyseur, tout en ayant une bonne production de gaz de  $H_2/O_2$ .

Trois électrolytes ont été considérés comme alternatives au KOH. Le premier est le carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ), pour sa faible conductivité ionique par rapport aux autres et sa moindre corrosivité, car il a tendance à former des couches de passivation à coût réduit. Le phosphate de tripotassium ( $K_3PO_4$ ) et le phosphate de dipotassium ( $K_2HPO_4$ ) ont été sélectionnés pour leur stabilité chimique et leurs potentiels catalytiques favorisant une électrolyse d'eau plus efficace. Ces électrolytes ont été comparés au KOH via des analyses électrochimiques.

Ce choix d'électrolytes a été inspiré par les travaux de Shinigawa et al., qui mettent en relief l'importance d'ajuster les propriétés de l'électrolyte pour maximiser l'effet du transport de masse des espèces tamponnées, bien que dans des conditions de pH modéré. Les électrolytes  $Na_2CO_3$ ,  $K_3PO_4$ , et  $K_2HPO_4$  ont permis d'obtenir des densités de courant importantes avec une tension d'activation réduite. Ces résultats montrent que ces électrolytes peuvent être des alternatives viables au KOH, même dans des conditions de pH modéré.<sup>10</sup>

Ce travail nous a poussé à vouloir vérifier comment ces électrolytes pourraient améliorer l'efficacité de l'électrolyse alcaline, malgré les différences de pH opérationnel.

## III.2. Méthodologie expérimentale

Pour l'évaluation des différents électrolytes, nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure 12). L'électrode de travail (ET) est en acier inoxydable 304 L (GoodFellow®). Il a été choisi car l'entreprise Logikko l'utilise dans ses électrolyseurs. Une électrode de référence (ER) Ag/AgCl et une plaque d'or (contre-électrode, CE) sont également utilisées. La surface de l'ET a été délimitée par un isolant (kapton) pour obtenir une surface active de 1 cm<sup>2</sup>. Les ET ont été nettoyés avec de l'éthanol et de l'eau désionisée avant leur utilisation.

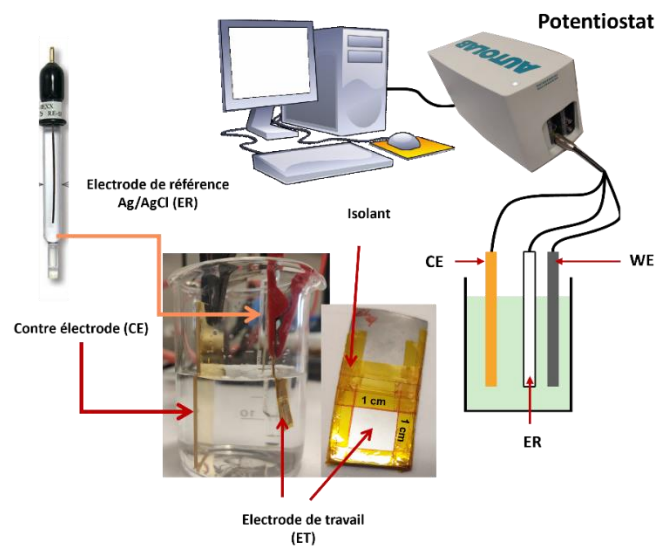


Figure 12 : schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour l'évaluation des électrolytes. L'ensemble comprend une électrode de travail en acier inoxydable 304 L, une électrode de référence Ag/AgCl, et une contre-électrode en plaque d'or, avec une surface active délimitée à 1 cm<sup>2</sup> pour les électrodes de travail.

Les électrolytes utilisés dans cette étude, à savoir le KOH, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ont été préparés à une concentration de 10<sup>-2</sup> M. Les mesures de conductivité et de pH pour chaque électrolyte ont été effectuées en utilisant des instruments calibrés et dans des conditions ambiantes contrôlées. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau désionisée (MilliQ Direct-Q®). Le Tableau 3 est un récapitulatif des valeurs de pH et de la conductivité des électrolytes testés.

Durant cette étude, la voltammétrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) ont été employées comme méthodes d'analyse, en utilisant un potentiostat Autolab. Pour la CV une fenêtre de potentiel comprise entre -2 V et 3 V a été utilisée.

Toutes les CA ont une durée de 18 heures sans arrêt pour une différence de potentiel appliquée égale à 2,5 V vs Ag/AgCl.

Tableau 3 : comparaison des performances électrochimiques des électrolytes testés à une concentration de  $10^{-2}M$

Electrolyte	pH	Conductivité (mS cm <sup>-1</sup> )
KOH	11,45	2,4
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,2	3,9
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,50	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,40	1,9

### III.3. Résultats et discussion

Dans le cadre de notre étude d'analyse du comportement de l'acier inoxydable 304 L dans différents électrolytes, nous avons employé la CV pour trouver un éventuel substitut au KOH. Cette méthode nous permet d'analyser les espèces en solution ainsi que la surface de ET. Une autre technique utilisée est la CA, afin de tester la stabilité de l'ET sur une période donnée et à une différence de potentiel appliquée. Ces méthodes nous permettent d'observer la surtension ainsi que le comportement des pics d'oxydation et de réduction, offrant ainsi un moyen rapide de comparer l'effet de chaque électrolyte sur l'acier 304 L.

#### III.3.1. Résultats voltammétrie cyclique

La Figure 13-a représente les voltamogrammes de KOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Elle montre un comportement similaire pour les branches de HER et OER, ce qui signifie que dans le KOH et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ils ont la même surtension. Par contre, une différence notable est visible sur le plan des pics de réduction. Nous observons que les pics d'oxydation dans le cas du KOH sont plus intenses en comparaison avec le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ce qui suggère que l'utilisation du KOH génère plus d'oxydes et d'hydroxydes de métaux. En contrepartie, les pics de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont moins intenses, ce qui signifie moins d'oxyde et d'hydroxydes, impliquant que dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la corrosion se produit moins.

La comparaison entre le KOH et le K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> illustrée sur la Figure 13-b, montre que la surtension de l'acier dans cet électrolyte est comparable, ce qui indique que le potentiel nécessaire pour initier les réactions de HER et OER est similaire pour les deux électrolytes. Cependant, pour le KOH les pics d'oxydation sont largement supérieurs à ceux du K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Ces pics intenses de l'acier inoxydable dans le KOH,

sont liés aux courants plus élevés nécessaires pour oxyder l'acier dans l'électrolyte KOH, ce qui pourrait être interprété comme une tendance plus forte de l'acier à s'oxyder dans cet environnement. Les pics d'oxydation sont généralement associés à la formation de couches d'oxydes ou de produits de corrosion sur la surface de l'électrode. Dans le KOH, ces pics plus élevés suggèrent une formation plus rapide ou plus volumineuse de ces produits, ce qui pourrait indiquer que l'acier est fortement sujet à la corrosion dans cet environnement.

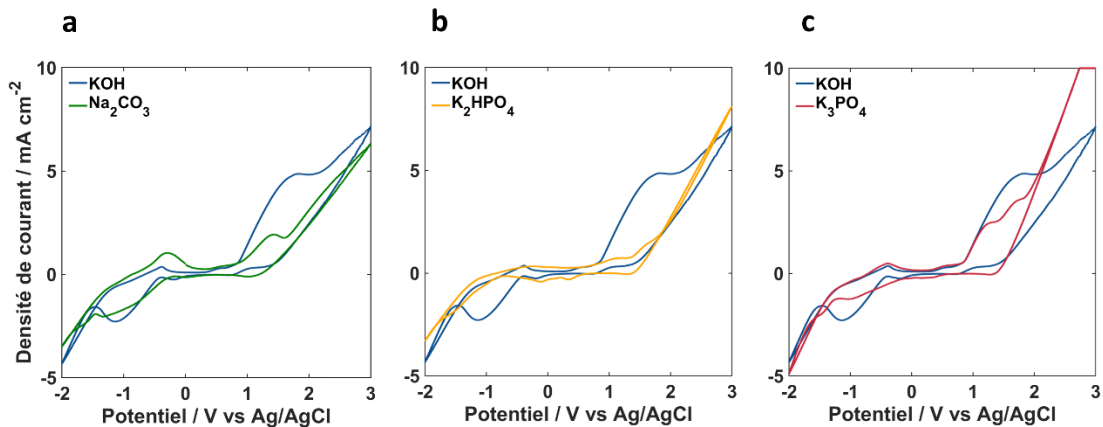


Figure 13 : réponses électrochimiques de l'acier 304 L dans les électrolytes KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Tous ces électrolytes ont une concentration de 10<sup>-2</sup>M. La vitesse de balayage est 100 mV s<sup>-1</sup> ; a) comparaison du comportement de l'acier inox 304 L dans une solution aqueuse de KOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; b) comportement de l'acier dans KOH versus K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ; c) analyse de l'activité OER et de l'oxydation dans KOH versus K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La Figure 13-c illustre la comparaison entre les réponses électrochimiques de l'acier 304 L dans les électrolytes KOH et K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dans les courbes de voltammétrie cyclique, la pente de la branche de l'OER est un indicateur de la facilité avec laquelle l'OER se produit sur l'électrode. Une pente plus raide, comme observée dans le cas du K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, suggère une plus grande activité catalytique pour l'OER, ce qui se traduit par une surtension moindre. La surtension est une mesure de l'efficacité énergétique de la réaction électrochimique et une valeur inférieure implique que moins d'énergie supplémentaire est nécessaire pour induire la réaction.

Il est également noté que les pics d'oxydation pour KOH sont plus marqués par rapport à ceux du K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cela indique que sous des conditions de potentiel électrochimique, l'acier 304 L est plus sujet à l'oxydation dans KOH que dans K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

L'utilisation de la CV nous a donné une idée sur les surtensions ainsi que la possibilité d'obtenir plus de corrosion de l'acier inoxydable 304 L. Après cela, nous

avons vérifié la stabilité de l'acier inox 304 L dans les différents électrolytes étudiés en utilisant la chronoampérométrie.

### III.3.2. Résultats chronoampérométrie

La Figure 14 présente les courbes de CA pour les différents électrolytes étudiés : KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Ces courbes montrent la stabilité électrochimique de l'acier inoxydable 304 L dans les différents électrolytes. Elles reflètent la stabilité et la dynamique des réactions électrochimiques aux interfaces électrode/électrolyte de cet acier. L'analyse de ces courbes permet d'avoir une idée sur les performances de l'électrode dans chaque milieu électrolytique et fournit des informations précieuses sur les processus de passivation, de corrosion ainsi que la cinétique des réactions d'électrode.

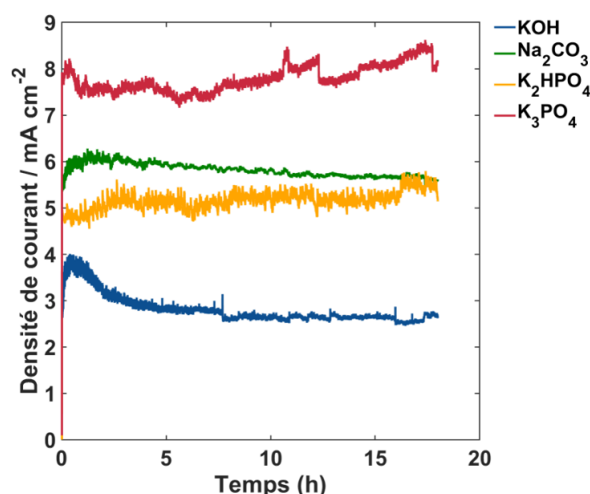


Figure 14 : courbes CA des différents électrolytes testés, la durée de fonctionnement est 18 heures pour une différence de potentiel appliquée égale à 2,5 V : KOH (courbe bleue),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (courbe verte),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (courbe orange) et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (courbe rouge).

La courbe bleue du KOH montre une diminution du courant, suivie d'une stabilisation. Cette diminution peut être expliquée par la formation d'un film passivant sur la surface, probablement en raison de la formation d'hydroxydes de chrome qui sont connus pour se former sur l'acier inoxydable en milieu alcalin.<sup>11,12</sup> La courbe verte du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  montre une faible dégradation dans le temps, certainement causée par la formation de carbonates ou bicarbonates qui peuvent affecter la conductivité et les interactions à la surface. Le  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (courbe orange) démontre une courbe relativement stable dans le temps. Cette stabilité peut être due au rôle de tampon du phosphate, ainsi qu'à la capacité des ions phosphate à former des complexes avec

les ions métalliques à la surface de l'électrode. Cela peut réduire potentiellement la corrosion et stabiliser la surface de l'électrode. Finalement, le  $K_3PO_4$  (courbe rouge) présente aussi une courbe de courant stable.

### III.3.3. Conclusion

En conclusion, notre étude électrochimique a révélé que, parmi les électrolytes examinés, tous ont offert un environnement stable pour l'acier inoxydable 304 L, même après 18 heures de chronoampérométrie continue. Ces résultats encourageants nous ont motivés à poursuivre les tests des électrolytes dans les conditions opérationnelles réelles de l'entreprise Logikko.

Cependant, lors des essais au sein de Logikko, l'utilisation du  $K_3PO_4$  et du  $K_2HPO_4$  comme électrolytes a généré une odeur très désagréable et intense, insupportable pour l'équipe. Face à la préoccupation que cette odeur puisse être due à la phosphine, un gaz potentiellement nocif pour la santé, nous avons décidé de limiter nos tests à l'utilisation du  $Na_2CO_3$  comme alternative au KOH. Ce dernier a été testé et comparé à la fois en laboratoire et sur le banc d'essai de l'entreprise, montrant des promesses en tant qu'électrolyte substitutif moins problématique en termes d'émissions odorantes et de risques pour la santé.

## III.4. Validation du $Na_2CO_3$

Notre étude préliminaire visant à trouver un électrolyte alternatif au KOH, stable et efficace, nous a conduit à la sélection du  $Na_2CO_3$ . Ce choix a été fait en raison de sa stabilité électrochimique vérifiée par les tests de CV et CA, malgré des performances légèrement inférieures à celles du  $K_3PO_4$  et  $K_2HPO_4$  en stabilité et courant. De plus, il évite les risques pour la santé, notamment les odeurs désagréables liées aux phosphates.

Pour valider le choix du  $Na_2CO_3$ , nous avons testé le  $Na_2CO_3$  en même temps que le KOH sur les bancs d'essais de l'entreprise Logikko (Figure 11-a). Ces bancs d'essais ont été fabriqués pour simuler les conditions opérationnelles dans lesquelles l'électrolyseur est fonctionnel, permettant ainsi une évaluation précise de la performance du  $Na_2CO_3$  en tant qu'électrolyte dans des conditions proches de celles du terrain.

### III.4.1. Mode opératoire

Pour ces expériences menées en entreprise, nous avons utilisé deux bancs d'essai simultanément, avec deux GreenPerformer<sup>®</sup> similaires, ainsi que les réservoirs d'électrolyte qui contiennent un volume de 1,5 L d'électrolyte. Le KOH et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont une concentration de 5.10<sup>-2</sup> M, préparée avec de l'eau distillée. Chaque réservoir a été rempli avec un litre d'électrolyte différent. Une tension de 14,2 V similaire à celle produite par la batterie d'une voiture a été appliquée par un générateur de tension pour une durée de 100 heures. La température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre industriel adapté à l'environnement électrochimique.

### III.4.2. Résultats et discussions

L'objectif principal de ces tests est la comparaison du comportement de deux GreenPerformer<sup>®</sup>, un avec KOH et l'autre avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sous une tension égale à celle fournie par la batterie d'un véhicule. Nous nous sommes concentrés principalement sur le courant généré et sur les variations de température liées à l'effet Joule. Ces deux paramètres sont des indicateurs essentiels de la performance et de la stabilité de l'électrolyse. Nous n'avons pas pu faire la mesure de débit de gaz H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, car les bancs d'essai adéquats pour la mesure de débit de gaz n'ont pas été encore fabriqués.

La Figure 15 illustre les courbes de courant obtenues pour chacun des électrolytes sur une période de 100 heures de fonctionnement. Les courbes représentent les six premières heures, car nous n'avons pas la possibilité de laisser l'électrolyseur en fonctionnement continu jour et nuit. Nous devons éteindre le système en fin de journée et de le rallumer le jour suivant, jusqu'à ce que nous ayons achevé les 100 heures. Durant les 100 heures d'expérimentations en entreprise, nous avons noté que le courant (Figure 15-a) était systématiquement plus élevé dans le KOH, cela est attendu, car il est un meilleur conducteur ionique que le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cependant, cette conductivité s'accompagne d'une montée en température plus rapide (Figure 15-b). D'un point de vue thermodynamique, une température élevée accélère la cinétique des réactions HER et OER, mais aussi celle des réactions indésirables telles que la corrosion. Bien que le KOH ait une meilleure conductivité, son utilisation peut également accroître le risque de détérioration de l'anode. En contrepartie, le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a une conductivité ionique inférieure à celle du KOH, ce qui conduit à une augmentation moindre de la température. De ce point de vue, nous

pouvons considérer que le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est chimiquement plus stable que le KOH et présente un risque moindre de corrosion.

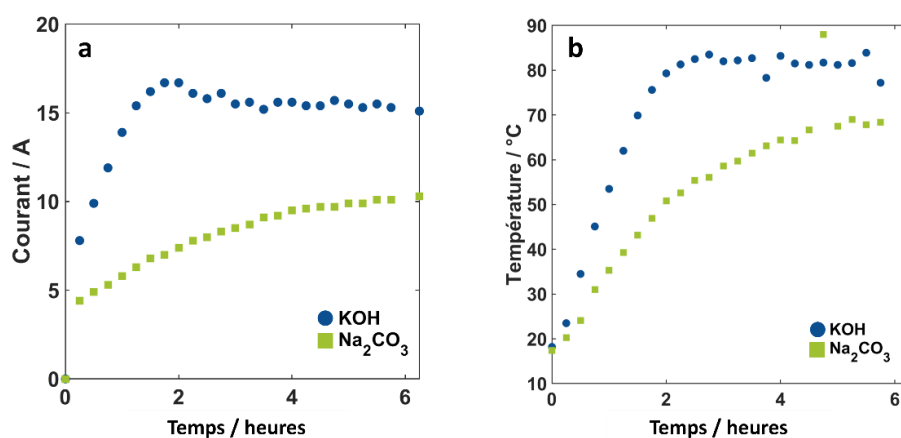


Figure 15 : analyse comparative de la performance électrochimique et de la stabilité thermique des électrolyseurs GreenPerformer® utilisant le KOH et le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (a) courbes de courant illustrant la conductivité ionique et la génération de courant sur une période de 6 heures, mettant en évidence une conductivité supérieure du KOH par rapport au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (b) profils de température associés, démontrant une montée en température plus rapide avec le KOH, soulignant son impact thermique accru et le risque potentiel de corrosion accélérée.

En l'absence d'un banc d'essai capable de mesurer le débit de gaz produit de manière quantitative, nous avons eu recours à des ballons gonflables (Figure 16-a) pour suivre visuellement et de façon grossière la production de gaz. Bien que cette méthode ne fournisse pas de données quantitatives précises, elle a servi de moyen préliminaire pour comparer visuellement la production de gaz entre les deux électrolytes.

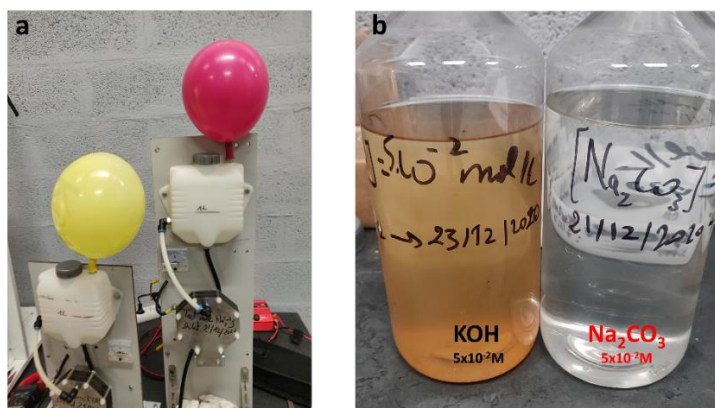


Figure 16 : évaluation visuelle de la production de gaz et de l'état des solutions électrolytiques ; a) utilisation de ballons gonflables pour suivre de manière approximative la production de gaz par les électrolyseurs utilisant KOH (ballon jaune) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ballon rouge), servant de méthode préliminaire pour évaluer la quantité de gaz produite. (b) comparaison visuelle des solutions électrolytiques après 100 heures de fonctionnement

Une évaluation visuelle des électrolytes après 100 heures de fonctionnement a révélé des différences notables (Figure 16-b). Le KOH présentait des précipités visibles, signe de corrosion et de détérioration de l'électrode, tandis que le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est resté clair. Cette observation est un indicateur positif du potentiel du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme électrolyte alternatif, car la clarté de la solution suggère une moindre réactivité et donc une probabilité réduite de corrosion de l'anode.

A la fin de ce test de validation, nous avons choisi le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme électrolyte alternatif que l'entreprise peut utiliser pour réduire la corrosion, même si la production d'hydrogène et d'oxygène sera légèrement impactée. Ils peuvent l'utiliser le temps que nous trouvons d'autres solutions (voir chapitre 3 : Etude de la bipolarité et optimisation de l'électrolyseur).

A la fin de ce test de validation, nous avons décidé d'adopter le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme électrolyte alternatif viable pour atténuer la corrosion. Bien que l'adoption de cet électrolyte puisse légèrement influencer la production d'hydrogène et d'oxygène, les avantages en termes de réduction de la corrosion justifient cette décision.

## **IV. Etude des aciers inoxydables**

Après avoir optimisé l'électrolyte, nous avons porté notre attention sur les matériaux constituant les électrodes, composants cruciaux influençant directement l'efficacité et la durabilité des systèmes électrocatalytiques. Parmi ces matériaux, les aciers inoxydables sont largement utilisés. Ils se distinguent par leur résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques et électrochimiques variées. Nous avons étudié différentes variétés d'aciers inoxydables.

### **IV.1. Introduction aux aciers inoxydables.**

Selon la définition européenne, les aciers inoxydables sont définis comme étant des alliages à base de fer, contenant au minimum 10,5 % de chrome en poids, essentiel pour former une couche protectrice d'oxyde de chrome à la surface de l'électrode afin de prévenir la corrosion. La teneur en carbone est maintenue à une valeur maximale de 1,2 % en poids afin de préserver la résistance à la corrosion.<sup>13</sup>

Dans les applications industrielles, les aciers inoxydables jouent un rôle crucial. Leur résistance exceptionnelle à la corrosion et à l'oxydation, ainsi que leur capacité à supporter des températures élevées, les rendent indispensables dans un large spectre d'industries : la construction, l'automobile, l'aérospatiale, l'industrie alimentaire, appareils médicaux et, également, les systèmes électrocatalytiques. Les aciers inoxydables constituent un choix de matériaux durables et fiables. Dans les systèmes électrocatalytiques, tels que les électrolyseurs alcalins, la résistance à la corrosion des aciers inoxydables est cruciale pour garantir la longévité et l'efficacité des électrodes, ce qui a un impact direct sur les performances globales et la durabilité de l'électrolyseur.<sup>14,15</sup>

#### **IV.1.1. Classification des aciers inoxydables<sup>16</sup>**

La classification des aciers inoxydables repose sur leur structure cristalline et sur leurs microstructures, qui déterminent leur mécanisme de durcissement ainsi que leurs propriétés uniques. Voici les cinq grandes familles d'aciers inoxydables :

**Aciers inoxydables ferritiques** : ils se caractérisent par une structure cristalline cubique centrée sur le corps. Ils ont une teneur élevée en chrome et peu ou pas de nickel, ce qui les rend magnétiques et leur confère une résistance modérée à la corrosion.

**Aciers inoxydables austénitiques** : ils se caractérisent par une structure cristalline cubique à faces centrées. Ces aciers contiennent du nickel en plus du chrome, ce qui contribue à leur résistance élevée à la corrosion, à leur excellente ductilité et à leurs propriétés non magnétiques à l'état recuit.

**Aciers inoxydables duplex (ferritiques-austénitiques)** : ils combinent les propriétés des aciers ferritiques et austénitiques, offrant à la fois une grande solidité et une excellente résistance à la corrosion. Ils ont une teneur élevée en chrome et une teneur modérée en nickel.

**Aciers inoxydables martensitiques** : ils possèdent une microstructure martensitique formée à partir d'acier inoxydable austénitique dans certaines conditions. Ces aciers sont magnétiques et peuvent être durcis par traitement thermique, offrant une résistance modérée à la corrosion.

**Aciers à durcissement par précipitation (pH)** : ils peuvent être martensitiques ou semi-austénitiques. Ils sont renforcés par durcissement par

précipitation et offrent une combinaison de haute résistance mécanique et de résistance à la corrosion.

#### **IV.1.2. Rôle des principaux éléments qui forment les aciers inox<sup>16</sup>**

De nombreux éléments chimiques peuvent influencer le comportement des aciers. Parmi les éléments importants à prendre en considération lors de l'étude des aciers, il y a :

**Le chrome** : principal élément assurant la résistance à la corrosion. Une teneur élevée en chrome améliore la résistance à la corrosion et favorise une structure ferritique, cruciale pour l'intégrité de base des systèmes électrocatalytiques.

**Le nickel** : augmente la ductilité et la ténacité, en favorisant une structure austénitique. Il réduit la vitesse de corrosion, ce qui le rend bénéfique dans les environnements acides. Il est essentiel pour la durabilité des matériaux d'électrodes.

**Le molybdène** : améliore la résistance à la corrosion générale et localisée ainsi que la résistance mécanique.

**Le cuivre** : améliore la résistance à la corrosion dans certains environnements acides et favorise une structure austénitique.

**Le manganèse** : améliore la ductilité à chaud et stabilise l'austénite à basse température et la ferrite à haute température.

**Le silicium** : augmente la résistance à l'oxydation, ce qui est bénéfique pour les applications à haute température dans les systèmes électrocatalytiques.

**Le carbone** : augmente la résistance mécanique, mais peut réduire la résistance à la corrosion s'il n'est pas équilibré correctement. Sa teneur est cruciale pour le maintien de l'intégrité des composants du système électrocatalytique.

## **IV.2. Comportement des aciers en milieu alcalin**

Les études sur la corrosion des aciers inoxydables dans les milieux alcalins sont moins fréquentes que celles menées en milieu acide, où il y a beaucoup de travaux décrivant le comportement de l'acier inoxydable dans ces milieux.<sup>17-21</sup> Pour les milieux alcalins, une étude intéressante de Freire et al. se distingue par son analyse du comportement des aciers inoxydables 316 et 304 dans diverses conditions de pH basique, ainsi qu'en présence de chlorure. Leur objectif est de simuler les conditions

environnementales auxquelles le béton armé est exposé. Cette recherche vise à évaluer l'efficacité des films de passivation qui se forment sur l'acier inoxydable en milieu alcalin pour contrer la corrosion induite par les chlorures. Dans cette recherche, ils ont utilisé le 8<sup>ème</sup> cycle pour étudier la formation et les caractéristiques des films passifs sur la surface des aciers inoxydables.

L'aspect qui nous intéresse dans leur étude pour notre recherche est la caractérisation détaillée des pics observés dans les CV des aciers inoxydables (Figure 17-a et b). Cette analyse approfondie offre une compréhension du comportement des aciers inoxydables, non seulement dans le contexte de la corrosion, mais également dans notre étude sur l'électrolyse de l'eau.

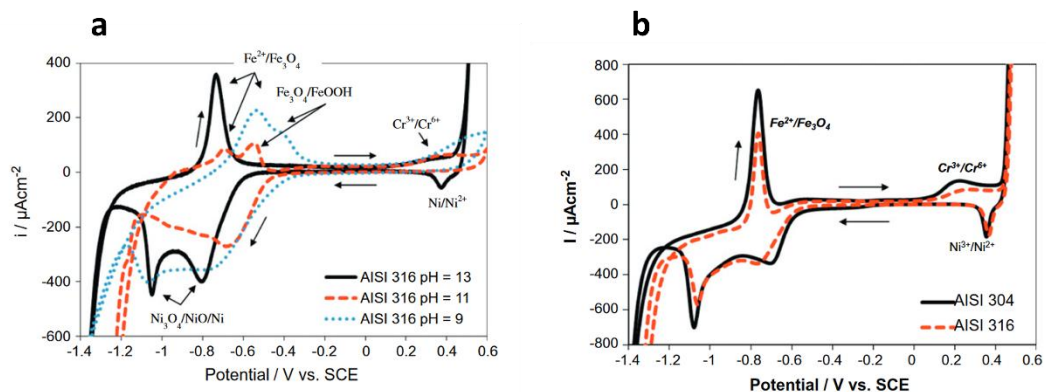


Figure 17 : a) comparaison des huitièmes voltammogrammes cycliques obtenus pour l'acier inox 316 dans une solution de NaOH + KOH à différentes valeurs de pH, de -1,4 V à +0,6 V par rapport à SCE à une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup>. Cette représentation met en évidence l'évolution de la formation du film passif et sa stabilité à travers les cycles répétés, permettant une analyse approfondie des propriétés protectrices du film dans divers environnements alcalins ; b) comparaison des huitièmes voltammogrammes cycliques obtenus pour l'acier inox 304 et 316 dans une solution de NaOH + KOH + 3 % de NaCl (pH 13), de -1,4 V à +0,6 V par rapport à SCE à une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup>. Cette comparaison souligne les différences dans la formation et la résistance du film passif entre les deux types d'acier inoxydable en présence de chlorures.

Les résultats intéressants obtenus montrent que la densité de courant avec le cyclage continu indique une formation efficace de la couche passivante, agissant comme une barrière protectrice solide entre l'acier et l'électrolyte. Les CV montrent clairement la formation de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), qui présente un indicateur du passage de l'acier de l'état de dissolution active à un état passif, avec un pic potentiel notable autour de - 0,8 V vs. SCE (correspondant à - 0,6 V vs Ag/AgCl). Un autre constat important est le déplacement des pics potentiels vers des valeurs plus élevées avec la baisse du pH, ce qui suggère une réduction de la formation de magnétite au sein du

film d'oxyde dans des conditions de pH inférieures, vraisemblablement due à une moindre concentration en ions OH<sup>-</sup>. À pH = 13, des pics associés aux processus de réduction et d'oxydation du nickel et de la magnétite sont identifiés, indiquant des réactions électrochimiques complexes à l'œuvre sur la surface de l'acier.

### **IV.3. Partie expérimentale**

Dans le cadre de notre étude visant à optimiser les matériaux constituant les électrodes de l'électrolyseur Logikko, nous avons fait une analyse comparative de quatre types d'acier inoxydable, en prenant l'acier inoxydable 304 L comme référence.

En plus de l'acier inoxydable 304 L qui appartient à la famille des aciers austénitiques, nous avons choisi deux autres aciers appartenant à la même famille, l'acier 316 et l'acier 316 L. Ces aciers ont été choisis pour leur teneur supplémentaire en molybdène, contrairement à l'acier 304 L qui n'en contient pas. Le molybdène améliore significativement leur résistance à la corrosion, particulièrement dans des environnements plus agressifs comme ceux riches en chlorure. L'étude que nous allons entreprendre va montrer si l'ajout de molybdène offre un avantage important dans le contexte des électrolyseurs alcalins.

Notre dernier choix s'est porté sur l'acier inoxydable 430, car les plaques neutres qui composent le GreenPerformer<sup>®</sup> sont en acier 430. La deuxième raison est de comparer un acier inox de la famille ferritique avec les aciers austénitiques pour voir la différence de comportement dans un environnement alcalin. La différence notable entre cet acier et les autres est que cet acier ne contient pas de Nickel.

#### **IV.3.1.Méthodologie expérimentale**

Pour cette étude, nous employons un système à trois électrodes, où chaque type d'acier inoxydable est testé en tant qu'électrode de travail, avec une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode en plaque d'or. L'utilisation du CV et CA nous permet d'analyser en détail le comportement électrochimique de chaque acier dans des solutions de KOH et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à des concentrations 10<sup>-2</sup> M. Les aciers étudiés sont l'acier 304 L, l'acier inox 316 ; l'acier inox 316 L et l'acier inox 430 (GoodFellow<sup>®</sup>). Une surface de 1 cm<sup>2</sup> a été délimitée par du kapton isolant. Pour cette étude, nous utilisons un système à trois électrodes, avec l'ET les différents aciers étudiés, la ER une électrode Ag/AgCl et la CE étant une plaque d'or.

Nous utilisons la CV ainsi que la CA pour faire nos analyses, en utilisant un potentiostat Autolab. La CA se déroule pendant 10 heures sans arrêt pour  $\Delta V = 2,5 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. Toutes les expériences se déroulent dans des conditions ambiantes.

En complément, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) seront utilisées pour analyser la morphologie de surface et la composition chimique des échantillons après les tests électrochimiques.

## **IV.4. Résultats et discussion**

### **IV.4.1. Résultats CV**

Les CV révèlent que, dans le KOH (Figure 18-a), l'acier inoxydable 304L affiche une meilleure activité pour la OER en comparaison avec l'acier 430, tandis que leur performance pour l'HER est similaire. Un pic d'oxydation marqué autour de  $-0,5 \text{ V}$  vs Ag/AgCl est plus prononcé pour l'acier 430 que pour le 304L, ce qui suggère une corrosion accélérée de l'acier 430. Les pics observés aux alentours de  $1,25 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, que nous n'avons pas identifiés sont similaires en intensité pour les deux aciers. Dans le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figure 18-b), les deux aciers montrent des comportements électrochimiques comparables, avec des pics d'oxydation moins intenses que dans le KOH, ce qui indique une moindre corrosion dans cette solution.

Lors de la comparaison des aciers inoxydables 304L et 316 dans le KOH (Figure 18-c), nous observons des différences dans l'intensité des pics d'oxydation. L'acier 304L présente un pic d'oxydation plus intense autour de  $-0,5 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, tandis que l'acier 316 montre un pic d'oxydation plus marqué à  $1,1 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. Ces observations nécessitent une analyse plus approfondie pour identifier les espèces oxydées. Dans le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figure 18-d), les deux aciers affichent des pics d'oxydation moins prononcés par rapport au KOH, avec un léger avantage pour l'acier 316 en termes d'activité OER.

L'analyse comparative des aciers 304L et 316L dans le KOH (Figure 18-e) révèle que l'acier 304L présente une meilleure performance pour l'OER, avec un déplacement des pics vers des potentiels plus négatifs. Cependant, dans le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figure 18-f), l'acier 316L montre une meilleure activité pour l'OER, suggérant une inversion des performances entre les deux solutions.

Les résultats obtenus à partir des voltammogrammes indiquent les différences de comportement des aciers inoxydables étudiés dans le KOH et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Néanmoins, la CV ne suffit pas pour déterminer de manière définitive le meilleur choix d'acier inoxydable que nous pouvons utiliser avec le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et le KOH. Pour cette raison, nous utilisons la CA pour obtenir des informations complémentaires sur la stabilité et la performance des aciers dans ces deux électrolytes.

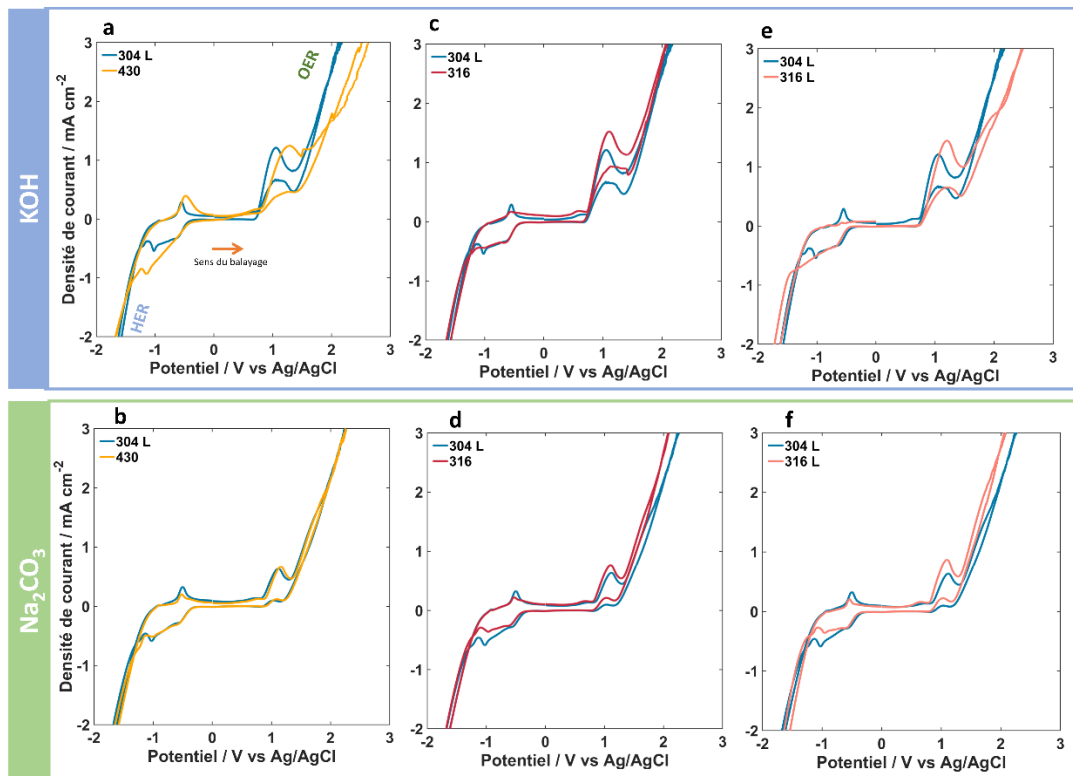


Figure 18 : analyse voltammétrique comparative des comportements électrochimiques des aciers inoxydables 304L, 316, et 430 dans les solutions de KOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. avec une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup> ; a) Performance de l'OER et de l'HER pour les aciers 304L et 430 dans le KOH ; b) Comportements électrochimiques similaires des aciers 304L et 430 dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; c) comparaison des intensités des pics d'oxydation entre les aciers 304L et 316 dans le KOH ; d) pics d'oxydation moins prononcés pour les aciers 304L et 316 dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, avec un léger avantage pour l'acier 316 en termes d'activité OER. e) meilleure performance de l'acier 304L pour l'OER dans le KOH par rapport à l'acier 316L. f) inversion des performances entre les aciers 304L et 316L dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, avec une meilleure activité OER pour l'acier 316L.

#### IV.4.2. Résultats CA

La Figure 19 représente ces courbes de CA qui comparent la stabilité des aciers inoxydables 304L, 316L, 316, et 430 lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel dans le temps et dans deux électrolytes : le KOH (Figure 19-a) et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(Figure 19-b). Cette comparaison montre la résistance variable de ces matériaux inoxydables vis-à-vis de la corrosion.

Dans le milieu KOH (Figure 19-a), nous observons une dégradation graduelle des aciers inoxydables 304L, 316L, et 316, ce qui souligne la nature corrosive de cet environnement alcalin fort pour ces types d'acier, malgré qu'ils sont de la famille austénitique. Cependant, l'acier inoxydable 430 se distingue par une oxydation beaucoup plus rapide et drastique. Cette vulnérabilité accrue de l'acier 430 est principalement attribuée à l'absence de nickel dans sa composition chimique, un élément crucial qui contribue à la résistance à la corrosion.

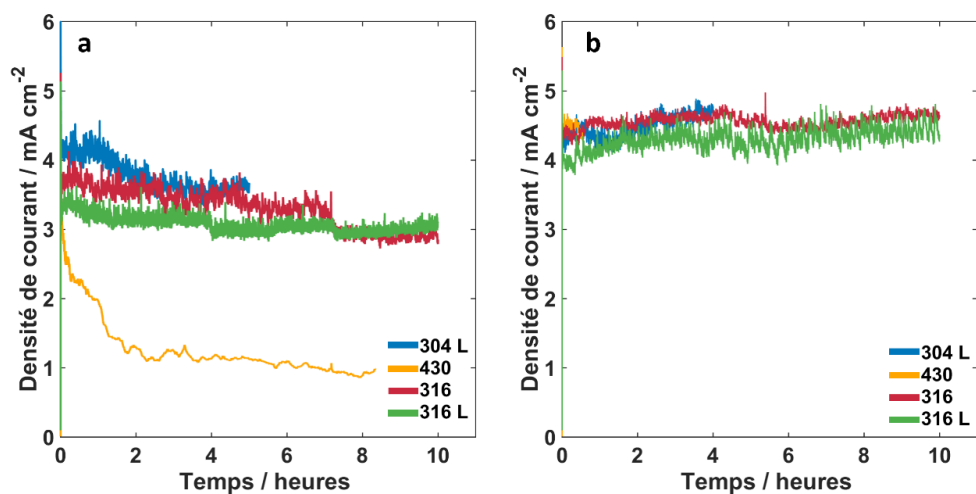


Figure 19 : Comparaison de la stabilité des différents matériaux d'électrodes, avec  $\Delta E = 2,5$  V durant 10 heures, a) dans le cas du KOH; b) dans le cas du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

En revanche, les courbes de CA dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figure 19-b), révèlent une stabilité chimique supérieure pour les aciers 304L, 316L, et 316, suggérant que cet électrolyte est moins agressif pour ces matériaux. Cependant, il est important de noter qu'en raison d'une défaillance de l'équipement, nous n'avons pas pu obtenir de données de CA pour l'acier 430 dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cette absence de données limite notre capacité à évaluer pleinement la performance de l'acier 430 dans cet environnement spécifique. Néanmoins, les résultats obtenus dans le KOH suggèrent que l'acier 430 pourrait présenter des défis en termes de stabilité et de résistance à la corrosion également dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bien que dans une moindre mesure en raison de la nature moins corrosive de ce dernier.

Après les tests de CA, nous avons procédé à l'examen des surfaces des électrodes par microscopie électronique à balayage (MEB), illustré par la Figure 20, afin d'évaluer l'état de surface après exposition au KOH.

L'examen MEB des surfaces, avant et après réaction, de l'acier inoxydable 304 L (Figure 20-a) et 316 L (Figure 20-b) n'a révélé aucune différence significative entre la région qui a réagi et celle qui n'a pas réagi, suggérant que 10 heures de CA ne sont pas suffisantes pour induire des changements visibles sur ces matériaux. Cependant, l'acier 430 (Figure 20-c) se distingue par l'apparition de corrosion par piqûres, soulignant sa vulnérabilité dans cet environnement. Des images MEB détaillées montrent la surface de cet acier autour des zones de piqûres, illustrant l'impact localisé de la corrosion.

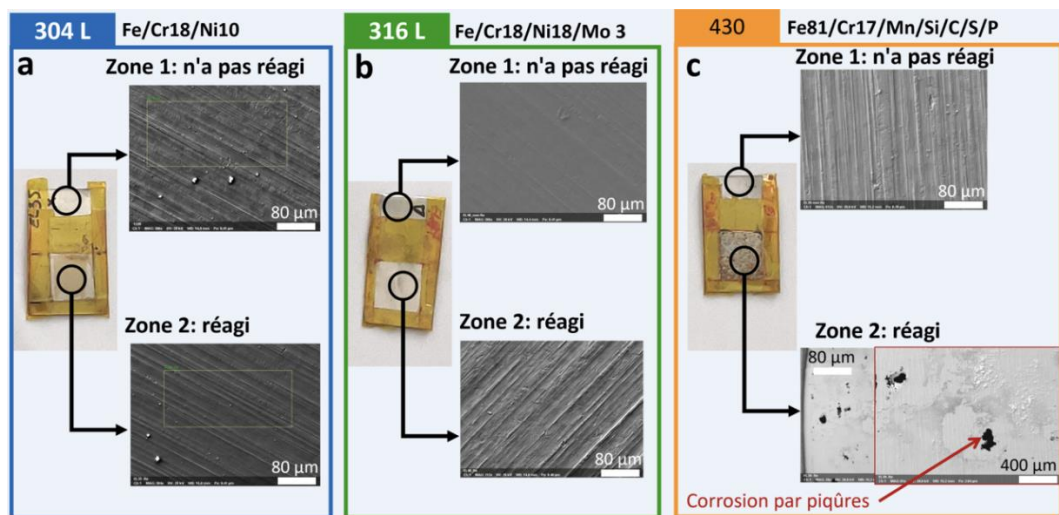


Figure 20 : analyse MEB de l'état de surface des aciers inoxydables après exposition au KOH.

Parmi les aciers que nous avons étudiés, ceux qui présentent la meilleure stabilité sont les aciers 316 L, le 316 et le 304 L. Le 304 L est plus performant dans le KOH, tandis que le 316 L présente de meilleurs résultats dans le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Finalement, pour confirmer le choix de l'acier 316 L pour son utilisation avec le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nous avons réalisé une étude gravimétrique (Tableau 4) pour comparer l'acier 304L et le 316L en termes de perte de masse des différents échantillons. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous. Nous obtenons une moyenne de perte de masse de 0,55 % dans le cas de l'acier 304 L, alors que pour l'acier 316 L, la perte de masse est de 0,31%. En conclusion, nous avons préconiser à l'entreprise de travailler avec l'acier 316 L.

Tableau 4 : comparaison de la perte de masse des aciers 304L et 316L en utilisant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme électrolyte

	Electrodes	Masse avant CA (g)	Masse après CA (g)	Perte (%)	Moyenne (%)
<b>304 L</b>	Electrode 1	0,4468	0,4437	0,69	<b>0,55</b>
	Electrode 2	0,4408	0,439	0,41	
	Electrode 3	0,4458	0,4433	0,56	
<b>316 L</b>	Electrode 4	0,4829	0,4817	0,25	<b>0,30</b>
	Electrode 5	0,5026	0,5012	0,28	
	Electrode 6	0,4602	0,4585	0,37	

## V. Etudes d'autres matériaux d'électrodes

Suite à nos recherches sur l'amélioration de l'électrolyte et la sélection d'un acier inoxydable adapté au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, répondant directement aux exigences actuelles de l'entreprise, nous avons exploré d'autres matériaux d'électrodes. Cette démarche vise à identifier des alternatives potentiellement supérieures en termes de réduction de la surtension et d'amélioration de la résistance à la corrosion.

### V.1. Mode opératoire

Les métaux que nous avons examinés sont détaillés dans le Tableau 5, incluant leur composition chimique. Toutes les électrodes ont été nettoyées à l'éthanol avant d'être préparées avec une surface exposée de 1 cm<sup>2</sup> pour les tests. Nos mesures s'appuient sur un système à trois électrodes. L'analyse des matériaux est réalisée dans des solutions de KOH et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, chacune à une concentration de 10<sup>-2</sup> M.

Notre investigation repose sur l'utilisation de la CV ainsi que de la CA. La gamme de potentiel explorée s'étend de -1,5 V à +2 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Pour la CA, un potentiel imposé égal à 2,5 V pour une durée de 24 heures.

Dans ce contexte, nous avons considéré une gamme variée de matériaux, la première à base de nickel, la seconde à base de titane. Le tableau résume l'ensemble des matériaux que nous avons analysés et nous les avons comparés aux performances de l'acier inox 316 L dans le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Tableau 5: tableau qui résume la composition des matériaux d'électrodes étudiés.

Matériaux d'électrodes	Abréviation	Composition chimique
Acier inoxydable 316 L	316 L	Fe 69% ; Cr 18% ; Ni 10 ; Mo 3%
Nickel	Ni	Pur
Fer/Nickel	NiFe	Ni 48% ; Fe 52 %
Nickel/Chrome/Fer	NiCrFe	Ni 72% ; Cr 16% ; Fe 8%
Titane grade 5	TiAlV	Ti 90 % ; Al 6% ; V 4%
Nitinol	NiTi	Ni 55% ; Ti 45%
Nickel/Bérylium/Titane	NiBeTi	Ni 97,5% ; Be 1,95 % ; Ti 0,5%

## V.2. Résultats et discussion

Pour cette étude, nous avons évalué et comparé les surtensions de divers matériaux avec l'acier inoxydable 316 L, sélectionné comme référence en raison de ses performances remarquables dans le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La méthodologie adoptée pour mesurer la surtension est exposée en détail dans la Figure 21.

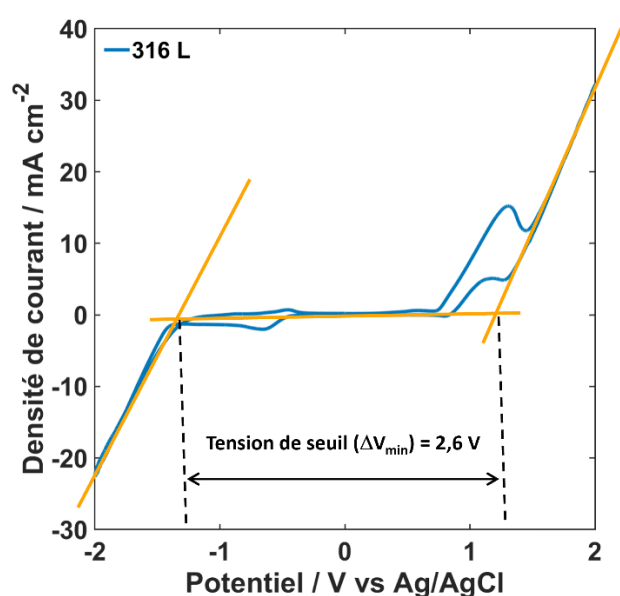


Figure 21: méthodologie employée pour la mesure de la surtension des différents matériaux

Cette approche nous permet de mesurer la tension seuil à laquelle les réactions électrochimiques d'intérêt, à savoir l'OER et l'HER, se déclenchent sur chaque matériau testé. Cette mesure fournit une base comparative pour évaluer l'efficacité relative de ces matériaux les uns par rapport aux autres.

Les matériaux étudiés ont été classés en deux catégories principales : ceux à base de nickel, reconnus pour leur activité électrocatalytique, et ceux à base de titane, réputés pour leur résistance exceptionnelle à la corrosion.

### **V.2.1. Analyse des performances électrocatalytique des aciers à base de nickel**

La surtension de l'acier inoxydable 316 L a été mesurée à 2,6 V (Figure 21) . La comparaison entre l'acier 316 L et le nickel, illustrée dans la Figure 22-a, révèle que le nickel a une performance moindre que l'acier 316 L pour l'OER mais le surpasse pour l'HER, un comportement bien documenté dans la littérature scientifique.<sup>22,23</sup> La surtension du nickel est de 2,45 V, indiquant qu'utiliser le nickel comme anode et cathode pourrait réduire la tension seuil nécessaire pour activer l'OER et l'HER d'environ 0,15 V par rapport à l'acier inoxydable 316 L. Une configuration optimale pourrait consister en une anode en acier inoxydable et une cathode en nickel pour abaisser davantage la surtension.

La Figure 22-b présente les courbes de CA pour le nickel et l'acier 316 L, montrant que bien que le courant généré par le nickel soit inférieur à celui de l'acier 316 L sous une différence de potentiel de 1,8 V vs Ag/AgCl, sa stabilité est comparable à celle de l'acier 316 L.

En comparant l'acier 316L avec le nickel-fer (Figure 22-c), l'étude montre que ce dernier a une activité électrocatalytique supérieure tant pour l'HER que pour l'OER, avec une surtension de 2,42 V. Cependant, la Figure 22-d révèle que le NiFe s'oxyde rapidement, probablement en raison de l'absence de chrome, essentiel à la formation d'une couche de passivation résistante à la corrosion.

La Figure 22-e compare l'acier inoxydable 316L au Nickel-Chrome-Fer (NiCrFe), montrant que l'activité électrocatalytique de NiCrFe pour l'HER et l'OER est nettement supérieure à celle de l'acier 316L, avec une surtension de 2,4 V. Cela signifie que la tension seuil pour les réactions d'OER et d'HER est réduite de 0,20 V, ce qui représente une amélioration notable. De plus, la Figure 22-f illustre que, bien que le courant généré par NiCrFe soit supérieur à celui de l'acier 316L, ce matériau démontre une stabilité comparable, avec une dégradation graduelle presque parallèle à celle observée pour l'acier inoxydable 316L.

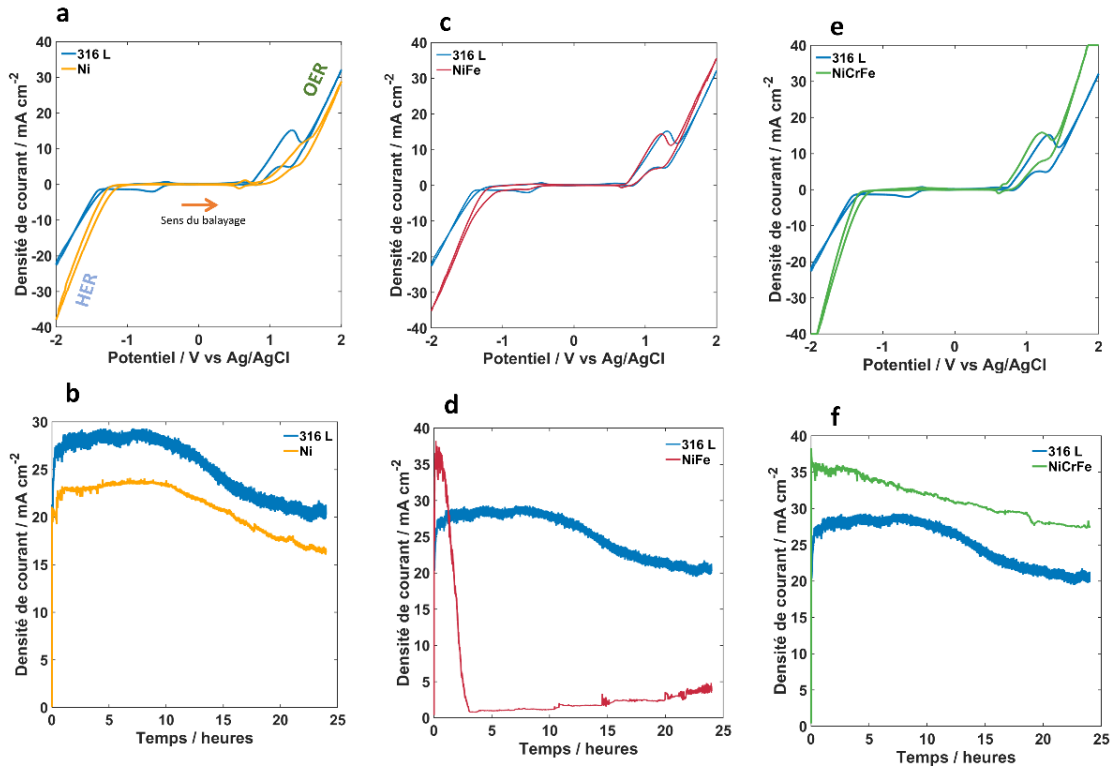


Figure 22 : analyse des performances électrocatalytiques de l'acier inoxydable 316L et de divers alliages de nickel pour les réactions d'OER et d'HER. ; a) comparaison de la surtension entre l'acier inoxydable 316L et le nickel pur ; b) courbes de CA pour le nickel et l'acier 316L ; c) Évaluation de l'activité électrocatalytique du nickel-fer (NiFe) ; d) Observation de l'oxydation rapide du NiFe ; e) Comparaison entre l'acier inoxydable 316L et l'alliage Nickel-Chrome-Fer (NiCrFe),

Cette étude souligne le potentiel du nickel et de ses alliages, notamment le NiCrFe, comme candidats prometteurs pour réduire les surtensions et améliorer l'efficacité électrocatalytique des réactions d'OER et d'HER dans les électrolyseurs alcalins. Leur intégration dans des systèmes électrochimiques pourrait offrir des avantages significatifs en termes de performance et de durabilité.

## V.2.2. Matériaux à base de titane

Dans notre recherche de matériau d'électrode offrant à la fois une excellente activité électrocatalytique et une résistance à la corrosion, après avoir exploré les alliages à base de nickel, nous nous sommes intéressés aux métaux à base de titane. Nous avons mesuré leur surtension en la comparant à celle de l'acier inoxydable 316L et avons évalué leur stabilité à travers des courbes de CA.

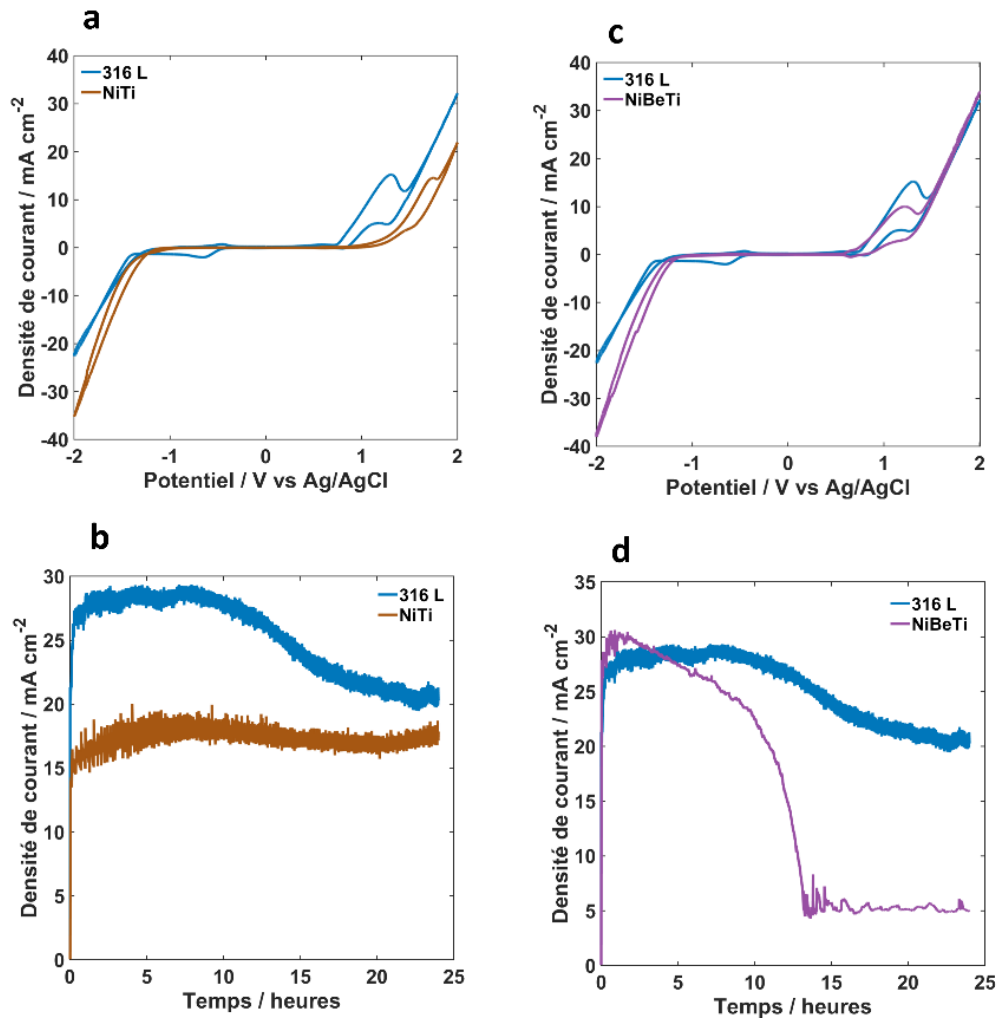


Figure 23 : évaluation des performances électrocatalytiques et de la résistance à la corrosion du Nitinol et du NiBeTi comparées à l'acier inoxydable 316L en se basant sur la CV et CA

La Figure 23-a compare entre l'acier 316L et le nitinol. Ce dernier démontre un comportement électrocatalytique prometteur, caractérisé par une surtension comparable à celle de l'acier inoxydable 316L (2,6 V) et une résistance à la corrosion supérieure, ce qui se traduit par une performance stable et durable dans les applications d'électrolyse. Cette observation est cohérente avec sa composition en titane, qui a tendance à s'oxyder en dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), un semi-conducteur. En contrepartie, pour la réaction de HER, le nitinol montre une légère amélioration par rapport à l'acier inoxydable 316L. La surtension mesurée pour ce matériau est de 2,6 V, équivalente à celle de l'acier 316L. L'atout majeur du nitinol réside dans sa résistance exceptionnelle à la corrosion. Comme le démontre Figure 23-b, contrairement à l'acier 316 L qui se dégrade progressivement, le nitinol montre une amélioration graduelle du niveau de courant avec le temps.

Le dernier matériau examiné est le NiBeTi. La Figure 23-c montre que son activité électrocatalytique pour l'OER est identique à l'acier inoxydable. Par contre, il montre de meilleures performances pour le HER, avec une tension de cellule égale à 2,45 V qui est inférieure à l'acier 316 L. Malheureusement, comme le montre la Figure 23-d, il ne résiste pas à la corrosion, probablement à cause de la présence du beryllium qui affecte tout le matériau.

Avec cette étude, nous avons montré que le nitinol était un matériau prometteur pour l'électrolyse de l'eau, grâce à sa stabilité remarquable. Bien que ses performances électrocatalytiques pour l'OER ne soient pas optimales, sa légère amélioration pour l'HER et sa résistance supérieure à la corrosion en font un candidat intéressant pour des applications spécifiques où la durabilité est primordiale.

## VI. Conclusion du chapitre

Ce chapitre représente notre contribution à la résolution du défi urgent auquel était confrontée Logikko : la corrosion des électrodes dans l'électrolyseur GreenPerformer<sup>®</sup>, entraînant la formation de précipités indésirables. Notre étude a évalué divers électrolytes et a identifié le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme une solution temporaire viable pour minimiser la corrosion.

Nous avons également évalué des aciers inoxydables, principalement austénitiques, pour leur résistance reconnue à la corrosion. Nous avons montré que l'acier inoxydable 316L surpassait les autres grâce à ses performances électrocatalytiques supérieures, particulièrement dans des environnements de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Notre exploration de matériaux d'électrodes alternatifs a également révélé le potentiel du Nitinol et du NiCrFe, deux matériaux se distinguant par leurs propriétés exceptionnelles. Toutefois, la viabilité industrielle de ces matériaux est limitée par des considérations économiques, mettant en lumière la nécessité d'un équilibre entre les performances techniques et les coûts.

La prochaine étape de notre démarche vise à repenser la conception de l'électrolyseur pour améliorer non seulement l'efficacité de l'électrolyse, mais aussi

pour réduire les coûts associés à la production d'hydrogène. L'optimisation des électrolyseurs de Logikko nécessite une approche minutieuse, tenant compte de l'interaction entre les matériaux des électrodes, l'électrolyte utilisé et la conception mécanique de l'appareil. L'objectif est de créer un système plus robuste, résistant à la corrosion, efficace et économiquement viable.

## Références bibliographiques

- (1) Talbot, D.; Talbot, J. *Corrosion Science and Technology*, Third edition.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton London New York, **2018**.
- (2) Jirarungsatian, C.; Prateepasen, A. Pitting and Uniform Corrosion Source Recognition Using Acoustic Emission Parameters. *Corrosion Science*. **2010**, *52* (1), 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.001>.
- (3) Ding, J.-F.; Xu, R.; Xiao, Y.; Zhang, S.; Song, T.-L.; Yan, C.; Huang, J.-Q. Dynamic Galvanic Corrosion of Working Lithium Metal Anode Under Practical Conditions. *Advanced Energy Materials*. **2023**, *13* (21), 2204305. <https://doi.org/10.1002/aenm.202204305>.
- (4) Radwan, A. B.; Moussa, A. M.; Al-Qahtani, N. H.; Case, R.; Castaneda, H.; Abdullah, A. M.; El-Haddad, M. A. M.; Bhadra, J.; Al-Thani, N. J. Evaluation of the Pitting Corrosion of Modified Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub> Environment Using Point Defect Model. *Metals*. **2022**, *12* (2), 233. <https://doi.org/10.3390/met12020233>.
- (5) Xie, Y.; Liu, S.; Deng, Y.; Guo, X. Effect of Grain Structures and Precipitation Characteristics on the Corrosion Behaviour of Sc-Containing Al-Cu-Li Alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. **2023**, *58* (4), 343–354. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2184521>.
- (6) Abraham, G. J.; Bhambroo, R.; Kain, V.; Dey, G. K.; Raja, V. S. Intergranular Corrosion Susceptibility of Alloy 600 after Autogenous Tungsten Inert Gas and Laser Beam Welding Using Electrochemical Technique. *High Temperature Materials and Processes*. **2014**, *33* (2), 137–146. <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0045>.
- (7) Khalifeh, A. Stress Corrosion Cracking Damages. In *Failure Analysis*; Huang, Z.-M., Hemeda, S., Eds.; IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80826>.
- (8) Choi, B.-H.; Zhou, Z.; Chudnovsky, A. Modeling of Stress Corrosion Cracking in Plastic Pipes. In *Pipelines 2008*; American Society of Civil Engineers: Atlanta, Georgia, United States, 2008; pp 1–10. [https://doi.org/10.1061/40994\(321\)65](https://doi.org/10.1061/40994(321)65).
- (9) Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, 1. print.; ASM International: Materials Park, Ohio, 2000.
- (10) Shinagawa, T.; Ng, M. T.-K.; Takanebe, K. Electrolyte Engineering towards Efficient Water Splitting at Mild pH. *ChemSusChem* **2017**, *10* (21), 4155–4162. <https://doi.org/10/gkx234>.
- (11) Olsson, C.-O. A.; Landolt, D. Passive Films on Stainless Steels—Chemistry, Structure and Growth. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (9), 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).
- (12) Ryan, M. P.; Williams, D. E.; Chater, R. J.; Hutton, B. M.; McPhail, D. S. Why Stainless Steel Corrodes. *Nature* **2002**, *415* (6873), 770–774. <https://doi.org/10.1038/415770a>.
- (13) McGuire, M. F. *Stainless Steels for Design Engineers*; ASM International, 2008. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.ssde.9781627082860>.
- (14) Yao, N.; Zhou, X.; Liu, Y.; Shi, J. Synergistic Effect of Red Mud and Fly Ash on Passivation and Corrosion Resistance of 304 Stainless Steel in Alkaline Concrete Pore Solutions. *Cement and Concrete Composites*. **2022**, *132*, 104637. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104637>.
- (15) Xavier, C. C. F.; Braga, J. O.; Pessoa, M. O.; Matencio, T.; Lins, V. F. C. Corrosion Resistance of Stainless-Steel Surgical Tools in Enzymatic and Alkaline Detergent.

(16) Iversen, A.; Leffler, B. Aqueous Corrosion of Stainless Steels. In *Shreir's Corrosion*; Elsevier, 2010; pp 1802–1878. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00091-3>.

(17) Veleva, L.; Alpuche-Aviles, M. A.; Graves-Brook, M. K.; Wipf, D. O. Comparative Cyclic Voltammetry and Surface Analysis of Passive Films Grown on Stainless Steel 316 in Concrete Pore Model Solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2002**, *537* (1–2), 85–93. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01253-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01253-6).

(18) Sugimoto, K.; Sawada, Y. The Role of Molybdenum Additions to Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Acid Chloride Solutions. *Corrosion Science*. **1977**, *17* (5), 425–445. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(77\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(77)90032-4).

(19) Bulman, G. M.; Tseung, A. C. C. An Ellipsometric Study of Passive Film Growth on Stainless Steel. *Corrosion Science*. **1973**, *13* (7), 531–544. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80003-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80003-4).

(20) Lodhi, M. J. K.; Deen, K. M.; Haider, W. Corrosion Behavior of Additively Manufactured 316L Stainless Steel in Acidic Media. *Materialia*. **2018**, *2*, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.06.015>.

(21) Souto, R.; Albrimi, Y.; Eddib, A.; Douch, J.; Berghoute, Y.; Hamdani, M. Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions. *International journal of electrochemical science* **2011**, *6*, 4614–4627. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18352-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18352-0).

(22) Zamanizadeh, H. R.; Oyarce Barnett, Alejandro.; Sunde, S.; Pollet, B. G.; Seland, F. Performance of Activated Stainless Steel and Nickel-Based Anodes in Alkaline Water Electrolyser. *Journal of Power Sources* **2023**, *564*, 232828. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232828>.

(23) Gong, M.; Wang, D.-Y.; Chen, C.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H. A Mini Review on Nickel-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Research*. **2016**, *9* (1), 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>.

# **Chapitre 3 - Etude de la bipolarité et optimisation de l'électrolyseur**

## Table des matières

<b>Chapitre 3 - Etude de la bipolarité et optimisation de l'électrolyseur .....</b>	<b>105</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>107</b>
<b>II. Design d'électrolyseur .....</b>	<b>108</b>
<b>II.1. Design « Dry cell » .....</b>	<b>108</b>
II.1.1. Avantages .....	108
II.1.2. Inconvénients .....	109
<b>II.2. Design « Wet cell » .....</b>	<b>109</b>
II.2.1. Avantages .....	109
II.2.2. Inconvénients .....	110
<b>II.3. Première innovation : développement du « Blue H'Y Box » BHBO .....</b>	<b>110</b>
II.3.1. Méthodologie .....	110
II.3.2. Résultats .....	112
II.3.3. Nouveau design d'électrolyseur .....	114
<b>III. Rôle des plaques neutres (PN) .....</b>	<b>115</b>
<b>III.1. Méthodologie expérimentale .....</b>	<b>115</b>
<b>III.2. Méthodes de mesure et de calcul .....</b>	<b>116</b>
<b>III.3. Résultats .....</b>	<b>118</b>
III.3.1. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	118
III.3.2. KOH .....	119
III.3.3. Comparaison entre Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et KOH .....	120
<b>IV. Participation des PN à la production de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.2. Méthodologie .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.3. Résultats .....</b>	<b>122</b>
<b>IV.4. Conclusion .....</b>	<b>122</b>
<b>V. Electrochimie bipolaire .....</b>	<b>123</b>
<b>V.1. Théorie de l'électrochimie bipolaire .....</b>	<b>124</b>
V.1.1. Théorie .....	124
V.1.2. Simulation et modélisation en électrochimie bipolaire .....	125
<b>V.2. Les types de configurations en électrochimie bipolaire .....</b>	<b>128</b>
V.2.1. Configuration ouverte .....	128
V.2.2. Configuration fermée .....	129
<b>V.3. Synergie entre l'électrochimie bipolaire et les électrolyseurs alcalins .....</b>	<b>130</b>
<b>V.4. Etude de la bipolarité .....</b>	<b>131</b>
V.4.1. Instrumentation expérimentale .....	131
V.4.2. Résultats .....	133
<b>VI. Amélioration de l'électrolyseur du BHBO V1 .....</b>	<b>137</b>
<b>VI.1. Positionnement du BHBO V1 .....</b>	<b>137</b>
<b>VI.2. Nouveau design .....</b>	<b>138</b>
VI.2.1. Mode opératoire .....	138
VI.2.2. Résultats .....	140
<b>VI.3. Electrolyseur final .....</b>	<b>143</b>
<b>VII. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>144</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>146</b>

# I. Introduction

Nous avons vu que l'électrolyse de l'eau est une technique prometteuse pour la production d'hydrogène ( $H_2$ ), qui est un vecteur énergétique propre et durable. L'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau peut être utilisé dans diverses applications, notamment comme carburant pour les véhicules à pile à combustible.<sup>1,2</sup> Cela contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES). Néanmoins, l'efficacité des électrolyseurs est un enjeu majeur qui limite l'adoption de l'hydrogène dans de nombreux domaines, comme les transports, l'énergie, l'industrie, l'aérospatiale et la recherche et développement.<sup>3</sup>

Dans ce contexte, l'optimisation des électrolyseurs est cruciale pour améliorer leur efficacité, réduire les coûts de production d'hydrogène et renforcer la compétitivité de l'électrolyse de l'eau par rapport aux autres méthodes de production de  $H_2$ .<sup>4,5</sup> L'optimisation implique divers aspects tels que l'amélioration du design des électrolyseurs, le choix des matériaux d'électrodes,<sup>6-10</sup> l'amélioration des conditions opérationnelles (comme la température et la pression de fonctionnement),<sup>11,12</sup> la densité de courant, la qualité de l'eau, la durée de fonctionnement, la maintenance et le nettoyage,<sup>13,14</sup> ainsi que l'impact de la présence de bulles de gaz sur l'électrolyse de l'eau et les conséquences que cela peut avoir sur la densité du courant.<sup>15-19</sup>

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'acier inox 316 L est le meilleur choix comme matériaux d'électrodes (confirmant les résultats de la littérature qui traitent de ce sujet). Nous avons également étudié d'autres approches pour améliorer le design de l'électrolyseur ainsi que ses performances. Dans un premier temps, le passage d'un design « Dry cell » à un design « Wet cell » a été effectué, une décision guidée par les préférences et les directives stratégiques de l'entreprise. Cette évolution vers un design « Wet cell » a été motivée par ses avantages intrinsèques, tels qu'une production de gaz HHO plus élevée et une conception plus simple et compacte, en phase avec les objectifs de l'entreprise visant à optimiser la production et la maintenance. Un nouvel électrolyseur commercialisé par l'entreprise a été développé. Ensuite, nous avons vérifié le rôle des plaques neutres (PN) qui composent l'électrolyseur Logikko. Enfin, nous avons fait appel à l'électrochimie bipolaire pour améliorer encore plus ces PN et par extension l'efficacité de l'électrolyseur dans son ensemble.<sup>20</sup>

## II.Design d'électrolyseur

### II.1. Design « Dry cell »

Historiquement, l'entreprise utilisait un design « Dry cell » présenté par la Figure 24-a, où le réservoir d'électrolyte et les électrodes sont séparés les uns des autres. Le transport de l'électrolyte, ainsi que des gaz  $H_2/O_2$  (HHO) générés sur les électrodes se fait via des tuyaux en polyéthylène. Ce design plus complexe peut mener à des pertes d'efficacité dues aux transports à travers la tuyauterie.<sup>21</sup> L'électrolyseur a été installé sur un banc d'essai par l'entreprise pour nous permettre de faire nos études sur la « Dry cell ».

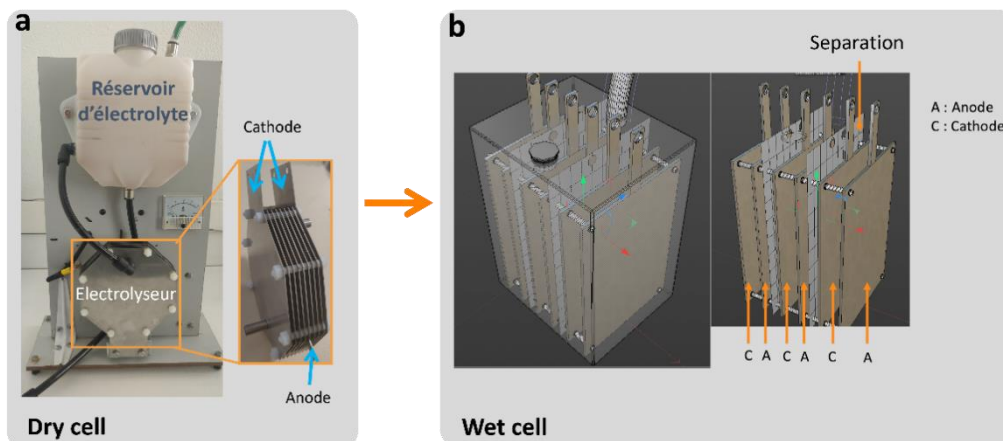


Figure 24 : a) représentation de l'électrolyseur « dry cell » de Logikko avec l'électrolyseur et réservoir d'électrolyte distincts. b) représentation 3D simplifiée d'une cellule « Wet cell » envisagée pour le développement futur.

#### II.1.1. Avantages

Le design « Dry cell » a plusieurs avantages qui le rendent intéressant pour la production de HHO.

- **Moins de chaleur générée** : c'est un avantage important, car la production de chaleur est une conséquence des réactions électrochimiques et des résistances internes de la cellule. Si cette chaleur n'est pas dissipée, elle entraîne une augmentation de la température de la cellule. Par conséquent, cela accélère la corrosion des électrodes et réduit la durée de vie de l'électrolyseur.<sup>21,22</sup>

- **Flexibilité dans l'agencement** : c'est un avantage pratique, en particulier pour les applications où l'espace est restreint nécessitant un agencement spécial.

### II.1.2. Inconvénients

Néanmoins, malgré les avantages, le design « Dry cell » présente aussi certains inconvénients qu'il faut prendre en considération :

- **Conception complexe** : ce design est plus complexe et coûteux en raison de la séparation des composants et du besoin de tuyauterie.
- **Pertes d'efficacité** : comme l'électrolyte et le gaz sont transportés dans des tuyaux, il existe un risque de pertes d'efficacité.
- **Risque de fuites** : l'utilisation des tuyaux pour connecter les différents composants de l'électrolyseur peut augmenter le risque de fuites d'électrolyte ou de gaz, ce qui réduit l'efficacité de l'électrolyseur.

## II.2. Design « Wet cell »

L'objectif de Logikko est de développer un nouvel électrolyseur qui peut être facilement embarqué sous le capot des véhicules à MCI. Le design « Wet cell » offre la possibilité d'intégrer l'électrolyseur avec le réservoir d'électrolyte. En d'autres termes, les électrodes et les PN sont immergés dans l'électrolyte (Figure 24-b).

### II.2.1. Avantages

Utiliser un électrolyseur « Wet cell » présente des atouts intéressants à l'entreprise. Parmi lesquels nous pouvons citer :

- Une production de gaz HHO élevée en comparaison avec un design « Dry cell ». <sup>23</sup>
- Une conception plus simple, ce qui peut réduire les coûts de fabrication et de maintenance.
- Réduction des pertes d'efficacité, car l'électrolyte et les électrodes sont dans le même compartiment, éliminant ainsi le besoin de tuyauterie supplémentaire pour transporter le gaz et l'électrolyte.
- Conception plus compacte et unifiée.

## **II.2.2. Inconvénients**

Cependant, le design « Wet cell » comporte également des défis et des limites à considérer.

- Une conception qui est moins flexible dans l'agencement des composants en comparaison avec un design « Dry cell ».
- Une montée en température plus rapide que le design « Dry cell », ainsi qu'une corrosion accrue.<sup>21</sup>

Le débat entre les avantages et les inconvénients entre les deux designs n'est pas seulement limité à notre étude, mais c'est une discussion très animée entre les chercheurs dans le domaine. Bien que le design « Dry cell » gagne en popularité dans la littérature récente,<sup>24-26</sup> notre étude est concerné plus par les besoins spécifiques et les objectifs à court et à long termes de l'entreprise.

## **II.3. Première innovation : développement du « Blue H'Y Box » BHBO**

Au vu des délais de l'entreprise vis-à-vis de ses investisseurs et du besoin rapide d'innovation, notre étude préliminaire a été grandement rationalisée. Dans un premier temps, nous avons donné priorité à l'utilisation et l'analyse des courbes de polarisation empiriques, pour obtenir une vue d'ensemble sur le processus d'innovation que nous souhaitons entreprendre.

Notre objectif initial dans cette partie est de développer un électrolyseur avec un design « Wet cell », et qu'il ait des performances proches de l'électrolyseur « Dry cell » développée par l'entreprise. Les courbes de polarisation nous ont permis d'étudier et de comparer les performances de plusieurs configurations d'électrolyseurs. Cette approche s'aligne avec l'objectif immédiat de l'entreprise, mais pose également les bases pour l'innovation à long terme.

### **II.3.1. Méthodologie**

Pour notre étude, nous procédons à une comparaison entre les courbes de polarisation de l'électrolyseur de type « Dry cell », déjà commercialisé par l'entreprise, avec différentes configurations d'un électrolyseur de type « Wet cell ». Les configurations étudiées en « Wet cell » sont : C>NNN>NNNC, C>NN>NNNC, C>NNNC et

finalement CAC. Ces configurations indiquent un arrangement d'électrodes ou « C » représente une cathode, « N » une plaque neutre, et « A » une anode. Il est important de mentionner que la distance entre les électrodes sources (l'anode et chaque cathode) reste inchangée dans toutes ces configurations (Figure 25).

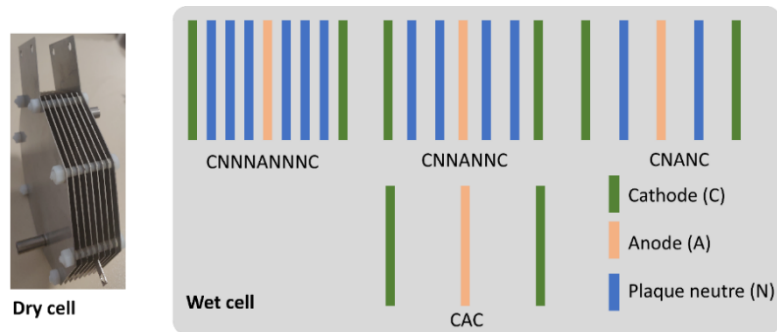


Figure 25 : comparaison de l'électrolyseur « Dry cell » commercialisé (à gauche) avec les configurations « Wet cell » proposées (à droite).

Pour nos expériences en « Wet cell », nous avons fabriqué un boîtier en polyméthyl méthacrylate (PMMA), connu aussi sous le nom d'acrylique ou Plexiglas. Ce choix de matériau a été fait en raison de sa transparence, légèreté et sa résistance aux chocs. Sa résistance thermique est légèrement supérieure à 100°C. Les dimensions de ce boîtier sont indiquées sur la Figure 26.

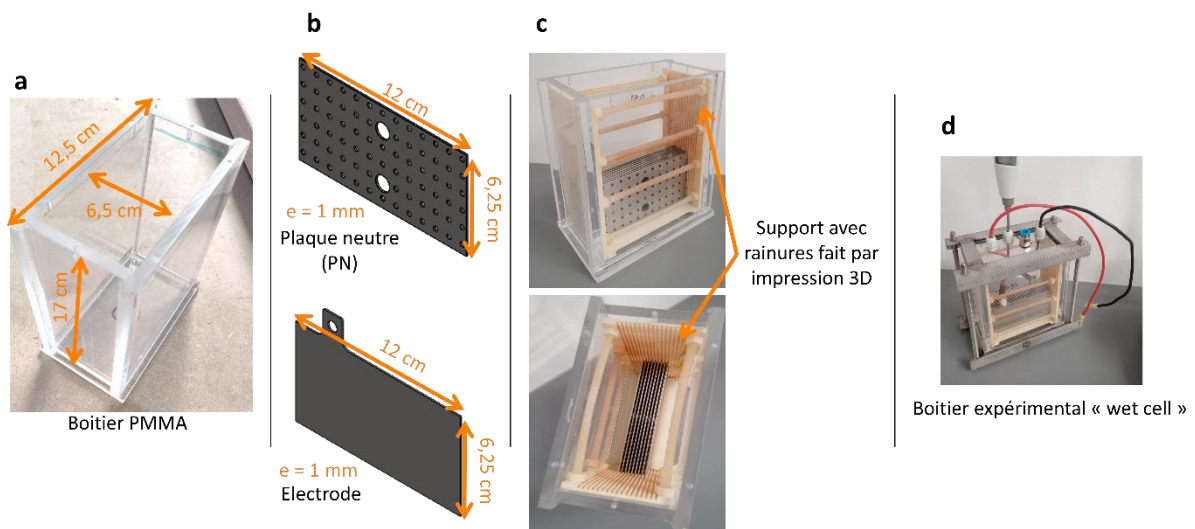


Figure 26 : détails du boîtier expérimental, de la conception à l'assemblage complet. De gauche à droite : a) Le boîtier en PMMA; b) Les plaques neutres en acier inox 430 et les électrodes en acier inox 316 L ; c) Support avec rainures, fabriqué par impression 3D par l'entreprise Sculpteo pour maintenir les plaques et les électrodes; d) Boîtier expérimental complet assemblé.

Les électrodes, anode et cathodes, sont en acier inox 316 L, connus pour leur résistance à la corrosion et leur durabilité.<sup>27</sup> Ce choix de matériaux a été démontré dans le chapitre précédent ainsi que dans la littérature. Les plaques neutres, quant à elles, sont fabriquées avec de l'acier inox 430 qui a été choisi pour sa conductivité thermique et électrique. Les plaques neutres contiennent des trous pour faciliter le passage de l'électrolyte ainsi qu'assurer une distribution homogène de l'électrolyte. Les dimensions des électrodes sont affichées dans la Figure 26.

Nous avons utilisé du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme électrolyte, avec une concentration de 0,05 M. Le générateur de tension utilisé dans nos expériences est le EA-PS 5040-40 A de RadioSpare. Ce modèle permet d'appliquer des tensions allant de 0 V à 40 V et permet d'enregistrer le signal du courant de 0 A à 40 A. Nous avons travaillé à température et pression atmosphériques.

### II.3.2. Résultats

#### *Courbe de polarisation*

La courbe de polarisation illustre la relation entre le potentiel appliqué et le courant généré. La Figure 27 montre les courbes de polarisation que nous avons obtenues à partir de nos expériences. Ces courbes donnent des informations sur les performances de la « Wet cell » ainsi que ses différentes configurations, en comparaison avec le design « Dry cell » utilisée par l'entreprise.

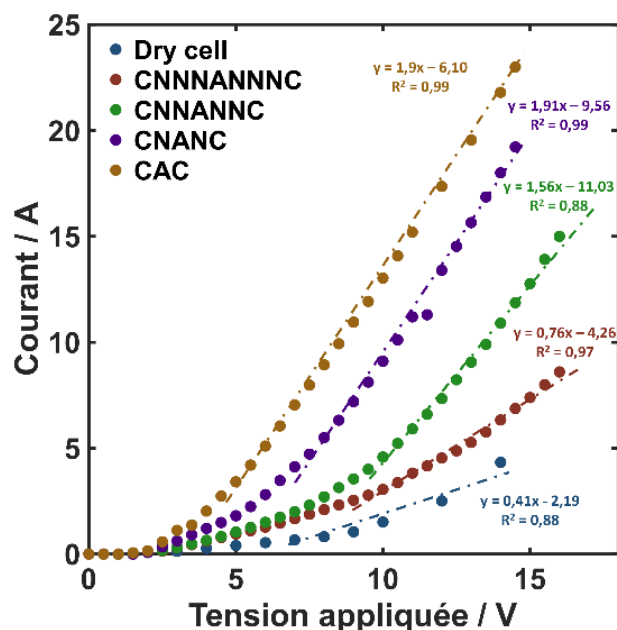


Figure 27 : analyse comparative des courbes de polarisation : « Dry cell » vs configurations « Wet cell ».

Le Tableau 6 résume les informations clés obtenues à partir des courbes de polarisation, permettant une comparaison quantitative entre le design « Dry cell » et les différentes configurations de la « Wet cell ». A partir des pentes des courbes, nous obtenons des informations sur la conductance de l'électrolyseur (eq (19)), qui dans notre cas est égale à  $m$  la pente de la courbe de polarisation. De cette équation nous pouvons obtenir la résistance de l'électrolyseur (eq (20)).

$$G = m = \frac{1}{R} \quad (19)$$

avec  $R$ , la résistance ohmique.

$$R = \frac{1}{m} \quad (20)$$

Nous comparons également la perte de puissance pour un courant électrique de 10 A pour chaque électrolyseur étudié (eq (21)).

$$P = I^2 \times R \quad (21)$$

L'analyse des données ainsi que les courbes de polarisation révèlent que les configurations CNANC et CAC dans la « Wet cell » présentent les résistances ohmiques les plus faibles, ce qui peut indiquer une meilleure performance. En comparaison, le design « Dry cell » a la résistance ohmique la plus élevée, indiquant une efficacité moindre par rapport aux deux autres configurations. Cela a un impact direct sur la production de gaz et la température.

Malgré la meilleure performance des configurations CAC et CNANC montrée par les courbes de polarisation, l'électrolyseur « Dry cell » offre des avantages tels qu'une grande stabilité et durabilité.

Tableau 6 : comparaison des performances des designs « Wet cell » et « Dry cell » : incluant les équations de tendance, la conductance, la résistance ohmique et la perte de puissance

Configuration	Équation de tendance	Conductance (S)	Résistance ohmique ( $\Omega$ )	Perte de puissance (W)
Dry cell	$y = 0,41x - 2,19$	0,41	2,44	244
CNNNANNNC	$y = 0,76x - 4,26$	0,76	1,32	132
CNNANNC	$y = 1,56x - 11,03$	1,56	0,64	64
CNANC	$y = 1,91x - 9,56$	1,91	0,52	52
CAC	$y = 1,9x - 6,10$	1,9	0,53	53

Notre choix s'est porté sur la configuration C>NNNANNNC car sa courbe de polarisation est la plus proche de celle du design « Dry cell ».

### II.3.3. Nouveau design d'électrolyseur

Le choix du nouveau design, basé sur les courbes de polarisation, représente une étape importante dans la transition de l'électrolyseur « Dry cell » vers un électrolyseur « Wet cell ». Notre choix s'est porté sur la configuration C>NNNANNNC, identique à celle employée dans le design « Dry cell ». Cette similitude facilitera la comparaison entre les deux types d'électrolyseurs, ce qui permettra une meilleure amélioration de la « Wet cell ». L'entreprise a nommé ce nouvel électrolyseur « Blue H'Y Box » ou plus simplement BHBO (Figure 28).

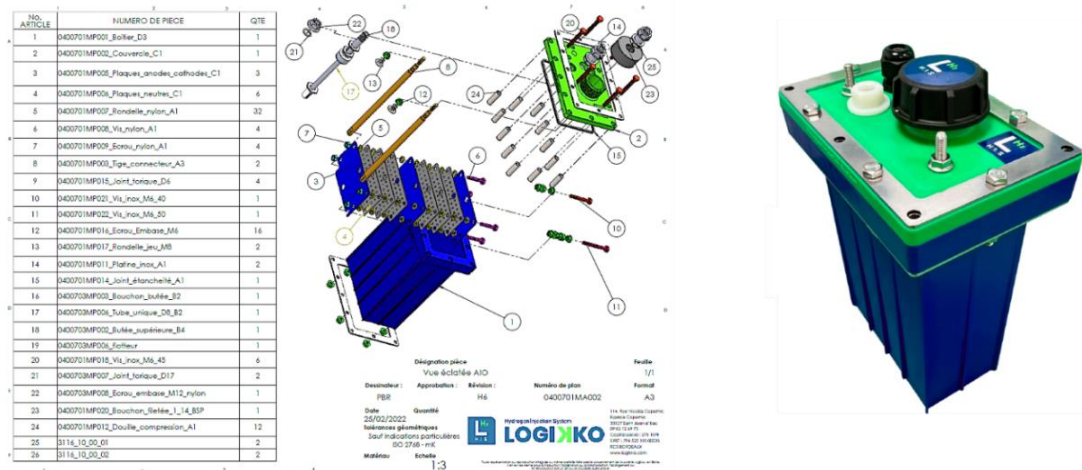


Figure 28 : développement de l'électrolyseur « Wet cell » : conception CAO (à gauche) et premier prototype (à droite).

Au cours de cette étude, nous avons mis l'accent sur la transition de la technologie « Dry cell » vers « Wet cell ». Cela a été fait grâce à l'analyse des courbes de polarisation, où nous avons choisi de garder la configuration C>NNNANNNC comme étant la plus pratique pour l'entreprise tout en gardant à l'esprit que nous pouvons améliorer encore plus ce design. C'est ce que nous avons fait dans la suite de ce chapitre.

### III. Rôle des plaques neutres (PN)

Dans cette partie, nous mettons l'accent sur l'étude du rôle des PN dans la production de HHO. C'est une étape importante pour la bonne compréhension du rôle de ces PN dans l'électrolyse de l'eau. Nous voulons savoir s'ils contribuent activement à l'électrolyse de l'eau ou pas.

Les deux objectifs principaux de cette étude sont :

- 1- Examiner si les PN agissent uniquement comme des obstacles au mouvement ionique dans la solution d'électrolyte.
- 2- Évaluer la participation active des PN à la production de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en examinant leur capacité à se polariser.

#### III.1. Méthodologie expérimentale

L'approche expérimentale de cette étude, sur le rôle des PN, a été conçue pour évaluer de manière approfondie leurs impacts sur l'efficacité des électrolyseurs étudiés. Notre objectif est d'obtenir des informations clés pour comprendre les mécanismes sous-jacents de l'utilisation des PN et tracer la voie pour des améliorations futures.

Cette recherche inclut l'analyse des performances des électrolyseurs avec et sans PN, en utilisant deux types d'électrolytes différents (KOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Les résultats de cette étude fourniront des informations cruciales pour l'amélioration continue de l'efficacité des électrolyseurs BHBO. L'attention a été portée sur l'examen des PN au sein de l'électrolyseur « Dry cell » de l'entreprise, en raison de la simplicité et de la précision de manipulation des plaques neutres en mode « Dry cell », permettant une étude plus contrôlée.

Deux types d'électrolyseurs « Dry cell » ont été utilisés pour cette étude. Le premier a une configuration C N N N A N N N C qui est l'électrolyseur original de l'entreprise. Le second électrolyseur a subi une modification sur l'échelle de ses PN qui ont été évidées. Pour assurer une comparaison équitable et simplifiée, le milieu des PN a été enlevé, créant ainsi deux électrolyseurs comparables : un avec PN et l'autre sans PN. Cette modification est présentée dans la Figure 29, où la photo (a) représente le banc d'essai qui nous a été fourni par l'entreprise avec un électrolyseur

« Dry cell ». Nous utiliserons ce banc pour mener les expériences avec les deux électrolyseurs que nous avons préparés.

Dans ce contexte, le second électrolyseur est considéré comme un modèle sans PN, présentant une configuration CAC. Il est important de noter que malgré les modifications, la distance entre l'anode et les cathodes ne change pas pour les deux électrolyseurs.

Les anodes, les cathodes et les PN, sont tous en acier 316 L. la distance entre l'anode et chaque cathode est d'environ 16,75 mm, l'épaisseur des PN et les électrodes est de 1 mm (Figure 29-b).

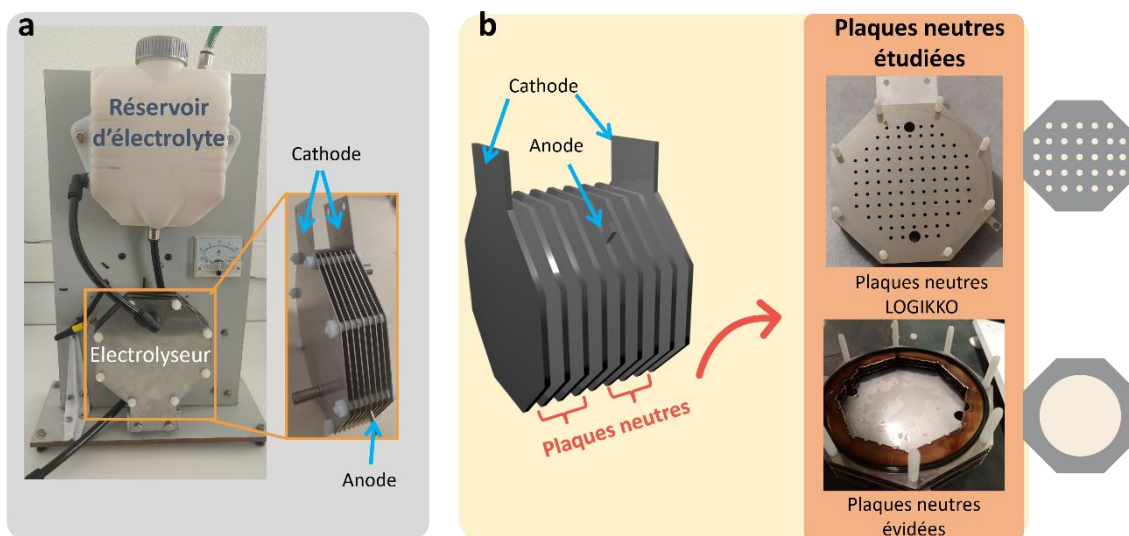


Figure 29 : a) banc d'essai fourni par l'entreprise Logikko pour nos expériences. b) vue rapprochée des plaques neutres étudiées

### III.2. Méthodes de mesure et de calcul

Les paramètres mesurés dans cette étude incluent le courant, le débit de gaz et la température. De plus, nous calculons l'énergie spécifique (équation (22)), qui représente l'énergie consommée pour la production d'un kg de H<sub>2</sub>. L'énergie spécifique est considérée comme un paramètre clé pour une évaluation précise de l'efficacité de l'électrolyseur.

$$\text{Énergie spécifique} = \frac{E \text{ (kWh)}}{\text{masse de H}_2} \quad (22)$$

Les expériences ont été faites à la fois au laboratoire et en entreprise, ce qui a nécessité l'utilisation d'instruments de mesure différents. En laboratoire pour mesurer le débit de gaz, nous utilisons une fiole à vide remplie d'eau, connectée à un réservoir d'eau pour la remplir chaque fois qu'elle se vide. La fiole dispose d'une sortie d'eau où une burette de mesure est placée. L'entrée de gaz est reliée au banc d'essais avec un tuyau. Quand le gaz est produit par l'électrolyseur, il applique une pression sur l'eau dans la fiole à vide, et l'eau commence à se verser dans la burette, permettant ainsi de mesurer le volume de gaz produit (Figure 30).

Par contre, au sein de l'entreprise, une installation différente est utilisée pour mesurer le débit de gaz produit par l'électrolyseur. Étant donné que le réservoir d'électrolyte et l'électrolyseur sont séparés, une burette est plongée dans le réservoir d'électrolyte à la sortie du gaz. La burette est remplie avec de l'électrolyte en utilisant une pompe. Quand le gaz est produit, la burette commence à se vider, indiquant ainsi le volume du gaz produit (Figure 31).

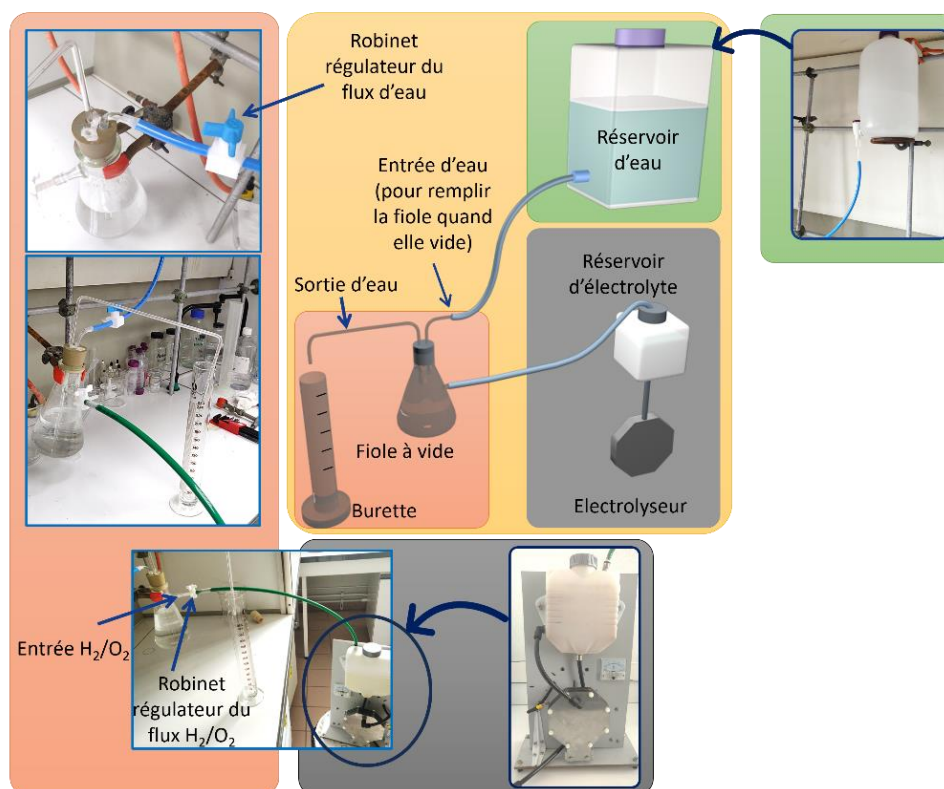


Figure 30 : installation de laboratoire pour la mesure du débit de gaz produit par l'électrolyse

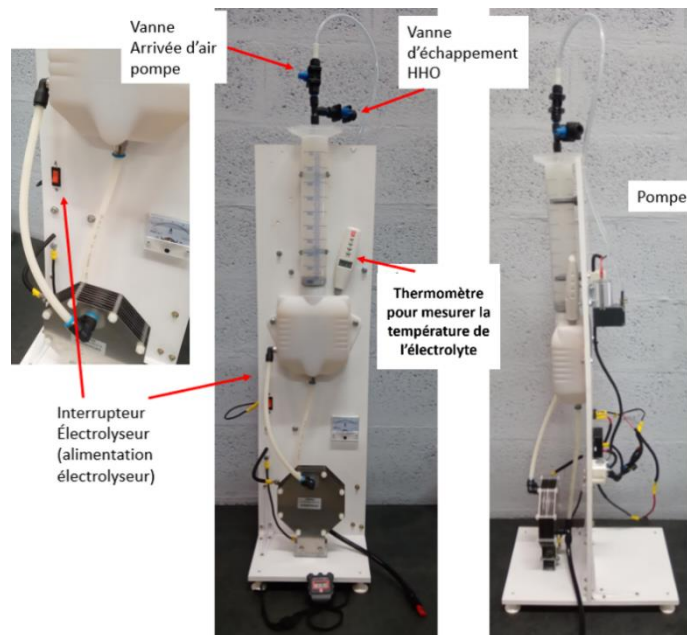


Figure 31 : Banc d'essai utilisé par Logikko pour mesurer le débit de gaz

Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué une analyse comparative des électrolytes KOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , couramment utilisés dans les électrolyseurs de l'entreprise. Les concentrations respectives employées de KOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont de 0,04 M et 0,05 M. Cette étude vise également à évaluer l'impact de la présence ou de l'absence de PN sur le comportement de ces électrolytes, afin de fournir des données essentielles pour l'optimisation du processus d'électrolyse.

### III.3. Résultats

#### III.3.1. $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Les résultats de la comparaison entre les deux électrolyseurs « Dry cell », avec et sans PN sont détaillés dans la Figure 32.

Pour les électrolyseurs sans PN, une augmentation rapide du courant est observée, comme le montre la Figure 32-a. Cette augmentation du courant se traduit par une amélioration importante de la production du gaz HHO (Figure 32-d et e). Toutefois, cette hausse du courant s'accompagne d'une consommation d'énergie accrue et une génération de chaleur conséquente, indiquées par la pente ascendante de l'équation de tendance de la température et de l'énergie électrique sur les Figure 32-b et c.

En revanche, l'électrolyseur équipé de PN démontre une augmentation graduelle du courant au fil du temps, illustrée dans la Figure 32-a. Cette croissance modérée du courant est accompagnée par une élévation plus douce de la température, suggérant une efficacité énergétique supérieure malgré une production de gaz H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> inférieure en comparaison avec l'électrolyseur sans PN (Figure 32-f)

L'analyse des données montre que les électrolyseurs sans PN produisent plus de gaz. Cependant, L'efficacité énergétique est compromise en raison de la consommation d'énergie élevée et de la production de chaleur. En contrepartie, les électrolyseurs avec PN, bien qu'ils aient une production de gaz légèrement inférieure, présentent une meilleure gestion de l'énergie et de la chaleur, ce qui indique un fonctionnement plus efficace sur le plan énergétique.

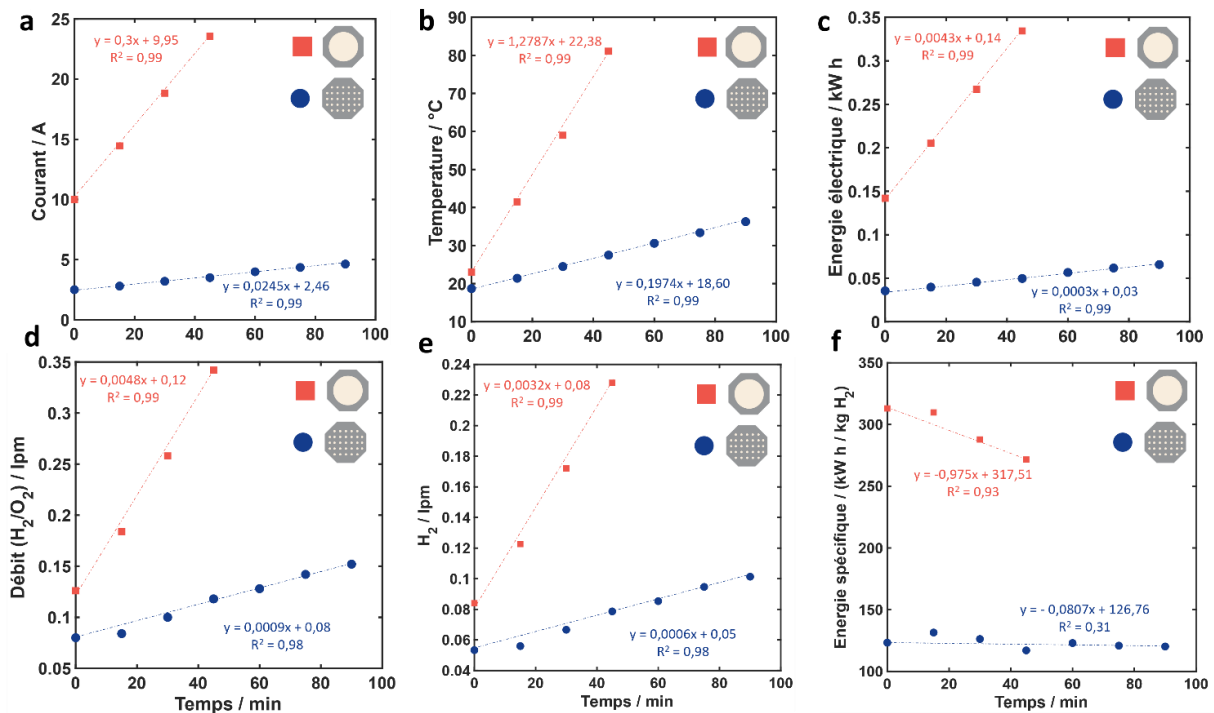


Figure 32 : comparaison des performances des électrolyseurs avec et sans PN dans Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a) courant en fonction du temps, b) température en fonction du temps, c) énergie électrique en fonction du temps, d) débit H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en litre par minute (lpm) en fonction du temps, e) débit H<sub>2</sub> en fonction du temps, f) énergie spécifique en fonction du temps

### III.3.2. KOH

Après notre étude du comportement des électrolyseurs avec et sans PN en utilisant le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nous avons répété la même procédure, mais cette fois-ci en utilisant le KOH.

Comme dans le cas du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , les électrolyseurs équipés de plaques neutres montrent une augmentation graduelle et contrôlée du courant ainsi que de la température, indiquant un système stable et économe en énergie, minimisant les risques de surchauffe. Bien que cet électrolyseur produise moins d'hydrogène, il assure une grande longévité à l'électrolyseur.

Les électrolyseurs «Dry cell» sans PN montrent un comportement agressif, avec une augmentation significative du courant et de la température au fil du temps. Cette tendance peut potentiellement améliorer la production de gaz, mais il est essentiel de mettre en place des stratégies pour prévenir une surchauffe rapide et garantir la durabilité de l'électrolyseur.

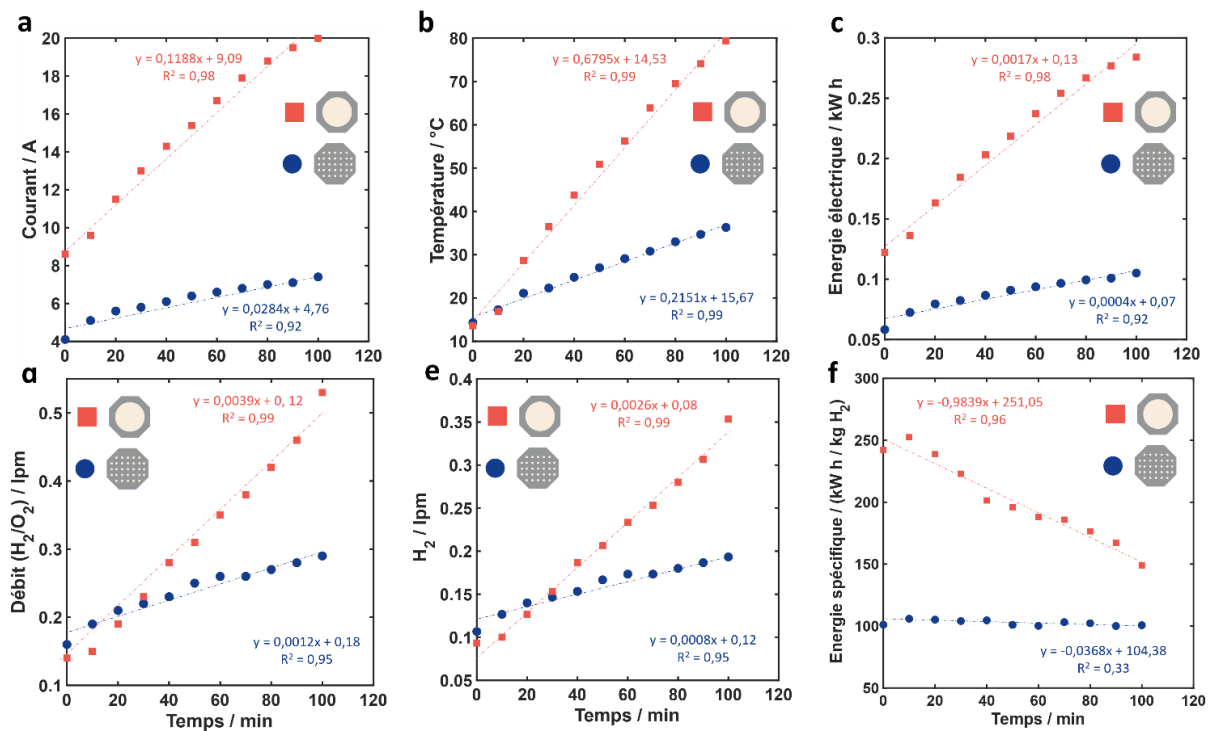


Figure 33: Comparaison des performances des électrolyseurs avec et sans PN dans KOH, a) Courant en fonction du temps, b) Température en fonction du temps, c) Énergie électrique en fonction du temps, d) Débit  $\text{H}_2/\text{O}_2$  en fonction du temps, e) débit  $\text{H}_2$  en fonction du temps, f) Énergie spécifique en fonction du temps

### III.3.3. Comparaison entre $\text{Na}_2\text{CO}_3$ et KOH

La comparaison des courbes de tendance du courant, de la température, du débit  $\text{H}_2/\text{O}_2$  et de l'énergie spécifique aide à évaluer le meilleur choix d'électrolyte pour la suite de nos études

Le KOH présente des pentes de courant et de température plus élevées, indiquant une augmentation plus rapide du courant et de la température par rapport au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cela signifie également une production de gaz plus rapide, mais aussi une consommation d'énergie plus élevée. Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a une énergie spécifique décroissante plus rapide par rapport au KOH, indiquant une meilleure efficacité énergétique à long terme.

Si une production de gaz rapide et une grande augmentation du courant sont prioritaires, le KOH est un meilleur choix. Cependant, si l'efficacité énergétique est plus importante, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est l'option préférable.

## **IV. Participation des PN à la production de $\text{H}_2/\text{O}_2$**

### **IV.1. Introduction**

Nous avons démontré que les PN jouent un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité de l'électrolyseur. Ceci est particulièrement vrai dans le contexte des électrolytes KOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La question qui s'est posée par la suite, est de savoir si les PN participent à la réaction électrochimique pour produire HHO, en se polarisant dû au champ électrique qui circule à l'intérieur de l'électrolyseur.

### **IV.2. Méthodologie**

Pour explorer cette question, nous avons fait une étude qualitative. Notre objectif est de déterminer si des bulles de gaz se forment aux interfaces des PN lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique.

Pour réaliser ces essais nous avons employé le boîtier PMMA que nous avons conçu auparavant, car il nous donne la possibilité de suivre visuellement le développement de l'électrolyse que cela soit sur les électrodes ou bien les PN. Nous avons choisi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 M) comme électrolyte aqueux. Nous avons utilisé les mêmes PN et électrodes présentées à la Figure 26. Dans notre étude, nous avons appliqué une tension de 14,2 V.

### IV.3. Résultats

Nous avons observé la formation de bulles de  $H_2$  et d' $O_2$  sur les surfaces des PN, un phénomène surprenant qui se produit indépendamment de leur configuration, qu'elles soient perforées ou planes. Notamment, cette formation de bulles a été constatée même en l'absence de toute connexion des PN à une source de tension externe (voir Figure 34).

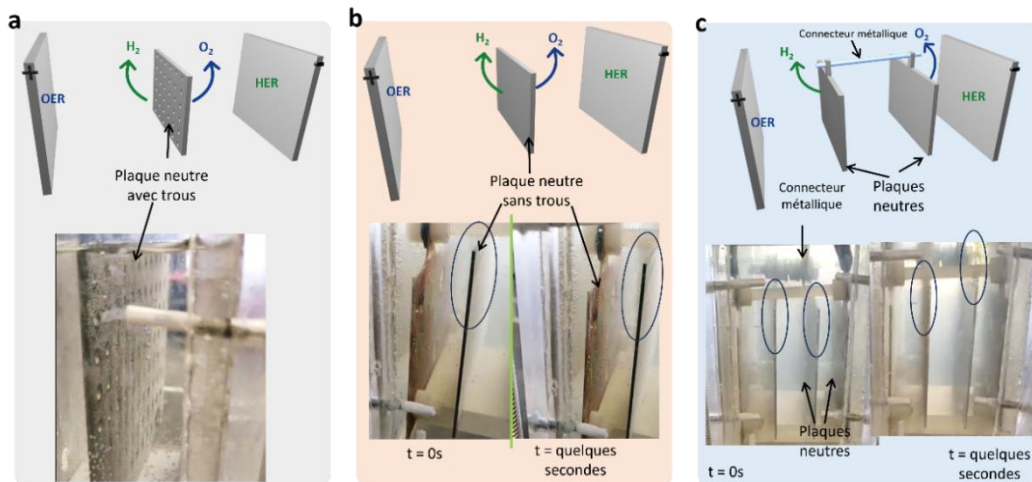


Figure 34 : Visualisation des comportements de plaques neutres non connectées entre deux électrodes sources. a) Plaque neutre perforée produisant de l' $H_2$  du côté anode et de l' $O_2$  du côté cathode, illustrée par la formation de bulles d' $O_2$  ; b) Plaque neutre solide polarisée pour générer  $H_2$  et  $O_2$  sur ses deux surfaces, sans apparition visible de bulles sur l'image inférieure gauche ; c) Deux plaques neutres solides reliées par une vis métallique, avec polarisation uniquement sur les surfaces face aux électrodes.

Ces observations suggèrent fortement que les PN se polarisent suffisamment pour participer également à l'électrolyse de l'eau en produisant HHO. Ce phénomène est étudié plus en profondeur dans le contexte de l'électrochimie bipolaire.

### IV.4. Conclusion

En conclusion, l'analyse des données et des observations expérimentales révèle un rôle multifacette des PN dans le fonctionnement des électrolyseurs.<sup>28,29</sup>

- Stabilisation du processus d'électrolyse : les PN semblent agir comme des régulateurs, stabilisant ainsi le processus d'électrolyse en minimisant l'augmentation du courant et de la température, garantissant ainsi le bon fonctionnement de l'électrolyseur.

- Amélioration de l'efficacité énergétique : les PN jouent un rôle déterminant dans l'optimisation de l'efficacité énergétique. Bien que la production de gaz soit un peu inférieure avec les PN, la consommation d'énergie réduite et la gestion améliorée de la chaleur compensent largement ce déficit, offrant une performance globale plus équilibrée.
- Contribution à la production de gaz : les PN assurent une production de gaz constante et contrôlée. Ce comportement est essentiel pour certaines applications nécessitant un débit de gaz stable et fiable.
- Nous avons effectivement observé la formation de bulles de gaz à l'interface des PN, ce qui signifie qu'elles peuvent aussi participer à la production de HHO, si elles sont suffisamment polarisées.

Suite à cette étude, les PN semblent des composants importants pour l'électrolyseur, et cela en impactant grandement ses performances, comme l'efficacité énergétique et sa durée de vie.

Puisque les PN participent à l'électrolyse de l'eau en se polarisant, notre prochaine étape est d'investiguer le rôle de l'électrochimie bipolaire dans une possible amélioration de l'électrolyseur.

## V. Electrochimie bipolaire

L'électrochimie bipolaire (EBP) est un domaine qui étudie le comportement et les processus électrochimiques se produisant sur un objet conducteur ou semi-conducteur sous l'action d'un champ électrique  $\epsilon$ . L'objet est placé dans l'électrolyte, entre l'anode et la cathode, et il n'a pas de contact avec une source de tension. Dans notre cas, nous pouvons considérer PN comme une électrode bipolaire, car nous avons vu qu'elles se polarisent suffisamment pour la production de HHO.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'amélioration de notre électrolyseur alcalin BHBO, en utilisant les principes de l'électrochimie bipolaire pour obtenir une meilleure efficacité d'électrolyse d'eau.

## V.1. Théorie de l'électrochimie bipolaire

### V.1.1. Théorie

En électrochimie, la majorité des réactions se font d'une manière conventionnelle. C'est une approche qui met en jeu un système à deux types d'électrodes, comme dans le cas de notre électrolyseur, composé d'une anode et de deux cathodes, ou bien, un système à trois électrodes, qui se compose d'une électrode de travail, d'une contre-électrode et d'une référence. L'EBP ouvre la voie vers de nouvelles perspectives, car l'électrode dans ce cas est un objet conducteur ou semi-conducteur immergé dans l'électrolyte en présence d'un champ électrique et sans aucun contact avec une source de tension.

Dans le contexte de l'EBP, un champ électrique est généré par deux électrodes sources, l'anode et la cathode. Cela induit une différence de potentiel interfacial sur l'objet conducteur. En conséquence, l'objet se polarise, induisant des réactions redox à ses deux extrémités. De ce fait, l'objet devient une électrode bipolaire. Les propriétés uniques de l'EBP peuvent être utilisées par exemple pour analyser des processus électrochimiques sur des catalyseurs multiples en utilisant une seule cellule électrochimique.<sup>30-36</sup>

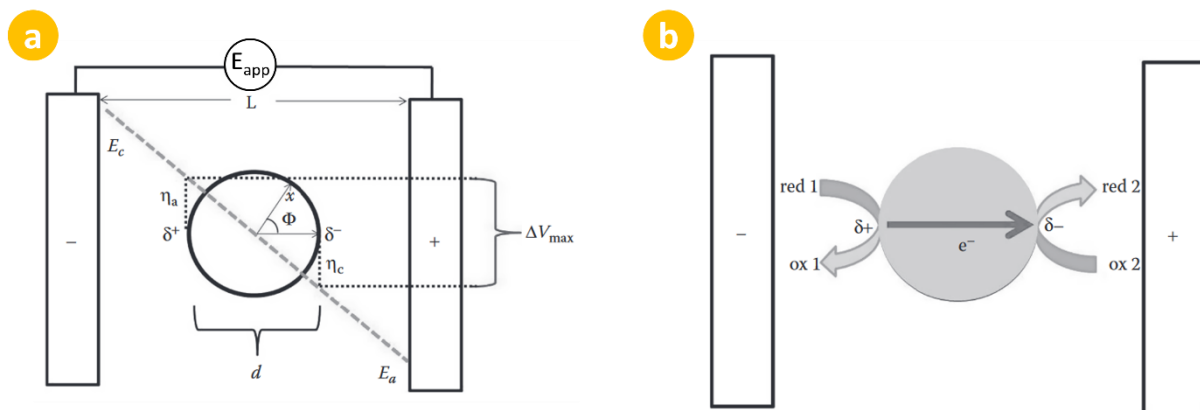


Figure 35 : a) schéma représentant la polarisation d'un objet bipolaire sphérique par rapport au potentiel de la solution électrolytique ; b) schéma représentant le comportement de l'électrode bipolaire dans une solution électrolytique contenant des espèces électro-actives.<sup>37</sup>

La Figure 35-a illustre la polarisation d'un objet bipolaire sphérique en présence d'un champ électrique. Elle décrit la distribution du potentiel le long de l'objet par rapport au potentiel de la solution électrolytique. Le champ électrique est déterminé à l'aide de l'équation (23)

$$\varepsilon = \frac{E_a - E_c}{L} \quad (23)$$

avec  $E_a$  et  $E_c$  étant les potentiels à l'anode et à la cathode respectivement et  $L$  la distance entre les deux électrodes et  $\varepsilon$  est le champ électrique.

Quand un champ électrique est appliqué, chaque point de la surface de l'objet bipolaire sphérique présente le même potentiel électrique, en d'autres termes il est équipotentiel. Cela induit une polarisation anodique  $\eta_a$  et une polarisation cathodique  $\eta_c$  par rapport au potentiel présent dans la solution. L'intensité de cette polarisation fluctue selon la position ( $x$ ) sur la surface de l'objet sphérique (Figure 35-a). L'équation (24) nous permet de calculer la polarisation selon la position ( $x$ ) dans le cas d'un objet conducteur sphérique.

$$\eta_x = E \frac{d}{2} \cos \phi \quad (24)$$

avec  $\eta_x$  étant le potentiel de polarisation spécifique à chaque point sur la surface de l'objet bipolaire sphérique,  $d$  le diamètre de l'objet sphérique, et  $\Phi$  l'angle entre la direction du champ électrique et la ligne qui connecte le centre de l'objet sphérique au point ( $x$ ).

La polarisation maximale globale de l'objet bipolaire sphérique est aux extrémités, qui peut se calculer par l'équation (25).

$$V_{max} = E d \quad (25)$$

La valeur de  $V_{max}$  peut induire des réactions électrochimiques aux bords de l'objet bipolaire (Figure 35-b).

### **V.1.2. Simulation et modélisation en électrochimie bipolaire**

La simulation et la modélisation sont considérées comme des outils puissants pour compléter les expériences et approfondir la compréhension des mécanismes et des processus liés à l'EBP. Elles ont la capacité de prédire le comportement des électrodes sous diverses conditions. Dans ma thèse, nous n'avons pas réalisé de simulations, par manque de temps. Néanmoins, nous pensons qu'il est intéressant de montrer le rôle de ces outils dans le développement d'un électrolyseur.

A titre illustratif, le travail récent de Fuentes-Rodríguez et al.<sup>38</sup> peut servir d'exemple parfait. Grâce à une approche qui combine à la fois l'expérimentation et les simulations réalisées avec COMSOL multiphysique, ils ont démontré que l'ajout d'un objet conducteur, en l'occurrence des pièces de cuivre, entre deux électrodes de platine réduit grandement la résistance de la solution utilisée comme électrolyte (acide oxalique 0,1 M). La Figure 36-a représente une seule pièce de cuivre immergée dans l'électrolyte, et positionnée entre deux électrodes source. La Figure 36-b montre la chute de tension au sein de l'électrolyte ainsi que l'équipotential pour cette pièce sous forme de parallélépipède.

La Figure 37-a présente des simulations réalisées par COMSOL multiphysique avec trois pièces de cuivre identiques placées parfaitement entre les deux électrodes sources, mettant en exergue la distribution des lignes du champ électrique et l'impact qu'il peut avoir sur les trois pièces conductrices. En contrepartie, la Figure 37-b représente trois pièces éloignées des deux électrodes, l'objectif est de voir grâce à COMSOL comment le champ électrique interagit avec ces objets conducteurs. La Figure 37-c montre la chute de potentiel dans l'électrolyte contenant les trois-pièces de cuivre entre les deux électrodes sources.

La Figure 38 représente la validation expérimentale des résultats théoriques obtenus par COMSOL multiphysique. Elle met en évidence la concordance entre les résultats expérimentaux et les prédictions des simulations. Elle démontre aussi la grande importance de la position des objets conducteurs par rapport aux électrodes et comment cela peut influencer l'interaction entre le champ électrique et ces objets.

Cette approche peut grandement faciliter l'optimisation d'un électrolyseur ou toute autre application. Dans notre cas, cela permet d'avoir des informations pertinentes sur la distribution du potentiel le long des PN, la dynamique des espèces en solution, la description des réactions à l'interface électrode-solution, l'impact de la géométrie des électrodes ainsi que les propriétés du milieu étudié. Finalement, elle permet de prédire le comportement d'un électrolyseur après le couplage du champ électrique avec le champ magnétique. Malheureusement, nous n'avons pas pu développer cette partie davantage, mais elle reste une perspective importante pour les développements futurs des électrolyseurs.

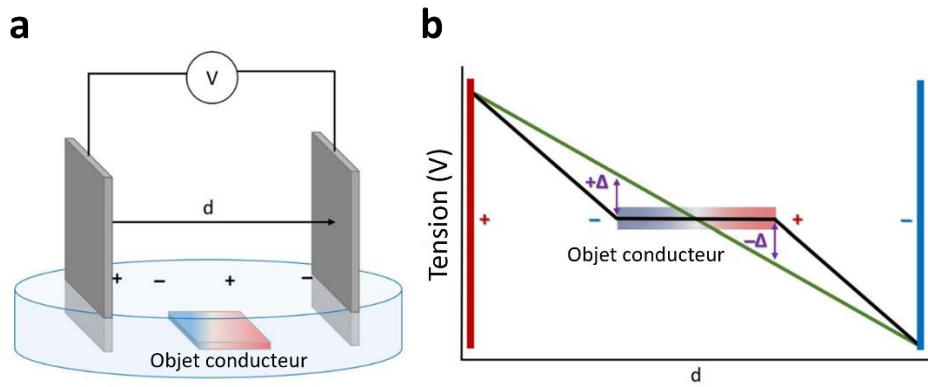


Figure 36 : a) schéma du dispositif expérimental avec un objet conducteur en forme de parallélépipède immergé entre deux électrodes, b) illustration du profil de potentiel : en noir pour l'objet bipolaire et en vert pour la chute de tension de l'électrolyte.<sup>38</sup>

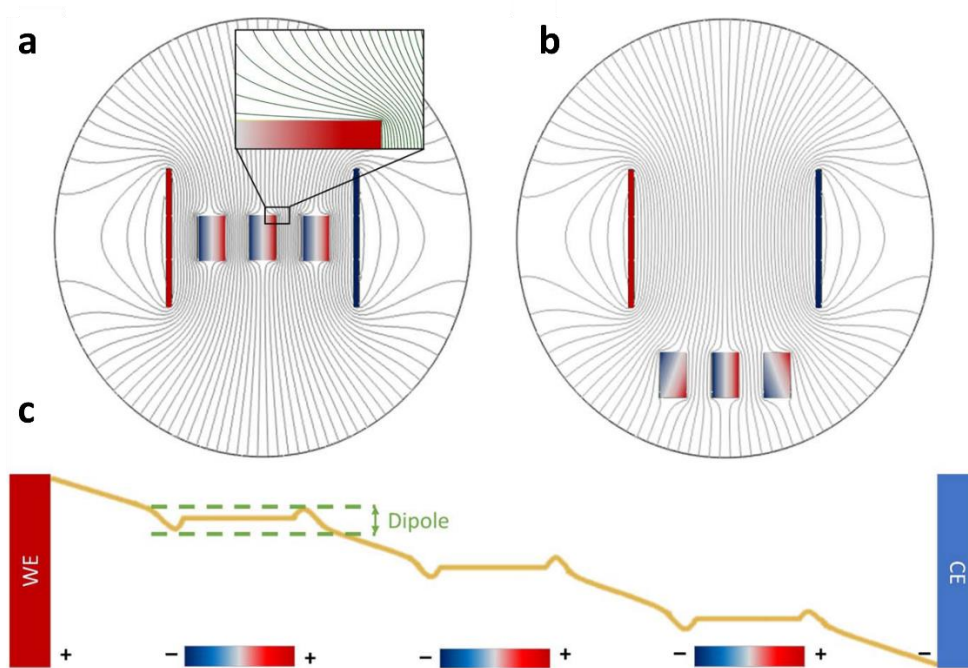


Figure 37 : lignes d'équipotentiel calculées par COMSOL multiphysique pour le dispositif de la Figure 36, mais pour trois objets conducteurs : a) trois objets conducteurs (en cuivre) entre deux électrodes de platine. Le potentiel appliqué est égal à 7 V, b) trois pièces en cuivre non alignées avec le champ électrique, c) schéma de la chute de tension pour les trois pièces de cuivre entre les électrodes de platine, montrant l'écart par rapport à la chute de potentiel de l'électrolyte.<sup>38</sup>

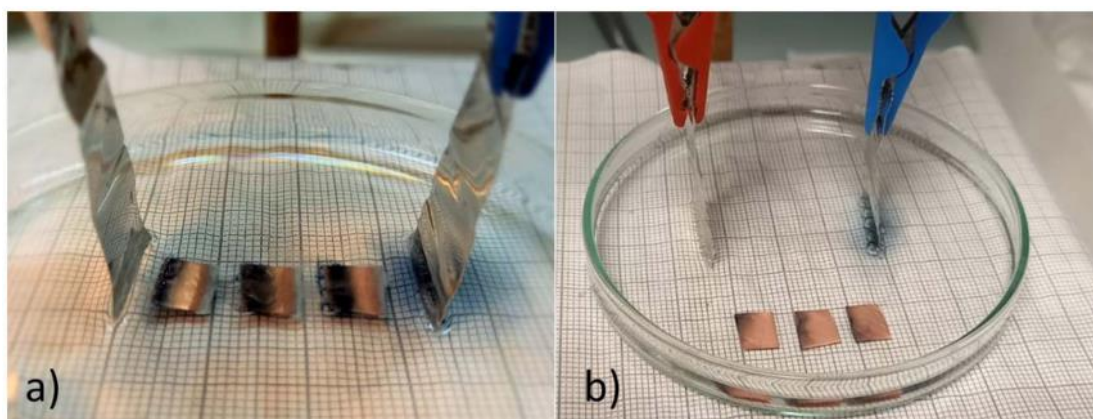


Figure 38 : Expériences validant la simulation faite par COMSOL (Figure 37 ) avec des pièces de cuivre dans un électrolyte d'acide oxalique 0,1 M. Les électrodes de platine, espacées de 3,5 cm, ont une différence de potentiel de 7V. Un indicateur coloré montre l'évolution des réactions. a) Pièces de cuivre entre les électrodes, zone à champ électrique intense. b) Pièces de cuivre hors de cette zone.<sup>38</sup>

## V.2. Les types de configurations en électrochimie bipolaire

En électrochimie bipolaire, il existe principalement deux types de configuration : la configuration ouverte et la configuration fermée.

### V.2.1. Configuration ouverte

La configuration ouverte (Figure 39) est une cellule électrochimique où un objet conducteur est immergé dans un électrolyte sans être directement relié aux électrodes sources. Cette configuration se caractérise par une compétition entre le courant ionique qui passe autour de l'objet bipolaire, nommé courant de fuite ou « bypass », et le courant faradique qui passe à travers l'objet bipolaire. Les applications de cette configuration sont diverses et variées, cela va de la synthèse des matériaux<sup>39,40</sup> à la détection analytique<sup>41,42</sup> en passant par la propulsion de microparticules<sup>43-46</sup> et même l'étude de la corrosion des matériaux<sup>47,48</sup>. Différents facteurs peuvent impacter le passage du courant dans cette configuration, notamment :

- La concentration de l'électrolyte est cruciale : une concentration élevée favorise la conductivité ionique. Toutefois, dans une configuration bipolaire ouverte, diminuer cette concentration augmente la résistance de l'électrolyte, favorisant ainsi la conversion du courant ionique en courant faradique à travers l'objet bipolaire, un

meilleur conducteur. Cependant, cette diminution affecte directement la production de HHO.

- Les matériaux des électrodes et le design (géométrie) peuvent grandement impacter la conductivité électronique et ainsi les performances globales du système. Certains matériaux peuvent offrir un meilleur transfert de charge, tandis qu'un design spécifique de l'électrode peut fournir une grande surface réactionnelle.

- Champ électrique : la force et la direction du champ électrique peut influencer la quantité de courant qui passe à travers l'objet bipolaire. En effet, ajuster le champ électrique peut aider à contrôler le flux de courant dans la cellule et améliorer les performances du système.

- La température : comme dans tous les processus électrochimiques, la température peut influencer la cinétique des réactions ainsi que la conductivité de l'électrolyte, et par extension elle influence la corrosion. Cela veut dire qu'une température optimale est cruciale pour une meilleure efficacité.

- Géométrie du système : l'agencement spatial des électrodes et le design de l'électrolyseur peuvent influencer le courant dans le système. En effet, des paramètres comme la distance entre les électrodes et la taille de l'objet bipolaire peuvent impacter l'efficacité de la configuration ouverte.

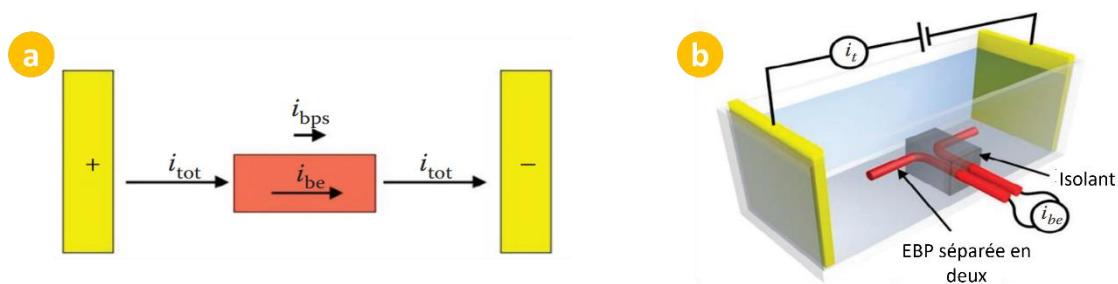


Figure 39 : a) schéma représentant la distribution du courant dans une cellule électrochimique contenant un objet bipolaire en configuration ouverte ; b) montage expérimental permettant la mesure du courant de fuite et le courant faradique ou bipolaire en utilisant un isolant et un multimètre.<sup>37</sup>

### V.2.2. Configuration fermée

Dans la configuration fermée, illustrée par la Figure 40, le courant de fuite qui circule à travers l'électrolyte est inévitablement dirigé à travers l'objet bipolaire. Cela implique une conversion du courant : initialement ionique, il devient un courant faradique pour franchir l'objet bipolaire, avant de se reconvertir en courant ionique de

l'autre côté. Cette séquence de transformations est accompagnée de la génération  $H_2$  et  $O_2$  aux interfaces de l'objet bipolaire.

Comme dans le cas de la configuration ouverte, l'électrochimie bipolaire en configuration fermée a d'innombrables applications, parmi lesquelles nous pouvons citer : la détection analytique, la bio-imagerie<sup>49</sup>, la détection calorimétrique<sup>50</sup>, les capteurs optiques à base de métamatériaux<sup>51</sup>.

Les deux configurations ouverte et fermée ont leurs avantages et limitations respectives. Le choix entre ces deux configurations dépend des besoins expérimentaux. Comprendre les nuances entre les deux configurations est essentiel pour choisir la bonne configuration qui permettra d'améliorer l'efficacité de l'électrolyseur.

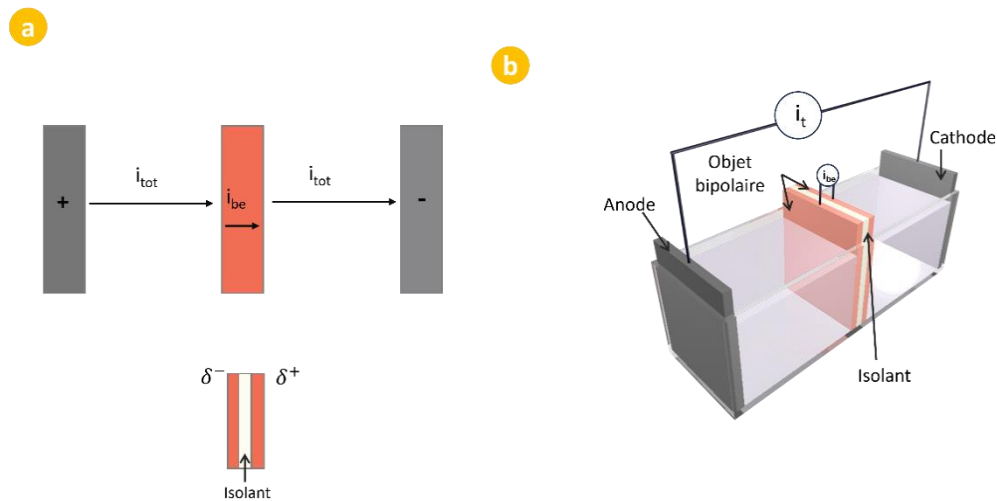


Figure 40 : a) représentation schématique de la conversion du courant ionique en courant faradique lors de sa traversée de l'objet bipolaire; b) illustration tridimensionnelle détaillant le mécanisme de mesure du courant bipolaire au sein d'une configuration fermée en électrochimie bipolaire.

### V.3. Synergie entre l'électrochimie bipolaire et les électrolyseurs alcalins

L'électrochimie bipolaire montre beaucoup de promesse pour améliorer les électrolyseurs alcalins. En effet, c'est une méthode qui permet d'introduire de nombreuses PN, que nous considérons comme des objets bipolaires, dans la cellule électrochimique sans nécessiter de modifications de la taille ou du design de la cellule. Cependant, ajouter plus de PN ne garantit pas une production accrue du gaz HHO. La

production réelle de gaz dépend de plusieurs facteurs, comme la surface des électrodes, le matériau d'électrode ainsi que la concentration de l'électrolyte.

Lorsque nous travaillons en mode électrochimie bipolaire, une polarisation de la PN peut mener à une réduction de la résistance interne de l'électrolyseur. Cette baisse de résistance interne de l'électrolyseur facilite ainsi les réactions redox et augmente potentiellement la production de HHO. Cependant, l'ajout de PN supplémentaires pour réduire la résistance doit être soigneusement étudié pour s'assurer que le système électrochimique reste stable et sûr.<sup>38</sup>

Il est crucial d'adopter une approche équilibrée lors de l'utilisation de l'électrochimie bipolaire dans la conception des électrolyseurs alcalins pour avoir une production de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> stable et efficace.

## V.4. Etude de la bipolarité

Dans cette étude, notre approche est simple. Nous comparons une configuration ouverte et une configuration fermée et la seule variable est l'épaisseur de la PN, dans les deux configurations.

### V.4.1. Instrumentation expérimentale

Pour mener notre étude, nous avons utilisé l'impression 3D pour avoir les supports qui nous permettront de changer l'épaisseur de la plaque neutre sans grande difficulté (Figure 41).

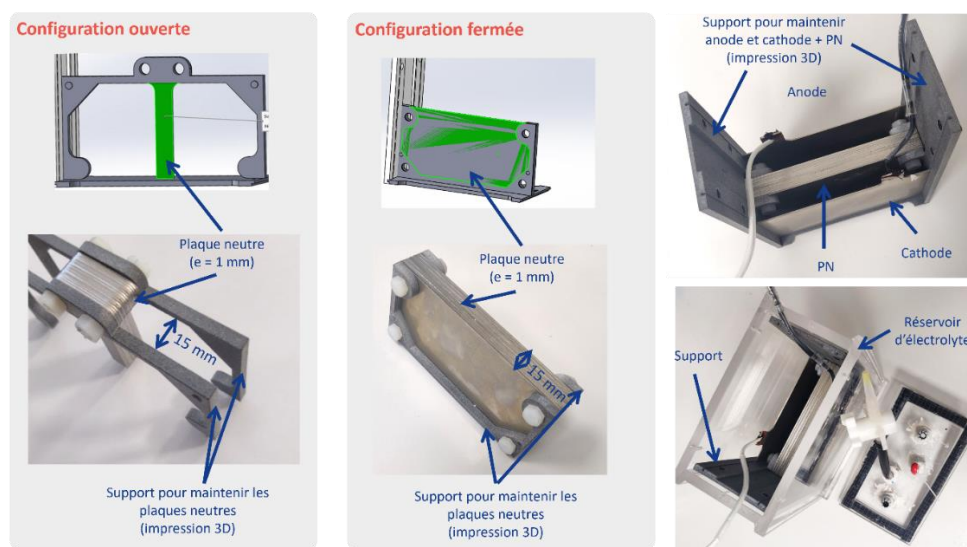
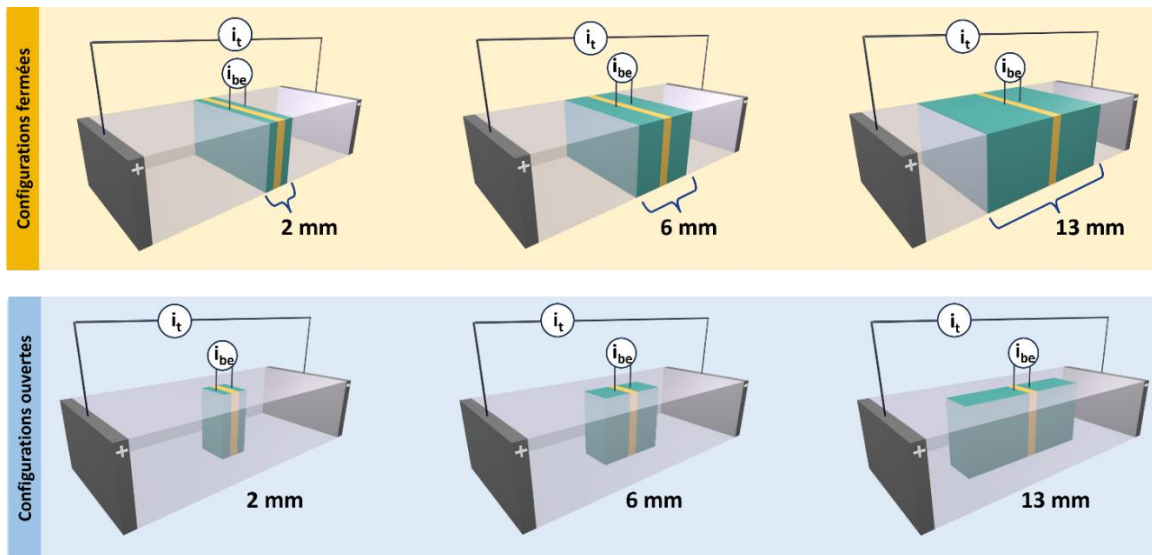


Figure 41 : les photos de gauche et du milieu représentent les plaques neutres (chaque plaque a une épaisseur de 1 mm) que nous avons usinées pour faire notre étude en

configuration ouverte et fermée ainsi que le support produit par l'impression 3D. la photo de droite représente le montage expérimental que nous avons construit pour nos expériences.

Pour changer l'épaisseur des PN, nous accolons des plaques les unes aux autres pour obtenir l'épaisseur désirée (Figure 42-a). Entre les PN nous avons mis un isolant (Figure 42-b) pour mesurer le courant bipolaire qui passe à travers les PN, et nous utilisons un multimètre à cet effet. Normalement, dans une configuration fermée le courant ionique doit totalement se transformer en courant faradique. Le courant qui passe à travers les PN est nommé courant bipolaire  $i_{be}$ .

**a**



**b**

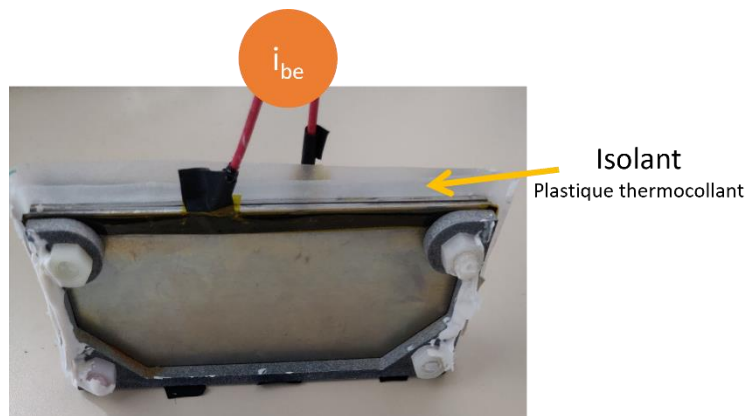


Figure 42 : a) représentation tridimensionnelle des configurations ouvertes et fermées étudiées; b) photo qui montre le plastique isolant employé pour la mesure précise du courant bipolaire qui traverse la plaque.

#### V.4.2. Résultats

Lorsque nous comparons un électrolyseur sans PN à des électrolyseurs en configurations fermées avec PN placé entre l'anode et la cathode le courant total et la température de l'électrolyseur sans PN surpassent ceux des électrolyseurs équipés de PN (Figure 43-a et c). La température a un impact direct sur la conductivité ionique : une augmentation de la température entraîne une hausse de la conductivité ionique. D'autre part, les PN présents dans les autres électrolyseurs favorisent la dissipation de la chaleur. Il est aussi important de noter que les réactions à l'interface des PN peuvent engendrer une résistance cinétique, et cela malgré le fait que les PN sont en acier inox, qui est plus conducteur que l'électrolyte.

Concernant la configuration fermée, le courant bipolaire qui traverse la PN est presque égal au courant total de la cellule électrochimique, quelle que soit la configuration (Figure 43-b). Plus précisément, le ratio est de 96 % pour une PN d'une épaisseur de 14 mm, 95 % pour une épaisseur de 6 mm, et 94 % pour une épaisseur de 2 mm (Figure 43-e). Théoriquement, le courant bipolaire devrait être équivalent au courant total. Nous suspectons la présence de courants de fuite, survenus de manière non intentionnelle.

Dans notre étude concernant le débit de gaz, les résultats montrent que ce débit est plus élevé pour l'électrolyseur sans PN qu'avec l'électrolyseur avec PN. Cette observation correspond aux courbes de courant que nous avons obtenues. Néanmoins, plus l'épaisseur de la PN augmente, plus la quantité de gaz produite est élevée (Figure 43-d). Cette observation est en accord avec les résultats présentés dans plusieurs publications qui indiquent que le débit de gaz augmente avec le nombre de PN.<sup>21,28,52</sup>

Pour les configurations ouvertes avec des PN de différentes épaisseurs, nous constatons que les courbes du courant total et les mesures de la température sont similaires à celles de l'électrolyseur sans PN (Figure 44-a et c). Les variations observées semblent être principalement dues à la capacité des PN à dissiper la chaleur.

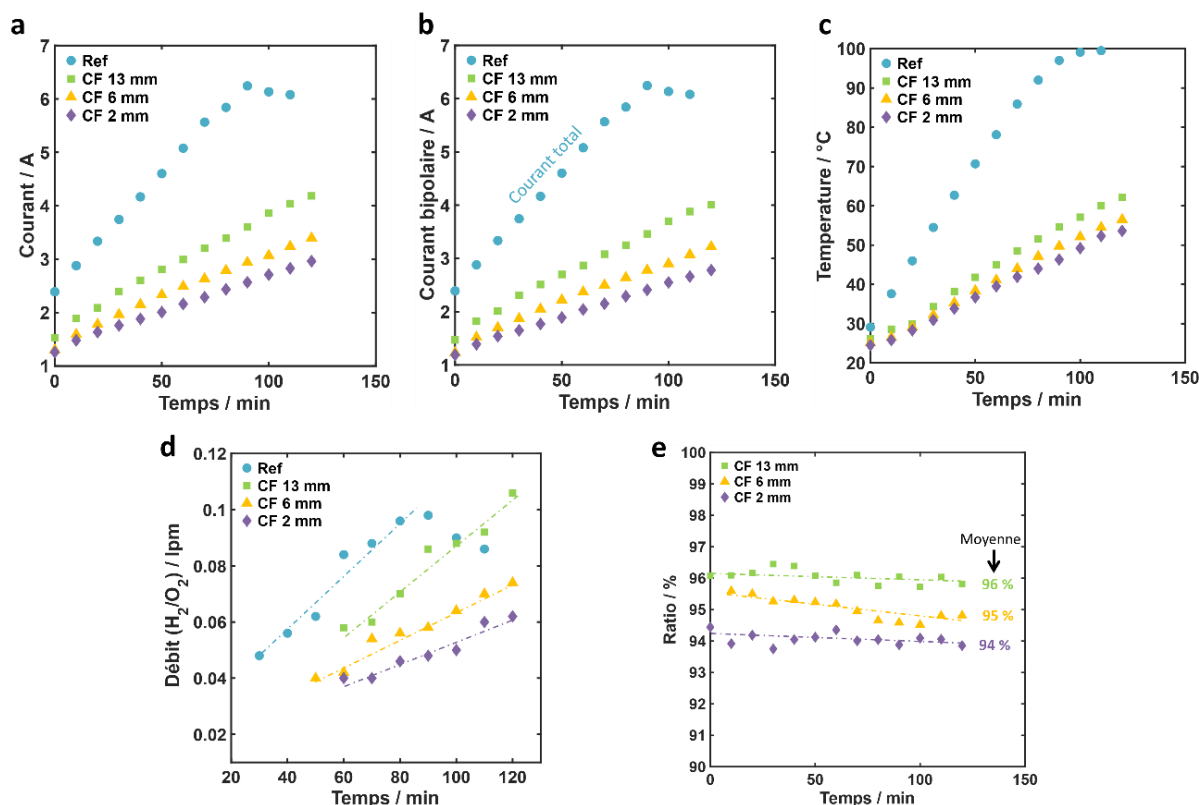


Figure 43 : analyse des performances électrochimiques en configuration fermée en électrochimie bipolaire, comparant un électrolyseur sans PN à des électrolyseurs équipés de PN de différentes épaisseurs (13 mm, 6 mm et 2 mm). a) traçage du courant global en fonction du temps ; b) mesure du courant bipolaire à travers des PN de diverses épaisseurs ; c) suivi temporel de l'évolution de la température ; d) comparaison du débit gazeux entre l'électrolyseur sans PN et ceux munis de PN; e) évaluation du rapport entre le courant bipolaire et le courant global.

Concernant le courant bipolaire qui traverse les PN en configuration ouverte (Figure 44-b), sa mesure est nettement inférieure à celle enregistrée en configuration fermée. Cela veut dire que, pour une configuration ouverte et dans nos conditions expérimentales, le courant ionique est prédominant par rapport au courant bipolaire. En effet, le ratio courant bipolaire et courant total ne dépasse pas les 10 % dans nos mesures (Figure 44-e). Les PN en configuration ouverte se polarisent, mais leurs contributions dans la production de gaz sont négligeables.

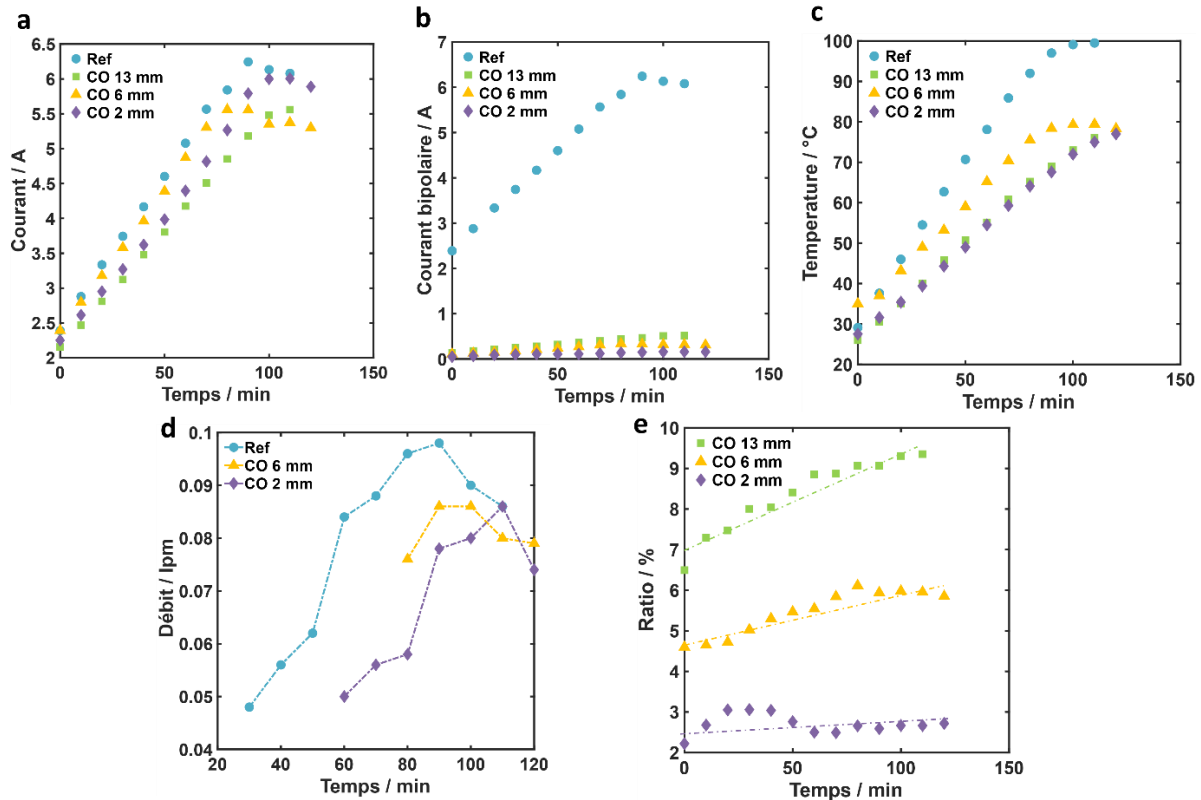


Figure 44 : évaluation des performances électrochimiques en fonction de l'épaisseur des PN dans une configuration ouverte comparé à un électrolyseur dépourvu de PN. a) traçage du courant global en fonction du temps; b) quantification du courant bipolaire traversant des PN de diverses épaisseurs ; c) suivi temporel de l'évolution de la température ; d) comparaison du débit gazeux entre l'électrolyseur sans PN et ceux équipés de PN de 6 mm et 2 mm d'épaisseur; e) détermination du rapport courant bipolaire sur courant global.

Dans la Figure 45, nous avons résumé les énergies spécifiques pour l'ensemble des configurations, qu'elles soient ouvertes et fermées. L'énergie spécifique est un indicateur crucial pour évaluer l'efficacité énergétique des systèmes électrochimiques. Notre analyse comparative révèle des différences notables en termes d'efficacité énergétique entre ces configurations. Nos résultats montrent que les configurations fermées ont une meilleure efficacité énergétique par rapport aux configurations ouvertes. Cette prééminence est principalement due à l'impact de l'épaisseur des PN. En effet, nous constatons qu'à mesure que l'épaisseur des PN augmente, le champ électrique s'intensifie (Figure 46). L'augmentation du champ électrique peut impliquer plusieurs conséquences, notamment améliorer la séparation des porteurs de charges dans l'électrolyte, optimisant ainsi le rendement du processus électrochimique. D'autre part, cela peut influencer la cinétique des réactions qui se produisent aux interfaces des électrodes sources et des PN, modifiant ainsi certains mécanismes réactionnels.

Ces études soulignent l'importance de la conception et du design dans l'amélioration et l'optimisation des performances des électrolyseurs alcalins. Aussi, comprendre les phénomènes et les processus sous-jacent peut aider à l'amélioration de l'efficacité énergétique, paramètre important pour rendre les électrolyseurs plus viables et compétitifs sur le marché.

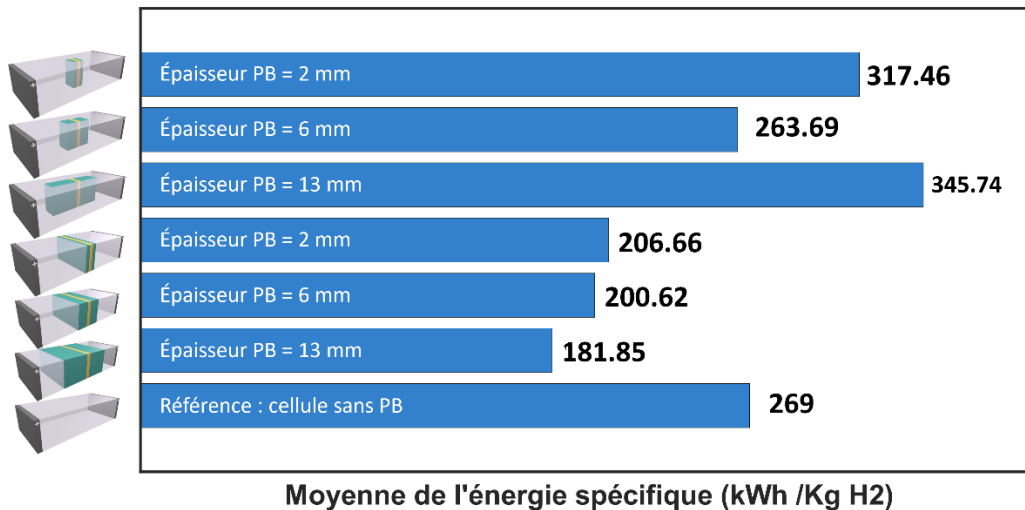


Figure 45 : comparaison de l'efficacité énergétique entre configurations ouvertes et fermées en fonction de l'épaisseur des PN

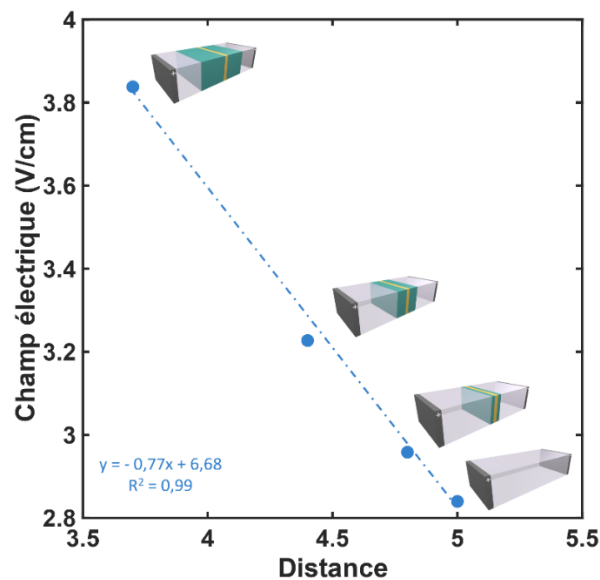


Figure 46 : variation de l'intensité du champ électrique en fonction de l'épaisseur des PN

C'est dans ce contexte et à la lumière de ces résultats que nous avons voulu optimiser le BHBO. Autrement dit, utiliser la configuration fermée pour améliorer l'efficacité énergétique de l'électrolyseur.

# VI. Amélioration de l'électrolyseur du BHBO V1

## VI.1. Positionnement du BHBO V1

À la suite de notre étude sur la synergie entre l'électrochimie bipolaire et l'électrolyseur alcalin, nous avons orienté notre objectif final vers l'optimisation du BHBO V1. La première étape cruciale a été de déterminer la quantité de courant de fuite présente dans le BHBO V1. La méthode traditionnelle, qui consiste à utiliser un multimètre pour mesurer précisément le courant qui traverse la plaque bipolaire, s'est avérée inadaptée à notre contexte. Cela nous a mené à adopter une approche alternative.

Dans un premier temps, nous calculons l'énergie spécifique théorique de l'électrolyseur selon deux scénarios distincts. Dans le premier, nous avons envisagé une situation où 100 % du courant est un courant de fuite, c'est-à-dire sans utilisation de PN. Dans le second scénario, nous avons estimé l'énergie spécifique théorique en supposant 0 % du courant de fuite. Dans ce cas tout le courant ionique est contraint de passer par la plaque bipolaire, qui sépare la cellule en deux compartiments distincts.

Par la suite, nous avons représenté graphiquement trois courbes comparatives, celle à 100% du courant de fuite, celle à 0% de courant de fuite, et finalement la courbe représentant le cas réel. Cela nous permet d'évaluer notre électrolyseur par rapport aux deux cas extrêmes (Figure 47).

La comparaison entre les scénarios théoriques et la réalité opérationnelle de l'électrolyseur a démontré qu'il existe une marge notable pour améliorer l'efficacité énergétique et la performance globale de l'électrolyseur. Cette analyse ouvre également des perspectives pour le développement futur d'électrolyseurs plus efficaces et économiquement viables.

En reconnaissant et en adressant les défis liés au courant de fuite, nous pouvons non seulement améliorer le BHBO V1, mais aussi contribuer à l'avancement général de la technologie des électrolyseurs alcalins.

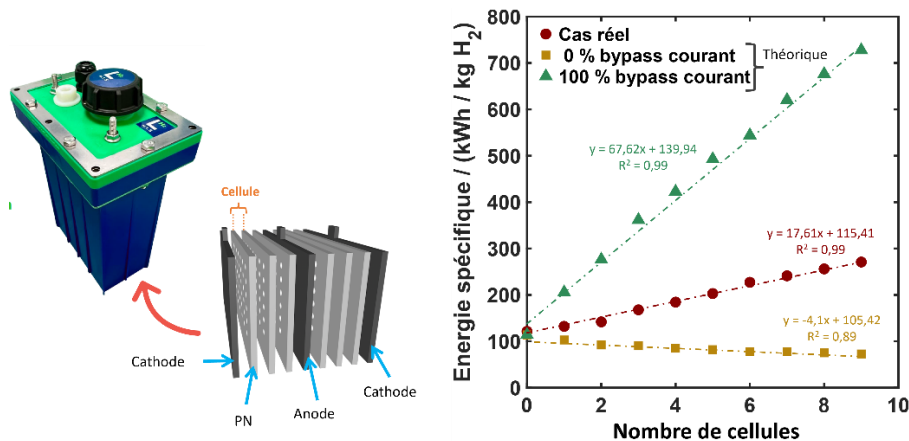


Figure 47 : à gauche, représentation visuelle du BHBO V1 mettant en évidence la disposition des électrodes sources et des PN à son intérieur. à droite, comparaison graphique des courbes d'énergie spécifique théorique pour les scénarios de 100 %, 0 % de dérivation du courant, et le cas réel observé.

## VI.2. Nouveau design

Suite à notre analyse de l'efficacité énergétique du BHBO V1, nous avons décidé de nous orienter vers la conception d'un nouvel électrolyseur qui fonctionne en configuration fermée.

### VI.2.1. Mode opératoire

Dans le cadre du développement d'un nouvel électrolyseur, en collaboration avec le bureau R&D de Logikko, nous avons élaboré un prototype innovant, baptisé «Boîte dans la Boîte» (BiB) (Figure 48). Ce nom découle de la conception du prototype, qui est placé à l'intérieur d'un réservoir contenant l'électrolyte.

L'impression 3D du BiB a été réalisée par l'entreprise « sculpteo » spécialisée dans le domaine de l'impression 3D. Le polypropylène, matériau choisi pour sa résistance à la corrosion, à la chaleur et pour son étanchéité, a été utilisé pour l'impression du prototype. Le premier élément de cette impression est un support doté de rainures, conçues pour maintenir fermement les électrodes ainsi que les PN. Ce support contient de petites perforations à sa base pour laisser entrer l'électrolyte frais contenu dans le réservoir d'électrolyte. Le second élément, illustré de manière transparente sur notre schéma, est un bloc qui a pour but de sceller le prototype. Ce bloc empêche les courants bypass tout en étant équipé d'une cheminée pour l'évacuation des gaz produits lors de l'électrolyse.

À l'intérieur de ce prototype, une anode et une cathode sont positionnées de part et d'autre. Entre ces deux électrodes nous avons placé des PN pleins (sans trous), conçus pour être presque hermétique pour minimiser le courant bypass. Les deux électrodes et les PN sont en acier inox 316 L, leur épaisseur est de 1 mm. Chaque électrode et PN est perforée avec un petit trou de 2 mm de diamètre pour permettre un échange minimal de l'électrolyte entre les différentes cellules et le réservoir, cela permet d'alimenter le contenu du prototype en électrolyte en permanence.

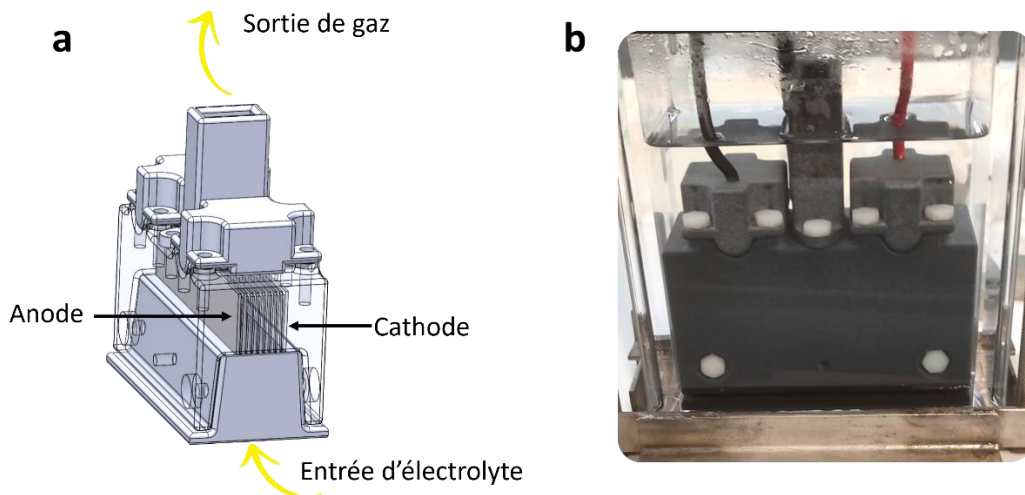


Figure 48 : prototype d'essai des configurations fermées développé en collaboration avec Logikko, a) conception 3D du prototype, fait par le bureau de R&D de Logikko; b) le prototype en cours d'utilisation dans un réservoir rempli d'électrolyte.

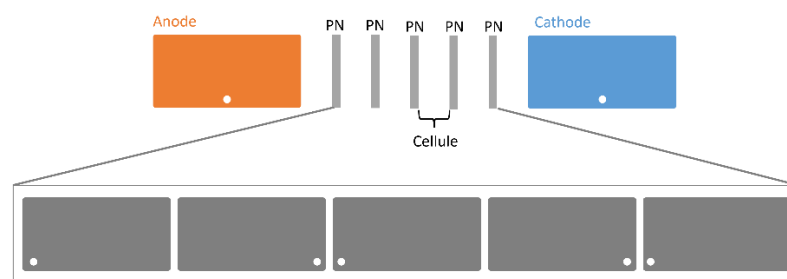


Figure 49 : schéma représentant une configuration fermée qui se compose de l'anode, la cathode et de cinq plaques neutres, ce qui équivaut à six cellules.

Pour optimiser efficacement notre nouvel électrolyseur que nous cherchons à développer, nous avons mené une série de tests en utilisant les deux électrolytes largement utilisés par l'entreprise, c'est-à-dire le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le  $\text{KOH}$ . Pour chaque électrolyse nous avons testé différentes concentrations, afin de connaître la

concentration optimale que nous pouvons utiliser pour notre nouvel électrolyseur et qui permettra d'avoir les meilleures performances en termes d'efficacité énergétique.

Il est important de noter que pour ces expériences nous avons appliqué un courant constant de 6 A (chronopotentiométrie). Ce choix a été fait pour rendre nos expériences standard, et aussi pour être proche des conditions réelles d'utilisation.

Nous avons également varié le nombre de cellules au sein de l'électrolyseur afin d'explorer leur influence sur la performance et d'identifier le nombre idéal de cellules pour optimiser notre dispositif.

### **VI.2.2.Résultats**

Pour concevoir la version optimale du BHBO V1, nous avons voulu avoir un électrolyseur capable de fonctionner à une tension de 14,2V, équivalente à la tension fournie par la batterie d'une voiture thermique. Il était primordial de définir le nombre de PN à utiliser en configuration fermée (Figure 50). Nos expérimentations ont porté sur des électrolyseurs équipés de différents nombre PN, chacun ayant une épaisseur de 1 mm. Les performances ont été évaluées en fonction des différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de KOH.

Dans le cas du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , qui a une conductivité ionique faible en comparaison avec le KOH, nous observons qu'en appliquant 6 A nous devons fournir plus d'énergie électrique en ajoutant des PN. Néanmoins, quand la concentration de l'électrolyte augmente, il devient facile de réduire cette énergie. Le débit de gaz est globalement le même pour toutes les configurations, car nous appliquons 6 A dans tous les cas. Finalement l'énergie spécifique calculée est importante pour la concentration de 0,01 M, mais en augmentant le nombre de PN dans notre électrolyseur et par extension le nombre de cellules, l'énergie spécifique diminue. Cela veut dire qu'il devient plus efficace énergétiquement avec l'augmentation du nombre de PN ajouté.

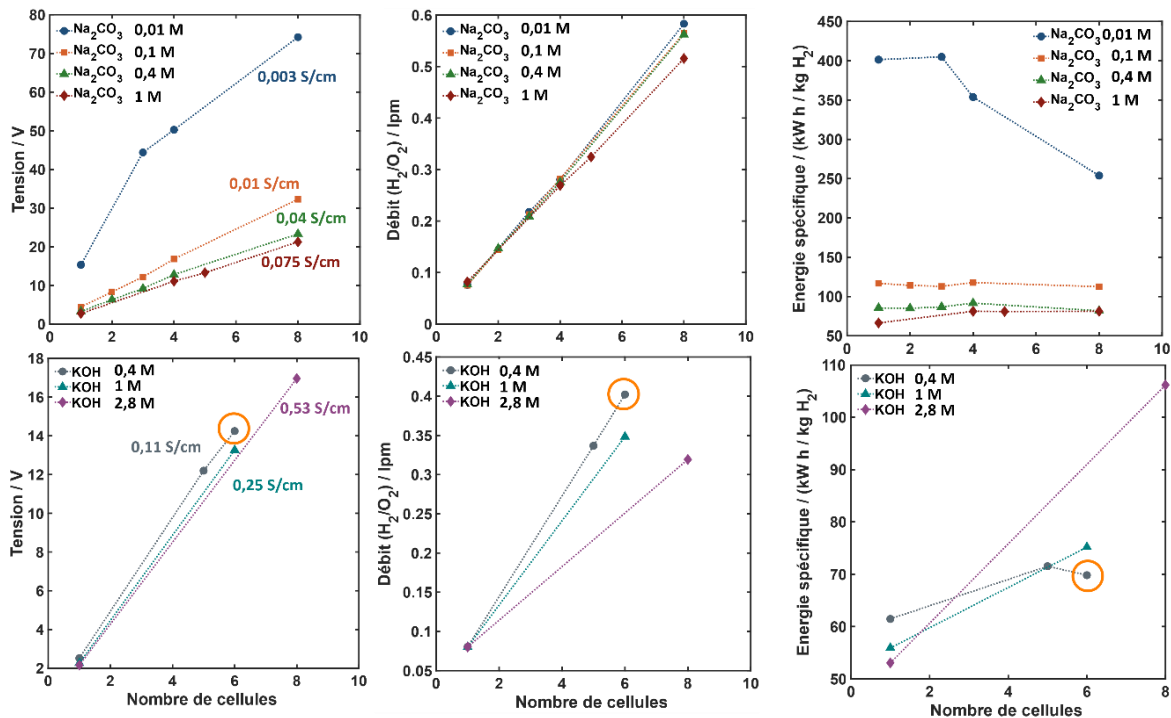


Figure 50 : analyse comparative de l'effet des concentrations variables sur les performances de l'électrolyseur avec les électrolytes KOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

En contrepartie, le KOH, qui est plus conducteur que le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , présente aussi des résultats meilleurs que ce dernier, que cela soit sur le plan de l'énergie électrique fournie ou bien en termes d'efficacité énergétique comme le montre les figures. La tension maximale que nous avons pu obtenir est d'environ 17 V pour un électrolyseur avec 8 cellules et une électrolyse KOH de concentration égale à 2,8 M, qui ne correspond pas au besoin de l'entreprise. Par contre, un électrolyseur qui se compose de 6 cellules et qui tourne avec un électrolyte de concentration égale à 0,4 M, nous donne exactement la tension totale que nous souhaitons, c'est-à-dire 14,2 V. Cette configuration présente aussi un meilleur rendement que le reste avec 0,4 Lpm. En termes d'efficacité énergétique, l'énergie spécifique calculée pour cette combinaison est égale à 70 kWh/kg  $\text{H}_2$ , ce qui est très convenable.

Notre choix s'est porté sur la configuration de six cellules et qui utilise le KOH 0,4 mol/L. Elle offre une tension de 14,2 V, une efficacité énergétique satisfaisante et un débit de gaz adapté aux besoins de l'entreprise.

### Test de longue durée

Après avoir sélectionné la configuration fermée optimale pour le BiB, nous avons réalisé des tests prolongés sur 60 heures (8 h/jour) en appliquant une tension

de 14,2 V. Ces tests ont permis de comparer notre nouveau prototype utilisant un KOH à 0,4 M avec les électrolyseurs traditionnels de Logikko. Les résultats détaillés de ces tests sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Comparaison des performances entre le prototype BiB et l'électrolyseur BHBO commercialisé

	<b>BiB (prototype)</b> A - 5PB - C KOH 0,4 M	<b>BHBO (commercialisé)</b> C - 3PB - A - 3PB - C KOH 0,4 M	<b>Amélioration</b>
<b>Débit de HHO (Lpm)</b>	0,4	0,65	-38,5 %
<b>Puissance (W)</b>	80	440	-82 %
<b>Vitesse de chauffe (°C/min)</b>	0,2	6,7	-97 %
<b>Energie spécifique (kWh/kgH<sub>2</sub>)</b>	70	220	-68,2 %
<b>Courant de fuite (%)</b>	10%	70%	-86 %

La comparaison entre le prototype BiB et l'électrolyseur BHBO commercialisé montre des améliorations importantes avec le BiB, et il est indéniable qu'il surpasse le BHBO à plusieurs égards. Bien que la production de gaz du BiB soit inférieure à celle du BHBO, cela est justifié par la conception de ce dernier qui se compose de deux cathodes et une anode et exploite toutes les interfaces des électrodes pour l'électrolyse. Néanmoins, le BiB se distingue par son efficacité énergétique remarquable. En effet, nous avons pu diminuer considérablement la puissance électrique requise pour l'électrolyse. De plus, l'énergie spécifique a été réduite de 68,2 % par rapport au BHBO, ce qui atteste de l'efficacité supérieure du BiB.

Un autre point notable est la réduction considérable de la vitesse de chauffe du BiB, qui a été diminuée de 97 %. Cette amélioration majeure, ainsi que les autres avancées, sont devenue possible grâce à la réduction significative des courants de fuite. Grâce à cela nous avons aussi pu réduire la corrosion rapide des électrodes, car même après le test de longue durée, les électrodes sont toujours intactes sans aucun signe majeur de corrosion.

### VI.3. Electrolyseur final

La conclusion de cette étude est la conception d'un nouvel électrolyseur (Figure 51-a et c), plus efficace sur le énergétique que le BHBO V1, offrant une production de gaz HHO au moins équivalente. Cependant, nous ne pouvons pas utiliser l'impression 3D comme pour le prototype BiB en raison du coût élevé que cela engendrerait pour l'électrolyseur. Ainsi, une alternative plus économique était nécessaire pour maintenir cette configuration optimale.

L'alternative choisie a été l'utilisation d'intercalaires en plastique à la place de l'impression 3D. Ces intercalaires sont fabriqués par moulage par injection, une technique qui consiste à injecter du plastique fondu dans un moule afin de former une pièce. Cette méthode permet de produire en grande quantité des objets en plastique aux formes complexes.

En ce qui concerne la comparaison entre ce nouvel électrolyseur et le BiB, les paramètres demeurent inchangés. Nous avons gardé le même nombre de PN et conservé une distance de 2 mm entre les plaques. L'électrolyte utilisé est toujours du KOH à une concentration de 0,4 M.

Pour prévenir les possibles courants de fuite, liés à l'utilisation des intercalaires, nous avons opté pour le Loctite SI 5366, un produit à base de silicone. Dans le secteur industriel, le Loctite SI 5366 est couramment employé comme scellant silicone. Il assure une étanchéité robuste et durable contre les fuites de liquide ou de gaz. Grâce à sa résistance aux hautes températures, aux produits chimiques, à l'eau et à d'autres contraintes environnementales, il est fréquemment utilisé dans diverses applications industrielles pour sceller, coller ou protéger des composants (Figure 51-b).

En raison de contraintes budgétaires et de difficultés financières rencontrées par l'entreprise Logikko, les tests avec le nouvel électrolyseur ont dû être temporairement suspendus. Bien que nous ayons finalisé la conception et la fabrication de l'électrolyseur, les tests pratiques et les évaluations de performance n'ont pas encore été réalisés. Nous espérons qu'une fois la situation financière de l'entreprise stabilisée, nous pourrions reprendre les essais et valider les avantages potentiels de cette nouvelle conception.

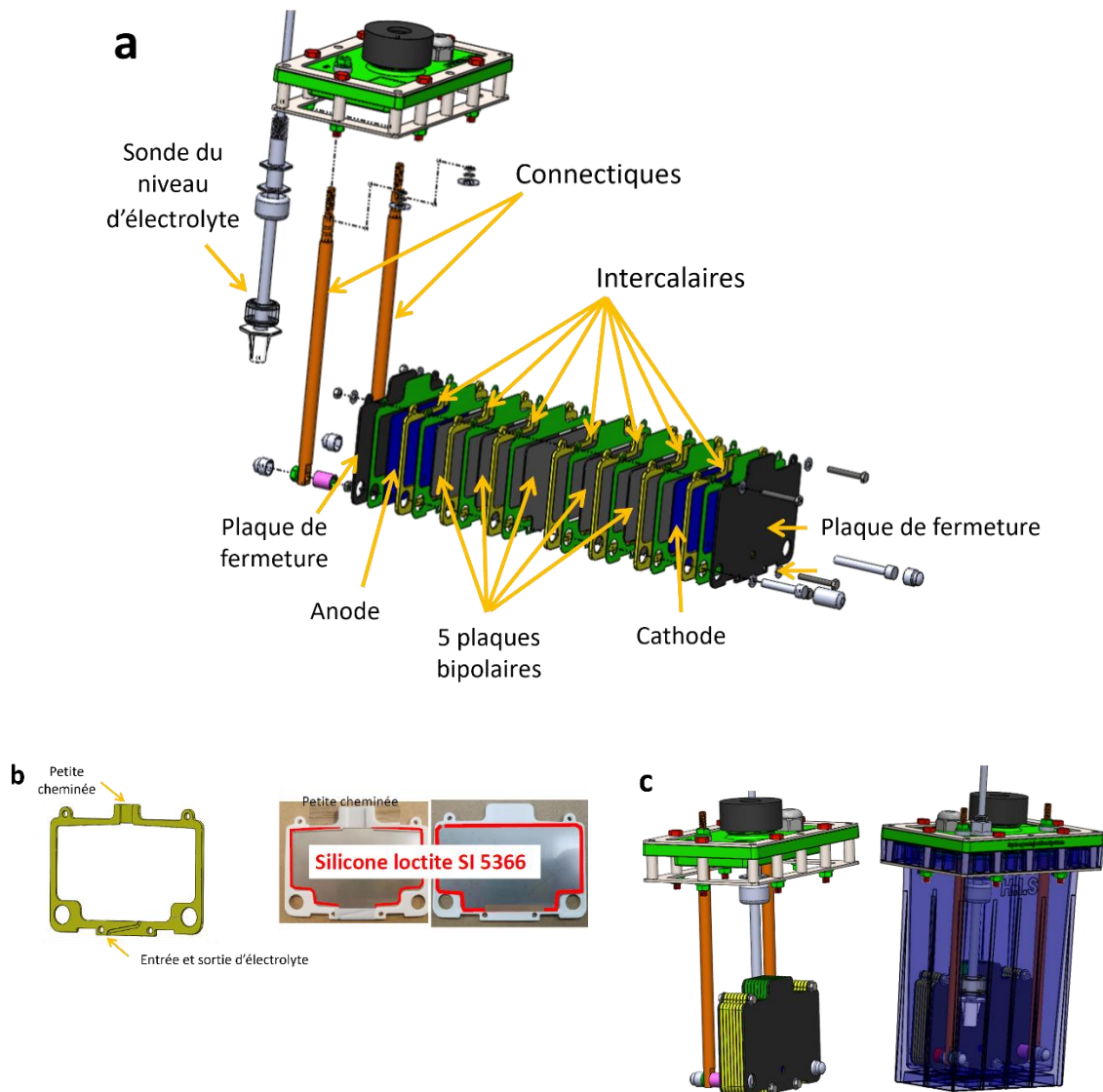


Figure 51 : conception et détails du nouvel électrolyseur ; a) vue éclatée montrant les composants internes ; b) mise en évidence des intercalaires et localisation de l'application du Loctite SI 5366 ; c) vue d'ensemble de l'électrolyseur finalisé.

## VII. Conclusion du chapitre

Au cours de ces trois années de recherche, nous avons franchi plusieurs étapes cruciales dans le développement d'un électrolyseur innovant. Initialement, à la demande de l'entreprise, nous sommes passés d'un design "Dry cell" à un design "Wet cell". Face aux contraintes temporelles imposées par Logikko, nous avons utilisé des courbes de polarisation pour concevoir rapidement un modèle robuste, le BHBO.

Cependant, nous avons ensuite approfondi notre compréhension de l'électrolyseur pour l'optimiser efficacement.

Un aspect central de notre recherche a été d'élucider le rôle des PN dans l'électrolyseur, une question cruciale pour l'entreprise. Nos résultats ont démontré que les PN en acier inoxydable sont d'excellents dissipateurs thermiques, contribuant ainsi à améliorer l'efficacité de l'électrolyseur.

Ensuite, nous avons exploré l'électrochimie bipolaire, ce qui nous a permis de cerner précisément le rôle des PN. Forts de ces connaissances, nous avons élaboré un prototype pour mener les expériences nécessaires à la mise au point de l'électrolyseur «idéal». Nos tests nous ont permis de définir une configuration fermée optimale, en identifiant le nombre de cellules, l'électrolyte et la concentration adéquats. De plus, nous avons réussi à améliorer significativement l'efficacité du BHBO.

Cependant, en raison du coût élevé du prototype, nous avons envisagé une alternative : le moulage par injection plastique, une méthode aussi efficace que l'impression 3D mais nettement moins onéreuse. Malheureusement, en raison de difficultés financières rencontrées par l'entreprise, la production de cet électrolyseur n'a pas encore été lancée.

La collaboration avec le bureau R&D et l'atelier de l'entreprise a été extrêmement enrichissante. Nos échanges ont porté sur les améliorations possibles et les solutions aux défis rencontrés.

Enfin, nous avons commencé à explorer la simulation et la modélisation, des outils prometteurs pour anticiper le comportement des électrolyseurs sans avoir à réaliser de nombreuses expériences coûteuses en temps et en ressources. Nos futurs travaux combineront ces simulations avec des expériences pratiques.

## Références bibliographiques

- (1) Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2010**, *36* (3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- (2) Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; Balcombe, P.; Shao-Horn, Y.; Schäfer, H. Water Electrolysis: From Textbook Knowledge to the Latest Scientific Strategies and Industrial Developments. *Chemical Society Reviews*. **2022**, *51* (11), 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/D0CS01079K>.
- (3) Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*. **2012**, *100* (2), 410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
- (4) Kjartansdóttir, C. K.; Nielsen, L. P.; Møller, P. Development of Durable and Efficient Electrodes for Large-Scale Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (20), 8221–8231. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.101>.
- (5) Saur, G.; Ramsden, T. *Wind Electrolysis: Hydrogen Cost Optimization*; NREL/TP-5600-50408, 1015505; 2011; p NREL/TP-5600-50408, 1015505. <https://doi.org/10.2172/1015505>.
- (6) Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *Journal of the American Chemical Society*. **2018**, *140* (25), 7748–7759. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04546>.
- (7) Schalenbach, M.; Kasian, O.; Mayrhofer, K. J. J. An Alkaline Water Electrolyzer with Nickel Electrodes Enables Efficient High Current Density Operation. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2018**, *43* (27), 11932–11938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.219>.
- (8) Luo, Y.; Zhang, Z.; Chhowalla, M.; Liu, B. Recent Advances in Design of Electrocatalysts for High-Current-Density Water Splitting. *Advanced Materials*. **2022**, *34* (16), 2108133. <https://doi.org/10.1002/adma.202108133>.
- (9) Hong, S. H.; Ahn, S. H.; Choi, J.; Kim, J. Y.; Kim, H. Y.; Kim, H.-J.; Jang, J. H.; Kim, H.; Kim, S.-K. High-Activity Electrodeposited NiW Catalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis. *Applied Surface Science*. **2015**, *349*, 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.040>.
- (10) Hristova, D.; Betova, I.; Tzvetkoff, T. An Electrochemical and Analytical Characterization of Surface Films on AISI 316 as Electrode Material for Pulse Electrolysis of Water. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (20), 8232–8243. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.127>.
- (11) Todd, D.; Schwager, M.; Mérida, W. Thermodynamics of High-Temperature, High-Pressure Water Electrolysis. *Journal of Power Sources* **2014**, *269*, 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.144>.
- (12) Onda, K.; Kyakuno, T.; Hattori, K.; Ito, K. Prediction of Production Power for High-Pressure Hydrogen by High-Pressure Water Electrolysis. *Journal of Power Sources* **2004**, *132* (1–2), 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.046>.
- (13) Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. PEM Electrolysis Simulation and Validation. *ECS Transactions*. **2014**, *58* (19), 1–9. <https://doi.org/10.1149/05819.0001ecst>.
- (14) Maroufmashat, A.; Seyedin, F.; Sattari, S. Multi Objective Optimization of Direct Coupling Photovoltaic-Electrolyzer Systems Using Imperialist Competitive Algorithm. In

Volume 6A: Energy; American Society of Mechanical Engineers: Montreal, Quebec, Canada, **2014**; p V06AT07A063. <https://doi.org/10.1115/IMECE2014-39765>.

(15) Sillen, C.; Barendrecht, E.; Janssen, L.; Vanstralen, S. Gas Bubble Behaviour during Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. **1982**, 7 (7), 577–587. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0360-3199(82)90038-6).

(16) Dreoni, M.; Balduzzi, F.; Ferrara, G.; Bianchini, A. Accuracy Assessment of the Eulerian Two-Phase Model for the CFD Simulation of Gas Bubbles Dynamics in Alkaline Electrolyzers. *Journal of Physics: Conference Series*. **2022**, 2385 (1), 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2385/1/012040>.

(17) Rajora, A.; Haverkort, J. W. An Analytical Multiphase Flow Model for Parallel Plate Electrolyzers. *Chemical Engineering Science* **2022**, 260, 117823. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117823>.

(18) Mandin, P.; Hamburger, J.; Bessou, S.; Picard, G. Modelling and Calculation of the Current Density Distribution Evolution at Vertical Gas-Evolving Electrodes. *Electrochimica Acta* **2005**, 51 (6), 1140–1156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.007>.

(19) Bongenaar-Schlenter, B. B. Ohmic resistance and current distribution at gas-evolving electrodes. Technische Hogeschool Eindhoven. **1984**. <https://doi.org/10.6100/IR108330>.

(20) Shida, N.; Zhou, Y.; Inagi, S. Bipolar Electrochemistry: A Powerful Tool for Electrifying Functional Material Synthesis. *Accounts of Chemical Research*. **2019**, 52 (9), 2598–2608. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00337>.

(21) El Soly, A. K.; El Kady, M. A.; Farrag, A. E. F.; Gad, M. S. Comparative Experimental Investigation of Oxyhydrogen (HHO) Production Rate Using Dry and Wet Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2021**, 46 (24), 12639–12653. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.110>.

(22) Ju, W.; Heinz, M. V. F.; Pusterla, L.; Hofer, M.; Fumey, B.; Castiglioni, R.; Pagani, M.; Battaglia, C.; Vogt, U. F. Lab-Scale Alkaline Water Electrolyzer for Bridging Material Fundamentals with Realistic Operation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2018**, 6 (4), 4829–4837. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04173>.

(23) Gad, M. S.; Abdel Razek, S. M. Impact of HHO Produced from Dry and Wet Cell Electrolyzers on Diesel Engine Performance, Emissions and Combustion Characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46 (43), 22277–22291. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.077>.

(24) Abd El-Razik, S. M.; Gad, M. S.; Emar, A. Numerical Modeling of Dry Cell Alkaline Electrolyzer for HHO Production. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering* **2023**, 09544089231190302. <https://doi.org/10.1177/09544089231190302>.

(25) Ismail, T. M.; Ramzy, K.; Abelwhab, M. N.; Elnaghi, B. E.; Abd El-Salam, M.; Ismail, M. I. Performance of Hybrid Compression Ignition Engine Using Hydroxy (HHO) from Dry Cell. *Energy Conversion and Management* **2018**, 155, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.076>.

(26) Kaplan, H.; Şahin, M.; Bilgiç, G. The Influence of Magnetic Field on Newly Designed Oxyhydrogen and Hydrogen Production by Water Electrolysis. *Energy Technology* **2021**, 9 (12), 2100617. <https://doi.org/10.1002/ente.202100617>.

(27) Olivares-Ramírez, J. M.; Campos-Cornelio, M. L.; Uribe Godínez, J.; Borja-Arco, E.; Castellanos, R. H. Studies on the Hydrogen Evolution Reaction on Different Stainless Steels. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32 (15), 3170–3173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.03.017>.

- (28) Essuman, S. P. K.; Nyamful, A.; Agbodemegbe, V.; Debrah, S. K. Experimental Studies of the Effect of Electrolyte Strength, Voltage and Time on the Production of Brown's (HHO) Gas Using Oxyhydrogen Generator. *Open Journal of Energy Efficiency*. **2019**, *08* (02), 64–80. <https://doi.org/10.4236/ojee.2019.82005>.
- (29) Kandah, M. I. Enhancement of Water Electrolyzer Efficiency. *Journal of Energy Technologies and Policy*. **2014**.
- (30) Anderson, T. J.; Defnet, P. A.; Cheung, R. A.; Zhang, B. Electrocatalyst Screening on a Massive Array of Closed Bipolar Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. **2021**, *168* (10), 106502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2acc>.
- (31) Eßmann, V.; Barwe, S.; Masa, J.; Schuhmann, W. Bipolar Electrochemistry for Concurrently Evaluating the Stability of Anode and Cathode Electrocatalysts and the Overall Cell Performance during Long-Term Water Electrolysis. *Analytical Chemistry*. **2016**, *88* (17), 8835–8840. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02393>.
- (32) Sequeira, C. A. C.; Cardoso, D. S. P.; Gameiro, M. L. F. Bipolar Electrochemistry, a Focal Point of Future Research. *Chemical Engineering Communications* **2016**, *203* (8), 1001–1008. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1147031>.
- (33) Fosdick, S. E.; Berglund, S. P.; Mullins, C. B.; Crooks, R. M. Evaluating Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction Using Bipolar Electrode Arrays: Bi- and Trimetallic Combinations of Co, Fe, Ni, Mo, and W. *ACS Catalysis*. **2014**, *4* (5), 1332–1339. <https://doi.org/10.1021/cs500168t>.
- (34) Munktel, S.; Tydén, M.; Högström, J.; Nyholm, L.; Björefors, F. Bipolar Electrochemistry for High-Throughput Corrosion Screening. *Electrochemistry Communications* **2013**, *34*, 274–277. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.011>.
- (35) Fosdick, S. E.; Berglund, S. P.; Mullins, C. B.; Crooks, R. M. Parallel Screening of Electrocatalyst Candidates Using Bipolar Electrochemistry. *Analytical Chemistry*. **2013**, *85* (4), 2493–2499. <https://doi.org/10.1021/ac303581b>.
- (36) Fosdick, S. E.; Crooks, R. M. Bipolar Electrodes for Rapid Screening of Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, *134* (2), 863–866. <https://doi.org/10.1021/ja210354m>.
- (37) Bouffier, L.; Zigah, D.; Sojic, N.; Kuhn, A. Recent Advances in Bipolar Electrochemistry. In *Electroanalytical Chemistry*; CRC Press, **2017**.
- (38) Fuentes-Rodríguez, L.; Abad, L.; Pujades, E.; Gómez-Romero, P.; Tonti, D.; Casañ-Pastor, N. Dramatic Drop in Cell Resistance through Induced Dipoles and Bipolar Electrochemistry. *Journal of The Electrochemical Society*. **2022**, *169* (1), 016508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac492d>.
- (39) Sopha, H.; Macak, J. M. Bipolar Electrochemistry for the Synthesis of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers. *ECS Meeting Abstracts*. **2022**, *MA2022-01* (47), 1978. <https://doi.org/10.1149/MA2022-01471978mtgabs>.
- (40) Mayorga-Martinez, C. C.; Khezri, B.; Eng, A. Y. S.; Sofer, Z.; Ulbrich, P.; Pumera, M. WS<sub>2</sub> Nanoparticles: Bipolar Electrochemical Synthesis of WS<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Application in Magneto-Immuno-sandwich Assay (Adv. Funct. Mater. 23/2016). *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (23), 4231–4231. <https://doi.org/10.1002/adfm.201670147>.
- (41) Loget, G.; Kuhn, A. Shaping and Exploring the Micro- and Nanoworld Using Bipolar Electrochemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2011**, *400* (6), 1691–1704. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4862-1>.
- (42) Kokubo, Y.; Asoh, H. Detection of the Oxidation Area by Spectrophotometry: Regional and Temporal Changes in Anodic Oxidation on Titanium in Bipolar Electrochemistry. *ACS Omega*. **2023**, *8* (30), 27024–27029. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01957>.

- (43) Bouffier, L.; Zigah, D.; Adam, C.; Sentic, M.; Fattah, Z.; Manojlovic, D.; Kuhn, A.; Sojic, N. Lighting Up Redox Propulsion with Luminol Electrogenerated Chemiluminescence. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (1), 95–98. <https://doi.org/10.1002/celec.201300042>.
- (44) Loget, G.; Kuhn, A. Bipolar Electrochemistry for Cargo-Lifting in Fluid Channels. Lab on a Chip. 2012, *12* (11), 1967–1971. <https://doi.org/10.1039/C2LC21301J>.
- (45) Loget, G.; Kuhn, A. Electric Field-Induced Chemical Locomotion of Conducting Objects. *Nature Communications*. **2011**, *2* (1), 535. <https://doi.org/10.1038/ncomms1550>.
- (46) Jiang, J.-Z.; Guo, M.-H.; Yao, F.-Z.; Li, J.; Sun, J.-J. Propulsion of Copper Microswimmers in Folded Fluid Channels by Bipolar Electrochemistry. *RSC Advances*. **2017**, *7* (11), 6297–6302. <https://doi.org/10.1039/C6RA25162E>.
- (47) Ghamsari, A. K. K.; Braun, T. M.; Alexander, C. L. On the Importance of Geometry in Open Bipolar Electrochemistry Configurations for Corrosion Studies. *ECS Meeting Abstracts*. **2022**, MA2022-02 (13), 781. <https://doi.org/10.1149/MA2022-0213781mtgabs>.
- (48) Cardoso, M.; Alexander, C. L. The Feasibility of Using Bipolar Electrochemistry to Study Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steels in Cementitious Materials. *ECS Meeting Abstracts*. **2022**, MA2022-02 (11), 749. <https://doi.org/10.1149/MA2022-0211749mtgabs>.
- (49) Inoue, K. Y.; Iwama, T.; Fakhruddin, S. M.; Shiku, H.; Matsue, T. Closed Bipolar Electrochemistry for Sensor and Bioimaging Applications. *ECS Meeting Abstracts*. **2020**, MA2020-02 (44), 2811. <https://doi.org/10.1149/MA2020-02442811mtgabs>.
- (50) Rafatmah, E.; Hemmateenejad, B. Colorimetric and Visual Determination of Hydrogen Peroxide and Glucose by Applying Paper-Based Closed Bipolar Electrochemistry. *Microchimica Acta* **2019**, *186* (11), 684. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3793-y>.
- (51) Crouch, G. M.; Oh, C.; Fu, K.; Bohn, P. W. Tunable Optical Metamaterial-Based Sensors Enabled by Closed Bipolar Electrochemistry. *The Analyst*. **2019**, *144* (21), 6240–6246. <https://doi.org/10.1039/c9an01137d>.
- (52) El Soly, A. K.; Gad, M. S.; El Kady, M. A. Experimental Comparison of Oxyhydrogen Production Rate Using Different Designs of Electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, S0360319923028355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.022>.



# **Chapitre 4 - Amélioration des performances des électrolyseurs alcalins par magnétoélectrochimie**

## Table des matières

<b>Chapitre 4 - Amélioration des performances des électrolyseurs alcalins par magnétoélectrochimie .....</b>	<b>151</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>154</b>
<b>II. Fondements du magnétisme .....</b>	<b>155</b>
<b>II.1. Introduction au magnétisme .....</b>	<b>155</b>
<b>II.2. Concepts clés et fondamentaux du magnétisme .....</b>	<b>155</b>
II.2.1. Moment magnétique et spin de l'électron .....	155
II.2.2. Classification des matériaux magnétiques .....	157
<b>II.3. Analyse du comportement magnétique des matériaux .....</b>	<b>158</b>
II.3.1. Matériaux diamagnétiques .....	159
II.3.2. Matériaux Paramagnétiques .....	160
II.3.3. Matériaux ferromagnétiques .....	160
II.3.4. Matériaux antiferromagnétiques .....	161
<b>II.4. Facteurs impactant la réponse des matériaux .....</b>	<b>161</b>
II.4.1. Influence de la composition .....	161
II.4.2. Influence de la température .....	162
II.4.3. Influence du traitement mécanique .....	162
<b>II.5. Applications pratiques des matériaux magnétiques .....</b>	<b>163</b>
<b>III. Synergie magnétisme-électrochimie.....</b>	<b>163</b>
<b>III.1. Effets générés par le couplage du champ magnétique et champ électrique .....</b>	<b>164</b>
III.1.1. Force de Lorentz.....	164
III.1.2. Effet MHD.....	165
III.1.3. Effet polarisation de spin .....	167
<b>III.2. Impact du champ magnétique sur l'électrolyse de l'eau.....</b>	<b>169</b>
III.2.1. Impact sur la cinétique et la double couche .....	169
III.2.2. L'impact sur la formation de bulles de gaz.....	169
<b>III.3. Avancées et Perspectives .....</b>	<b>170</b>
<b>IV. Partie expérimentale 1 : Etude préliminaire pour l'intégration d'une matrice d'aimants dans les électrolyseurs Logikko.....</b>	<b>171</b>
<b>IV.1. Mode opératoire .....</b>	<b>172</b>
<b>IV.2. Résultats et discussion .....</b>	<b>174</b>
IV.2.1. Orientation Nord.....	174
IV.2.2. Orientation Sud.....	176
<b>IV.3. Limitations et défis .....</b>	<b>177</b>
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>178</b>
<b>V. Partie expérimentale 2 : rôle du matériau d'électrode dans l'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse de l'eau .....</b>	<b>179</b>
<b>V.1. Mode opératoire .....</b>	<b>179</b>
<b>V.2. Résultats et discussions .....</b>	<b>180</b>

V.2.1.	Nickel.....	180
V.2.2.	Nickel-chrome .....	182
V.2.3.	Acier inoxydable 316 L .....	183
<b>V.3.</b>	<b>Difficultés rencontrées et solutions possibles.....</b>	<b>184</b>
V.3.1.	Difficultés rencontrées .....	185
V.3.2.	Solutions possibles .....	185
<b>VI.</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>187</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>189</b>

# I. Introduction

La recherche continue d'alternatives énergétiques propres et durables a renforcé l'intérêt porté à l'hydrogène ces dernières décennies. L'hydrogène, qui est un acteur important de la transition énergétique représente une alternative majeure aux combustibles fossiles. Dans cette thèse, notre recherche se concentre principalement sur l'amélioration des électrolyseurs alcalins développés par l'entreprise Logikko. Bien que les électrolyseurs alcalins sont une technologie connue depuis le XVIII<sup>ème</sup> siècle, et malgré les avancées significatives dans ce domaine, ils font face à des défis majeurs, notamment leur consommation énergétique élevée.<sup>1,2</sup> Notre objectif est de mettre en place une stratégie novatrice d'amélioration de ces électrolyseurs alcalins, applicable à ceux de Logikko, permettant de réduire la consommation énergétique tout en augmentant la production d'hydrogène.

La magnétoélectrochimie, un domaine interdisciplinaire à la frontière entre le magnétisme et l'électrochimie, qui explore l'impact du champ magnétique sur les réactions électrochimiques, peut être une voie de développement.<sup>3</sup> En effet, elle offre la possibilité d'améliorer la cinétique des réactions et le transport de masse au sein des électrolyseurs. L'application d'un champ magnétique externe peut induire des changements importants dans la distribution des ions et des molécules au voisinage des électrodes, optimisant ainsi les réactions électrochimiques. De plus, la présence d'un champ magnétique peut influencer directement les propriétés électrochimiques des électrodes, réduisant potentiellement l'énergie requise pour les réactions et améliorant ainsi l'efficacité du processus électrochimique.<sup>4,5</sup>

Dans ce contexte, la magnétoélectrochimie semble être le choix adéquat pour l'innovation technologique que nous souhaitons apporter aux électrolyseurs Logikko. Ce chapitre présente notre démarche pour examiner le couplage entre les champs magnétiques externes et le champ électrique intrinsèque à l'électrolyseur, dont le but final est d'optimiser la production d'hydrogène des électrolyseurs alcalins. Parmi les phénomènes engendrés par ce couplage figurent l'effet magnétohydrodynamique (MHD) et la polarisation de spin, qui peuvent jouer un rôle primordial dans nos efforts d'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse de l'eau.<sup>6,7</sup>

Cet axe de recherche est important pour Logikko car il explore un domaine en plein développement. Il est aussi essentiel de noter que les résultats présentés ici sont basés sur des études préliminaires. En approfondissant celles-ci, nous visons non seulement à élargir notre compréhension du sujet, mais aussi à offrir de nouvelles opportunités pour l'entreprise, potentiellement en procédant à des dépôts de brevet.

## **II. Fondements du magnétisme**

### **II.1. Introduction au magnétisme**

Dans notre étude, le magnétisme, une force fondamentale de l'électromagnétisme, joue un rôle primordial. Sa compréhension est indispensable pour saisir l'impact du couplage des champs magnétiques et électriques dans le cadre de la magnétoélectrochimie. En effet, le magnétisme a un rôle clé dans l'ensemble des phénomènes physiques qui régissent l'Univers. Dans sa définition la plus large, le magnétisme est une propriété physique par laquelle un objet ou matériau produit un champ qui attire ou repousse certains matériaux, comme le fer, le nickel et d'autres alliages. Le magnétisme joue un rôle dans de nombreux processus naturels et technologiques, allant de la boussole pour la navigation, au stockage de données et à la médecine.<sup>8,9</sup>

Il est nécessaire de faire une distinction entre le magnétisme et l'électromagnétisme, même s'ils sont reliés. Le magnétisme se focalise sur l'analyse des interactions et des effets qu'un champ magnétique peut produire. En contrepartie, l'électromagnétisme est plus global, comprenant à la fois les phénomènes magnétiques et électriques et leur interdépendance. Les équations de Maxwell décrivent cette relation complexe et profonde, expliquant la synergie existante entre l'électricité et le magnétisme dans l'Univers, décrivant comment les champs électriques peuvent engendrer un champ magnétique et vice versa.<sup>9,10</sup>

### **II.2. Concepts clés et fondamentaux du magnétisme**

#### **II.2.1. Moment magnétique et spin de l'électron**

Le magnétisme, pilier fondamental de la physique moderne, repose sur un ensemble de principes et théories qui décrivent les propriétés magnétiques des matériaux et leur interaction avec les champs magnétiques. Ces bases théoriques sont

cruciales pour appréhender l'impact du magnétisme sur la matière à différentes échelles, de l'atomique au macroscopique.

Au cœur du magnétisme se trouve le moment magnétique ( $\vec{\mu}_m$ ), une grandeur vectorielle représentant l'intensité et la direction magnétique (Figure 52). Cette quantité est intrinsèquement liée aux mouvements orbitaux des électrons autour du noyau atomique, symbolisé par le moment cinétique orbital  $\vec{L}$ , ainsi qu'au spin électronique ( $S$ ), un moment angulaire propre à l'électron, qui représente une manifestation fondamentale de la mécanique quantique. Les électrons, en tant que particules élémentaires dotées d'un spin, possèdent également un moment magnétique intrinsèque, le moment magnétique de spin ( $\mu_s$ ), qui est directement proportionnel au spin électronique.<sup>11</sup>

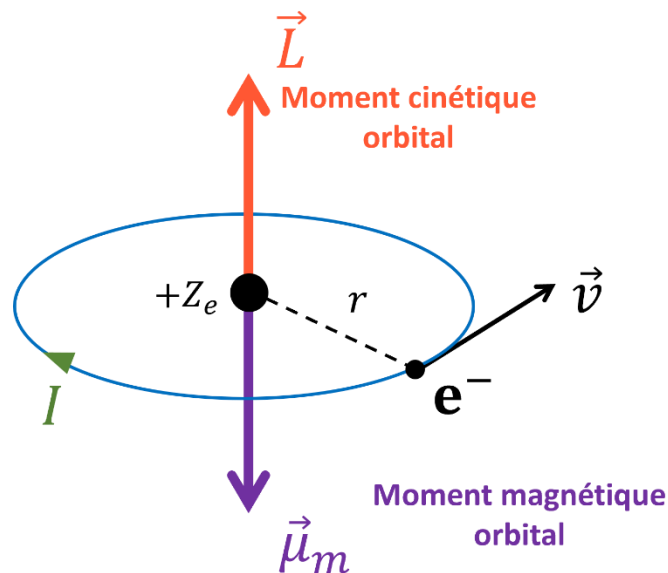


Figure 52 : illustration du moment cinétique orbital  $\vec{L}$  d'un électron autour du noyau ( $+Z_e$ ) et le moment magnétique orbital correspondant  $\vec{\mu}_m$ . Le moment cinétique est lié à la vitesse ( $\vec{v}$ ) de l'électron, tandis que le moment magnétique est l'effet du mouvement orbital de l'électron chargé et est opposé au moment cinétique en raison de la charge négative de l'électron.<sup>15</sup>

Contrairement au moment magnétique orbital, qui découle du mouvement de l'électron autour du noyau, le spin est une caractéristique quantique intrinsèque qui ne peut être expliquée par la physique classique. En termes simples, le spin électronique représente la rotation d'une particule sur elle-même, avec deux états possibles : un spin "haut" et un spin "bas" (Figure 53). Les propriétés magnétiques uniques d'un matériau dépendent de l'orientation de ces spins électroniques les uns par rapport aux autres.

Le comportement magnétique d'un matériau est fortement influencé par l'alignement du moment magnétique total des atomes, qui intègre à la fois les contributions des orbites et du spin de tous les électrons, particulièrement quand ces matériaux sont soumis à un champ magnétique externe ( $\vec{B}$ ). La propriété magnétique d'un matériau est déterminée par la façon dont ces vecteurs des moments magnétiques s'alignent ou s'opposent au champ magnétique appliqué. Ce phénomène peut conduire à différents états magnétiques. Lorsque les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ  $\vec{B}$ , nous observons un comportement paramagnétique ou ferromagnétique, tandis que dans le cas contraire, où il y a une tendance à l'anti-alignement ou à l'alignement compensé des moments magnétiques, on peut observer un comportement diamagnétique ou antiferromagnétique.<sup>12-14</sup>

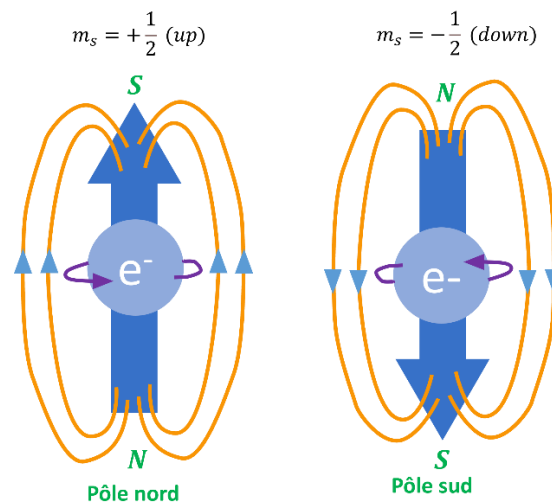


Figure 53 : représentation schématique de l'orientation du spin électronique et du champ magnétique généré par un électron. À gauche, l'électron avec un spin vers le haut ( $m_s = +1/2$ ). À droite, l'électron avec un spin vers le bas ( $m_s = -1/2$ ). Le nombre quantique de spin de l'électron est noté  $m_s$ , il prend seulement les deux valeurs  $+1/2$  (up) et  $-1/2$  (down).<sup>16</sup>

## II.2.2. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leurs réponses à un champ magnétique externe, une propriété déterminée par la configuration des spins électroniques et les interactions atomiques internes. Cette classification comprend les matériaux diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferro-magnétiques et ferrimagnétiques, chacun de ces matériaux présentant un comportement distinct face à un champ magnétique externe. Cette différence est principalement due aux configurations spécifiques des spins électroniques, ainsi qu'aux interactions atomiques

à l'intérieur de la matière.<sup>17</sup> La classification périodique des éléments présentée dans la Figure 54 permet de mieux appréhender les propriétés magnétiques propres à chaque élément chimique.

L'interaction d'échange est le processus clé qui détermine l'arrangement des spins électroniques au sein des matériaux et, par conséquent, leur comportement magnétique. Ce phénomène, qui est un résultat direct du principe d'exclusion de Pauli, est crucial pour l'organisation des moments magnétiques dans les matériaux. Dans le ferromagnétisme, l'interaction d'échange aligne les spins des électrons de façon parallèle, résultant en une forte aimantation même en l'absence d'un champ magnétique externe. À l'opposé, l'antiferromagnétisme est caractérisé par des spins alignés de manière antiparallèle, ce qui annule globalement l'aimantation du matériau.<sup>18,19</sup>

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		
Zn	Diamagnétique						Fe	Ferromagnétique									
O	Paramagnétique						Cr	Antiferromagnétique									

Figure 54 : tableau périodique des éléments avec classification magnétique.<sup>20</sup>

### II.3. Analyse du comportement magnétique des matériaux

L'étude des propriétés magnétiques des matériaux, notamment leur interaction avec les champs magnétiques, dépend grandement de la compréhension de leur structure atomique et des interactions électroniques. La structure cristalline d'un matériau est cruciale, car elle décrit l'arrangement des atomes dans ce matériau.<sup>21,22</sup> Pour cette raison, elle a une grande influence sur l'alignement des moments

magnétiques des électrons et leurs interactions les uns avec les autres. Des structures cristallines spécifiques peuvent favoriser des interactions d'échange particulières, ce qui rend l'étude de la cristallographie fondamentale pour comprendre et expliquer les propriétés magnétiques d'un matériau. Ces informations conduisent à une vaste gamme d'applications technologiques et industrielles, tirant parti des propriétés uniques de chaque matériau.<sup>23-25</sup>

### II.3.1. Matériaux diamagnétiques

Le diamagnétisme est une caractéristique des matériaux qui, en eux-mêmes, ne sont pas magnétiques, comme l'or, l'argent et le cuivre. Ces matériaux n'ont pas de moment magnétique permanent parce que leurs électrons sont appariés de façon à annuler tout magnétisme intrinsèque (Figure 55-a). Néanmoins, lorsqu'un champ magnétique externe  $\vec{B}$  est appliqué, il perturbe légèrement les orbitales électroniques. Cette perturbation génère un moment magnétique induit qui est toujours orienté en opposition au champ magnétique externe. Ce comportement peut être considéré comme une résistance au champ magnétique appliqué et est observé dans tous les matériaux, indépendamment de leur état (gaz, liquide ou solide). La force de cette aimantation induite est très faible et elle ne dépend pas nécessairement de la force du champ magnétique appliqué.<sup>25,26</sup>

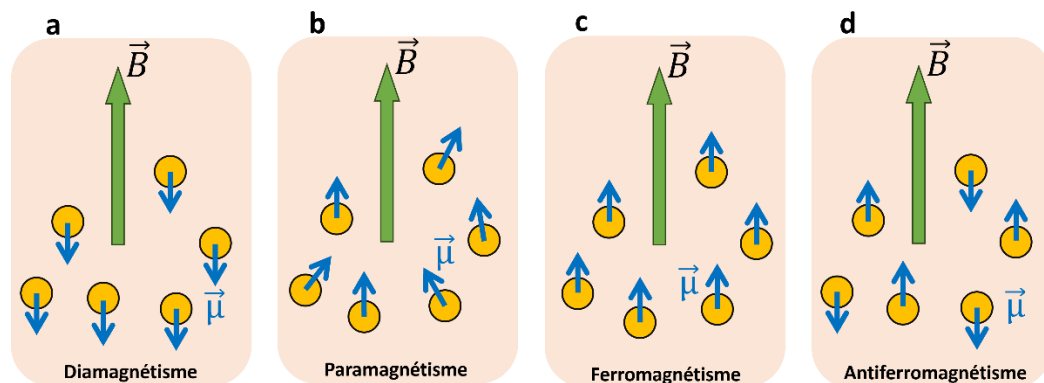


Figure 55 : schéma représentant les différents comportements magnétiques d'atome ou ion (cercle orange). a) comportement diamagnétique où les moments magnétiques ( $\vec{\mu}$ ) s'opposent au champ magnétique externe ; b) comportement paramagnétique : les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ magnétique externe ; c) comportement ferromagnétique : les moments magnétiques s'alignent parallèlement les uns aux autres dans la direction du champ magnétique externe, créant une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique externe ; d) comportement antiferromagnétique : les moments magnétiques s'alignent en une configuration antiparallèle qui se compense globalement, résultant en aucun moment magnétique net à l'échelle macroscopique

### **II.3.2. Matériaux paramagnétiques**

Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par la présence d'atomes ou de molécules avec un moment magnétique permanent. Contrairement aux matériaux diamagnétiques, où les moments magnétiques s'annulent mutuellement, les moments magnétiques dans les matériaux paramagnétiques peuvent s'aligner avec un champ magnétique externe (Figure 55-b). En l'absence de ce champ, l'agitation thermique cause une orientation aléatoire de ces moments magnétiques, ce qui peut annuler leur effet à l'échelle macroscopique. Cependant, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques tendent à s'aligner avec lui, ce qui conduit à une aimantation nette dans la direction du champ. Ce comportement est la base du paramagnétisme. Des exemples de matériaux paramagnétiques incluent l'aluminium et le platine, qui sont faiblement influencés par les champs magnétiques externes.<sup>25,27</sup>

### **II.3.3. Matériaux ferromagnétiques**

Les matériaux ferromagnétiques, tels que le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), et certains lanthanides, peuvent s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique externe (Figure 55-c). Plus intéressant, ils peuvent conserver une partie de cette aimantation même après que le champ soit retiré. Ceci est dû à l'alignement des spins électroniques au sein des matériaux dans des domaines magnétiques.<sup>28</sup>

La capacité des matériaux ferromagnétiques à préserver une aimantation résiduelle est primordiale pour la fabrication d'aimants permanents. Ces aimants trouvent leurs applications dans divers dispositifs électroniques, moteurs électriques, générateurs et dans les technologies de stockage d'information.

La notion de domaines magnétiques est importante pour les matériaux ferromagnétiques (Figure 56). En effet, au sein d'un matériau ferromagnétique, les spins électroniques ne s'alignent pas de manière uniforme dans tout le matériau mais dans des zones délimitées nommées domaines magnétiques. Chaque domaine a sa propre aimantation uniforme avec des spins électroniques alignés parallèlement les uns aux autres. L'orientation de l'aimantation peut varier d'un domaine à l'autre et ne suit pas obligatoirement le champ magnétique appliqué, ce qui peut réduire l'aimantation globale du matériau en absence de champ magnétique externe.<sup>17,23</sup>

En présence d'un champ magnétique externe, les domaines dont l'aimantation est alignée avec le champ croissent aux dépens de ceux orientés différemment, ce qui

explique l'augmentation de l'aimantation globale du matériau. Quand le champ magnétique est retiré, une possible réorientation peut se produire, mais l'alignement préférentiel des spins dans certains domaines peut persister, ce qui donne au matériau une aimantation résiduelle ou rémanente. Ce comportement des matériaux ferromagnétiques est la base des aimants permanents.<sup>29-32</sup>

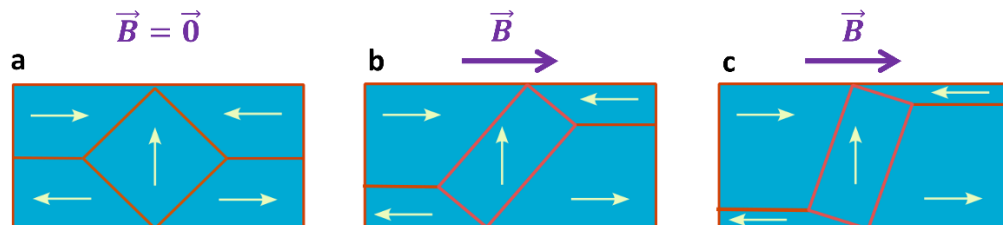


Figure 56 : évolution des domaines magnétiques en réponse à un champ magnétique extérieur ; a) les domaines magnétiques sont orientés de manière aléatoire, sans direction privilégiée, résultant en une absence de moment magnétique net ; b) les domaines s'orientent progressivement dans le sens du champ appliqué, ce qui engendre l'apparition d'un aimantation ; c) les frontières des domaines se déplacent, favorisant l'expansion des domaines alignés avec le champ. Ce processus se poursuit jusqu'à atteindre une saturation où tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ extérieur.<sup>17</sup>

### II.3.4. Matériaux antiferromagnétiques

Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes s'alignent en opposition directe les uns aux autres (Figure 55-d). Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, où les moments magnétiques s'alignent dans la même direction, les moments magnétiques des matériaux antiferromagnétiques sont contrebalancés, ce qui conduit à une annulation mutuelle. Ceci implique une absence de magnétisme observable à l'échelle macroscopique.<sup>33,34</sup>

Ces comportements magnétiques complexes sont exploités dans diverses applications technologiques, telles que les mémoires d'ordinateur et les capteurs magnétiques. L'oxyde de manganèse (MnO) et le dichlorure de fer (FeCl<sub>2</sub>), sont des exemples classiques de ces matériaux.

## II.4. Facteurs impactant la réponse des matériaux

### II.4.1. Influence de la composition

La réponse magnétique des matériaux est influencée par une multitude de facteurs, ce qui la rend complexe à étudier, d'où la nécessité de solides connaissances en physique du solide. Les alliages, par exemple, peuvent présenter des propriétés

magnétiques différentes des éléments chimiques qui les constituent. En d'autres termes, si un alliage est composé principalement de matériaux ferromagnétiques, il ne sera pas nécessairement ferromagnétique.<sup>35</sup>

Comme nous l'avons mentionné, la réponse magnétique d'un matériau est principalement définie par la configuration électronique des atomes qui le composent, en particulier, l'orientation des spins des électrons. Dans les matériaux formés de plus d'un matériau comme les alliages, l'interaction entre les différents types d'atome peut perturber les alignements des spins, ce qui peut impacter les propriétés magnétiques de l'alliage. Connaître la composition précise de l'alliage peut aider à comprendre sa réponse magnétique en présence d'un champ magnétique externe. En effet, l'organisation des atomes dans la structure cristalline du matériau affecte ses propriétés magnétiques. Des changements dans la structure cristalline peuvent mener à un changement important dans le comportement des spins, ce qui conduit nécessairement à des comportements magnétiques variés. Par exemple, l'acier inox 316 L a une structure austénitique, qui est stable et paramagnétique. Mais, si cet acier subit un traitement thermique et mécanique, sa structure peut devenir magnétique (ferrite, martensite ou perlite).

#### **II.4.2. Influence de la température**

La température est un paramètre important dans la réponse magnétique des matériaux. À des températures élevées, l'agitation thermique peut perturber l'alignement des spins, ce qui réduit ou même élimine l'aimantation d'un matériau.<sup>36</sup> La synthèse de matériaux par recuit par exemple, modifie la structure cristalline et par conséquent leurs propriétés magnétiques sont aussi modifiées. Dans notre étude, réalisée essentiellement à température ambiante, l'effet de la température n'est pas significatif et peut donc être négligé.<sup>37</sup>

#### **II.4.3. Influence du traitement mécanique**

Le traitement mécanique peut aussi être source de modification de la structure cristalline, notamment, par déformation plastique. Le martelage par exemple, peut causer des déformations importantes entraînant la création de dislocation et de défauts dans le réseau cristallin. Ces défauts peuvent impacter directement l'arrangement des atomes et par conséquent, modifier les propriétés magnétiques du matériau.<sup>38</sup>

## II.5. Applications pratiques des matériaux magnétiques

Les domaines d'application des matériaux magnétiques sont divers et variés, exploitant leurs propriétés uniques pour améliorer les technologies et les produits. Parmi ces exemples, le stockage de l'information, y compris les disques durs et les bandes magnétiques, où les matériaux ferromagnétiques sont au cœur de ces domaines.<sup>39,40</sup> Les matériaux ferromagnétiques, en particulier les ferrites, sont largement utilisés dans les composants électroniques tels que les transformateurs, les inducteurs et les antennes à haute fréquence.<sup>41,42</sup> En médecine, les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont d'une importance cruciale dans l'imagerie médicale, principalement l'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour créer des images détaillées du corps humain.<sup>43-45</sup> Un autre domaine d'application est l'énergie et la propulsion, notamment les matériaux ferromagnétiques qui sont essentiels dans la conception des moteurs électriques, de générateurs et des transformateurs.<sup>46,47</sup> Les propriétés des matériaux magnétiques peuvent être exploitées dans les capteurs magnétiques de position et de vitesse.<sup>48-50</sup>

## III. Synergie magnétisme-électrochimie

Le couplage entre le magnétisme et l'électrochimie représente un domaine de recherche avant-gardiste qui ouvre des perspectives tant dans le secteur académique que dans l'industrie. La synergie entre ces deux disciplines exploite les effets du champ magnétique à la fois sur les matériaux d'électrode et les réactions électrochimiques, promettant de nouvelles améliorations technologiques. Notamment, l'application de champs magnétiques lors de l'électrolyse de l'eau peut potentiellement améliorer l'efficacité des réactions HER et OER, à condition que les matériaux d'électrodes soient adéquats, permettant une production d'hydrogène plus efficace et économique.<sup>51</sup>

En plus de l'électrolyse de l'eau, l'électrodéposition est un autre procédé électrochimique qui a grandement bénéficié de l'interaction entre le magnétisme et l'électrochimie.<sup>52-54</sup> Par conséquent, il est crucial de comprendre les effets engendrés par l'intégration d'un champ magnétique dans ces processus. Cette compréhension peut nous aider à intégrer le champ magnétique dans les futurs électrolyseurs Logikko.

## III.1. Effets générés par le couplage du champ magnétique et champ électrique

### III.1.1. Force de Lorentz

La force de Lorentz est l'un des phénomènes clés résultant de l'interaction entre le champ électrique au sein d'une cellule électrochimique et un champ magnétique externe appliqué. Cette force agit sur les ions en mouvement dans l'électrolyte, orientant sa direction perpendiculairement non seulement au champ magnétique mais aussi au vecteur de vitesse de ces particules chargées (Figure 57).<sup>44</sup> La direction de cette force peut être déterminée précisément en utilisant la règle de la main droite.<sup>56</sup>

Mathématiquement, la force de Lorentz est définie par l'équation (26), où  $\vec{F}$  est la force de Lorentz,  $q$  la charge de la particule,  $\vec{E}$  le champ électrique,  $v$  la vitesse de la particule, et  $\vec{B}$  le champ magnétique. La grandeur  $\vec{v} \times \vec{B}$  représente le produit vectoriel entre la vitesse de la particule et le champ magnétique et indique que la force résultante est perpendiculaire à la direction du mouvement de la particule ainsi que à la direction du champ magnétique.<sup>7,57</sup>

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (26)$$

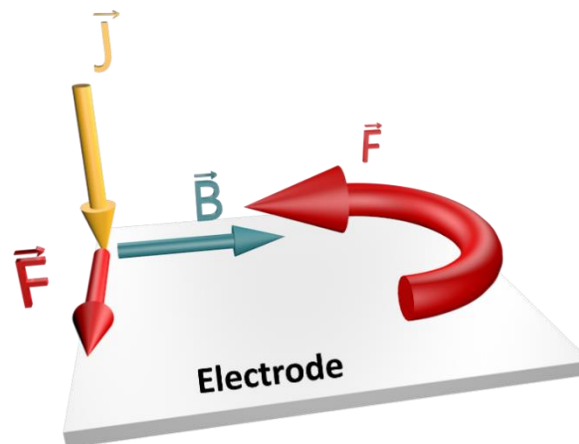


Figure 57 : schéma 3D représentant l'action de la force de Lorentz sur des ions se déplaçant dans un électrolyte sous l'effet d'un champ électrique. La force est perpendiculaire à la fois à la direction du champ magnétique  $\vec{B}$  et à celle de la densité de courant  $\vec{J}$ , qui est proportionnelle à la vitesse moyenne des ions  $\vec{v}$ . Cette force influence la distribution et le mouvement des ions près de l'électrode, affectant potentiellement la réaction électrochimique.<sup>58</sup>

Dans le contexte des électrolyseurs, plus précisément des électrolyseurs alcalins, la force de Lorentz ne se limite pas uniquement à la modification des trajectoires des ions, mais facilite l'émergence d'autres effets et phénomènes tels que la magnétohydrodynamique (MHD), enrichissant l'efficacité des processus électrochimiques en améliorant la convection dans l'électrolyte.

### **III.1.2. Effet MHD**

La MHD explore la dynamique des fluides conducteurs, tels que les électrolytes, le plasma et les liquides métalliques, sous l'influence d'un champ magnétique.<sup>59</sup> Intégrant les principes de l'électromagnétisme et de la mécanique des fluides, la MHD est régie par un ensemble complexe d'équations, notamment les équations de Maxwell pour le magnétisme, les équations de Navier-Stokes pour le mouvement des fluides et l'équation de continuité de la masse, qui exprime la conservation de la masse dans un système fluide. En électrochimie, l'effet MHD engendre une agitation au sein de l'électrolyte, ce qui optimise le mélange des ions et diminue le gradient de concentration près des électrodes comme illustré dans les Figure 58-a et b. Ce processus est capable d'accélérer les réactions électrochimiques en facilitant le transport ionique vers les surfaces d'électrodes et en améliorant l'élimination des gaz produits, ce qui peut augmenter l'efficacité de l'électrolyse.<sup>60</sup>

L'effet MHD manifeste sa pertinence à travers deux échelles : macroscopique et microscopique. Sur le plan macroscopique, l'effet MHD impacte directement le transport de masse au voisinage de la surface des électrodes, en modifiant le comportement du fluide et la distribution des ions à l'interface électrode/électrolyte (Figure 58c et d). Par contraste, à l'échelle microscopique, l'effet MHD trouve sa pertinence au sein des porosités des électrodes poreuses, et les électrodes contenant des cavités qu'une agitation mécanique normale ne peut pas impacter. Il régule le mouvement des particules dans des espaces confinés (Figure 59-a et b).<sup>61</sup>

Les échelles macroscopiques et microscopiques offrent un cadre enrichissant à l'application de l'MHD en électrochimie, ce qui peut améliorer l'efficacité des processus en jouant sur le transport ionique et de la cinétique réactionnelle aux électrodes.

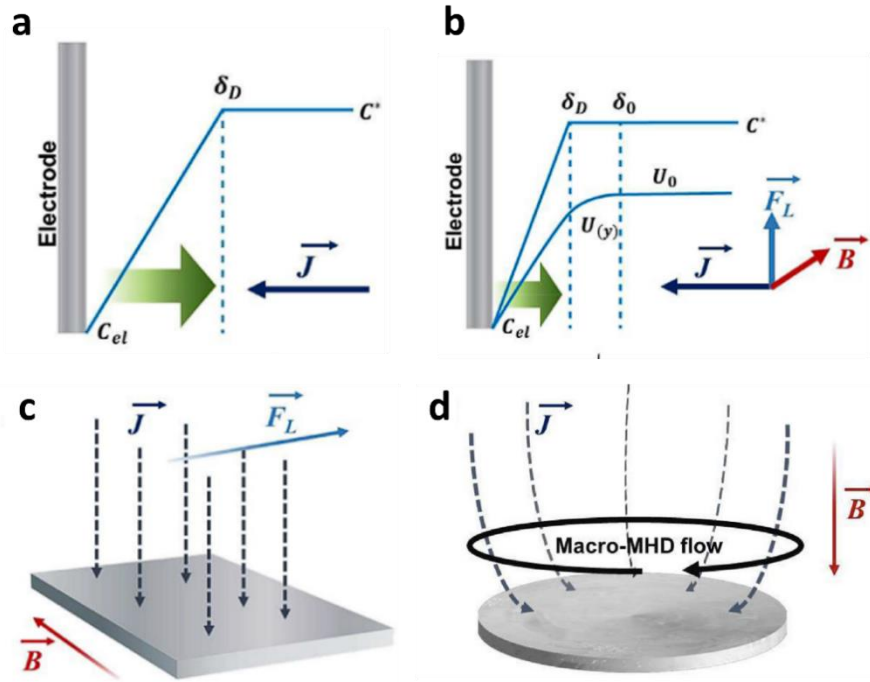


Figure 58 : schéma illustrant le mécanisme de transport de masse des espèces électroactives : a) sans champ magnétique appliqué ; b) avec un champ magnétique appliqué.

$\vec{J}$  représente le flux de diffusion des espèces électroactives,  $C_{el}$  est la concentration à la surface de l'électrode,  $\delta_D$  et  $\delta_0$  représente respectivement l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst et l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.  $U_0$  représente la vitesse du fluide au bord externe de la couche limite hydrodynamique ; c) représentation du flux MHD sous l'influence d'un champ magnétique homogène avec  $B \perp J$  ; d) dans le cas où  $B // J$ .<sup>61</sup>

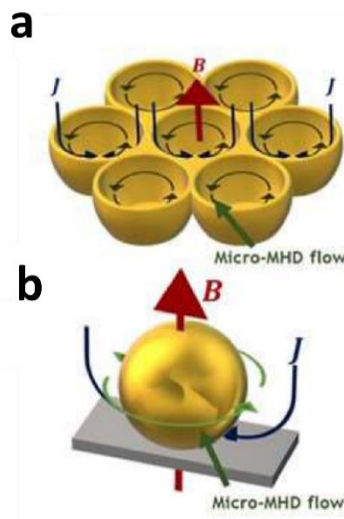


Figure 59: illustration du vortex micro-MHD sous l'influence d'un champ magnétique homogène orthogonal ; a) micro-MHD à l'intérieur des pores d'une électrode macroporeuse ; b) micro-MHD autour d'une nanoparticule métallique.<sup>61</sup>

Il est important de ne pas confondre la force de Lorentz avec l'effet MHD. La force de Lorentz agit sur des particules chargées individuelles, provoquant une force perpendiculaire à leur mouvement et au champ magnétique. L'effet MHD, en revanche, concerne l'influence collective d'un champ magnétique sur un fluide conducteur, intégrant l'électromagnétisme et la dynamique des fluides pour contrôler le mouvement du fluide. Le Tableau 8 résume ces différences entre les deux.

Tableau 8 : Différence entre l'MHD et la force de Lorentz

	<b>Force de Lorentz</b>	<b>MHD</b>
Champ d'application	S'applique à des particules chargés et individuelles	Traite les fluides conducteurs dans leur ensemble, considérant l'effet collectifs des particules chargées
Complexité	Concept relativement simple et direct, représentant une force unique agissant sur une particule	Plus complexe et nécessite la compréhension de plusieurs domaines de la physique
Applications	Fondamental pour comprendre le mouvement des particules chargées	Application en astrophysique, fusion nucléaire et géophysique

### III.1.3. Effet polarisation de spin

La polarisation de spin est un concept de la mécanique quantique qui décrit l'orientation préférentielle des spins sous l'influence d'un champ magnétique externe, ce qui peut donner à certains matériaux des caractéristiques magnétiques proches de celle des aimants permanents. Ce phénomène peut aussi influencer le comportement des électrons durant les réactions électrochimiques, même s'il est largement atténué par l'énergie thermique. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le spin des électrons peut prendre deux états fondamentaux, «up» et «down», qui en présence d'un champ magnétique facilite la séparation énergétique des deux spins par effet Zeeman.<sup>62</sup>

Les travaux pionniers de Naaman et al. sur la polarisation de spin ont suscité beaucoup d'intérêt. Ils ont montré que des films ordonnés de molécules organiques chirales sur la surface d'une électrode peuvent agir comme des filtres de spins d'électrons. En d'autres termes, ils ont prouvé que l'orientation du spin d'un électron change quand il passe par une molécule chirale. Ces molécules favorisent un sens de

rotation des électrons, c'est l'effet « Chiral-Induced Spin Selectivity » (CISS) illustré sur la Figure 60. Cela a ouvert de nouvelles perspectives innovantes pour l'exploration de la polarisation de spin pour divers aspects de l'électrochimie, notamment l'électrolyse de l'eau.

L'influence de la polarisation de spin sur l'électrolyse de l'eau réside dans sa capacité à modifier la distribution énergétique des électrons impliqués dans les réactions électrochimiques. En alignant les spins des électrons, il est possible de contrôler leur interaction avec les molécules réactives, ce qui peut conduire à une réduction des surtensions et éventuellement à une augmentation de l'efficacité de la production d'hydrogène. Ce phénomène permet d'envisager des méthodes d'électrolyse plus sélectives et efficaces, en exploitant les propriétés quantiques des électrons pour optimiser les réactions redox à l'interface électrode/électrolyte.<sup>63,64</sup>

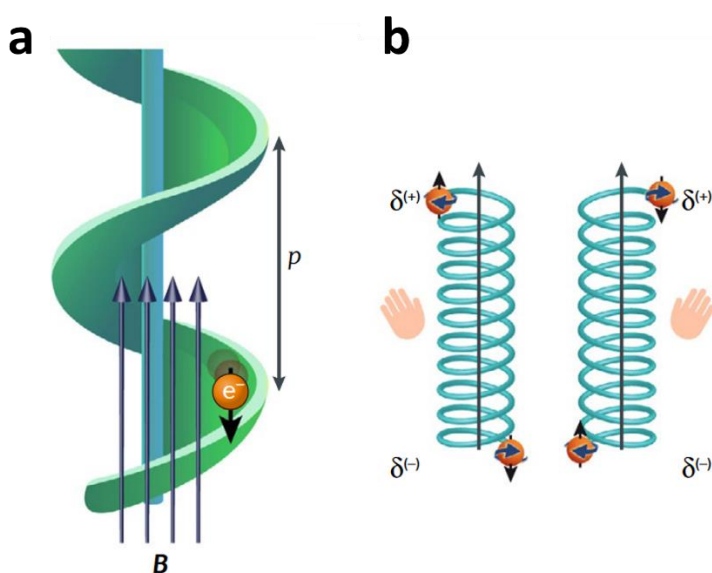


Figure 60 : sélectivité de spin induite par la chiralité : a ) schéma de la trajectoire électronique à travers un champ chiral, similaire à une force de Lorentz due à un champ magnétique aligné avec l'axe moléculaire, induisant un couplage spin-orbital ; b) polarisation de spin dans des molécules chirales sous champ électrique, générant une polarisation spin transitoire aux extrémités de la molécule, dépendante de sa chiralité.<sup>65</sup>

## **III.2. Impact du champ magnétique sur l'électrolyse de l'eau**

### **III.2.1. Impact sur la cinétique et la double couche**

Nous avons discuté les fondements de la synergie entre magnétisme et électrochimie, mettant en exergue son impact important sur l'électrolyse de l'eau. Par conséquent, l'utilisation d'un champ magnétique en interaction avec les processus d'électrochimie peut être une solution non négligeable pour résoudre d'importants défis rencontrés dans le domaine de l'électrolyse d'eau.<sup>6,66-68</sup>

### **III.2.2. L'impact sur la formation de bulles de gaz**

Dans leur travail intéressant, Yan-Hom Li et Yen-Ju Chen ont examiné l'effet du champ magnétique sur la dynamique des bulles générées aux électrodes lors de l'électrolyse de l'eau, mettant en lumière les comportements distincts des bulles d'oxygène et d'hydrogène, attribués à leurs propriétés paramagnétiques et diamagnétiques respectives.<sup>69</sup> Ils ont identifié deux configurations optimales pour améliorer l'efficacité de l'électrolyse : la première avec des électrodes horizontales et un champ magnétique perpendiculaire, facilitant le détachement des bulles et réduisant leur accumulation, et la seconde avec des électrodes verticales sous un champ magnétique parallèle, optimisant le détachement des bulles et minimisant les obstacles au transfert de charge. Ces configurations offrent des solutions adaptées soit aux systèmes spacieux, soit aux systèmes compacts, en fonction des objectifs spécifiques et des contraintes de l'électrolyseur.

Chen et al. ont étudié les effets des bords de l'aimant et de l'électrode sur l'impact de l'électrolyse de l'eau en utilisant différentes configurations du champ magnétique. Ce travail offre des indications précieuses sur l'optimisation de l'efficacité de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau grâce à ces effets et au contrôle de l'espacement des électrodes et de la tension imposée, contribuant ainsi au développement de méthodes de production d'hydrogène durables et rentables.<sup>70</sup>

De plus, l'étude menée par Baczyzmalski et al. a révélé que l'effet MHD peut influencer positivement la croissance et le détachement des bulles d'hydrogène, suggérant que l'intensification du champ magnétique pourrait réduire la taille des bulles et améliorer les performances de l'électrolyse de l'eau.<sup>71</sup>

L'évacuation plus rapide des bulles de la surface des électrodes peut en effet améliorer l'efficacité des réactions électrochimiques et réduire les pertes causées par l'accumulation de gaz qui réduit l'aire d'interface électrochimiquement active. Cette synergie entre l'électrochimie et le magnétisme ouvre donc des perspectives pour le développement de techniques électrochimiques avancées, démontrant l'efficacité de l'intégration des effets des champs magnétiques dans l'amélioration des électrolyseurs.

### **III.3. Avancées et Perspectives**

Des recherches antérieures ont exploré l'impact du champ magnétique sur l'amélioration de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, montrant les avancées dans ce domaine. Lin et al. ont étudié l'influence de divers paramètres opérationnels, tels que les matériaux des électrodes, les concentrations d'électrolyte, les distances entre les électrodes, les tensions appliquées, et les champs magnétiques sur la densité de courant d'électrolyse. Leurs résultats ont révélé qu'un champ magnétique de 4,5 Tesla optimise les performances des électrodes en nickel (ferromagnétique), entraînant une augmentation de la densité de courant de 14,6 %, tandis que les électrodes en platine (paramagnétique) voient leur densité de courant augmenter de 10 %. En revanche, les électrodes en graphite (diamagnétique) n'affichent pas d'amélioration significative.<sup>72</sup>

Dans une démarche similaire, Kaya et al. ont exploré des moyens d'améliorer la production d'hydrogène en utilisant un champ magnétique conjointement avec des matériaux d'électrodes économiques. Ils ont testé l'acier inoxydable 304 (à haute teneur en carbone), l'acier 316L (à faible teneur en carbone), et le graphite dans le but de réduire davantage les coûts des électrolyseurs. Leur étude a démontré que l'orientation de la force de Lorentz, induite par le champ magnétique, joue un rôle crucial. Une force de Lorentz orientée vers le haut signifie que la force agit dans la direction opposée à celle de la gravité. Ce qui permet d'augmenter la production d'hydrogène de 17 % pour des solutions de KOH à 5 % et 15 % en masse. À l'inverse, une force de Lorentz dirigée vers le bas, agissant dans la direction de la gravité, réduit la production d'hydrogène pour des concentrations de KOH de 5 %, 10 % et 15 %, avec des diminutions respectives de 14 %, 8 % et 7 %. Ces observations ont été réalisées sous un champ magnétique de 0,5 T.<sup>7</sup>

Chen et al. ont quant à eux examiné les effets des bords en présence d'un champ magnétique orienté perpendiculairement par rapport aux électrodes, en se concentrant sur les effets induits par les aimants et les électrodes. Ils ont constaté qu'avec un seul aimant et un écart d'électrode de 30 mm, la densité de courant augmentait en moyenne de 4,9 %. Cependant, pour un écart d'électrode de 50 mm, aucune amélioration notable n'a été observée, soulignant l'importance de la configuration spatiale pour l'efficacité de l'électrolyse. L'intensité du champ magnétique dans cette configuration était de 0,3 T.<sup>70</sup>

Ces études, parmi d'autres, constituent une base intéressante pour nos recherches et offrent aussi des pistes prometteuses pour l'amélioration de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, mettant en valeur l'importance du choix des matériaux d'électrodes et l'optimisation de certains paramètres opérationnels.

## **IV. Partie expérimentale 1 : Etude préliminaire pour l'intégration d'une matrice d'aimants dans les électrolyseurs Logikko**

Suite aux avancées présentées dans les travaux précédents sur l'impact positif du champ magnétique sur les processus d'électrolyse, nous nous sommes intéressés à l'intégration du champ magnétique dans les électrolyseurs Logikko. Notre objectif consiste à exploiter les effets synergiques entre le champ magnétique externe et le champ électrique dans l'électrolyseur : l'effet MHD, principalement, et dans une moindre mesure la polarisation de spin, en raison de la complexité pour l'observer.

Durant cette étude, nous nous sommes principalement focalisés sur la réaction OER, reconnue comme le facteur limitant pour développer des électrolyseurs efficaces et rentables, en raison de sa cinétique lente qui impacte également la réaction HER. En améliorant l'OER, nous anticipons un impact positif sur l'ensemble du processus d'électrolyse et notamment la HER.

Pour des raisons pratiques et industrielles, nous avons opté pour une matrice d'aimants collés les uns aux autres que nous pouvons manipuler facilement, offrant une solution plus adaptable pour une intégration sous le capot d'une voiture, contrairement à l'utilisation d'un aimant unique de grande taille.

## IV.1. Mode opératoire

Pour nos expérimentations, nous avons utilisé une cellule électrochimique à deux électrodes. Afin de minimiser l'impact du champ magnétique sur la cathode, les deux électrodes étaient espacées de 15 cm. Les électrodes, en acier inoxydable 316 L (GoodFellow®), ont été isolées avec un élastomère siliconé (CAF4) pour limiter les effets des bords. L'électrolyte choisi était le KOH à 1 M. Les aimants cylindriques en néodyme (Supermagnet®) avaient un diamètre de 2 cm et une hauteur de 3 cm, avec une intensité de champ magnétique de 450 mT, comme illustré dans la Figure 61-a et Figure 61-b.

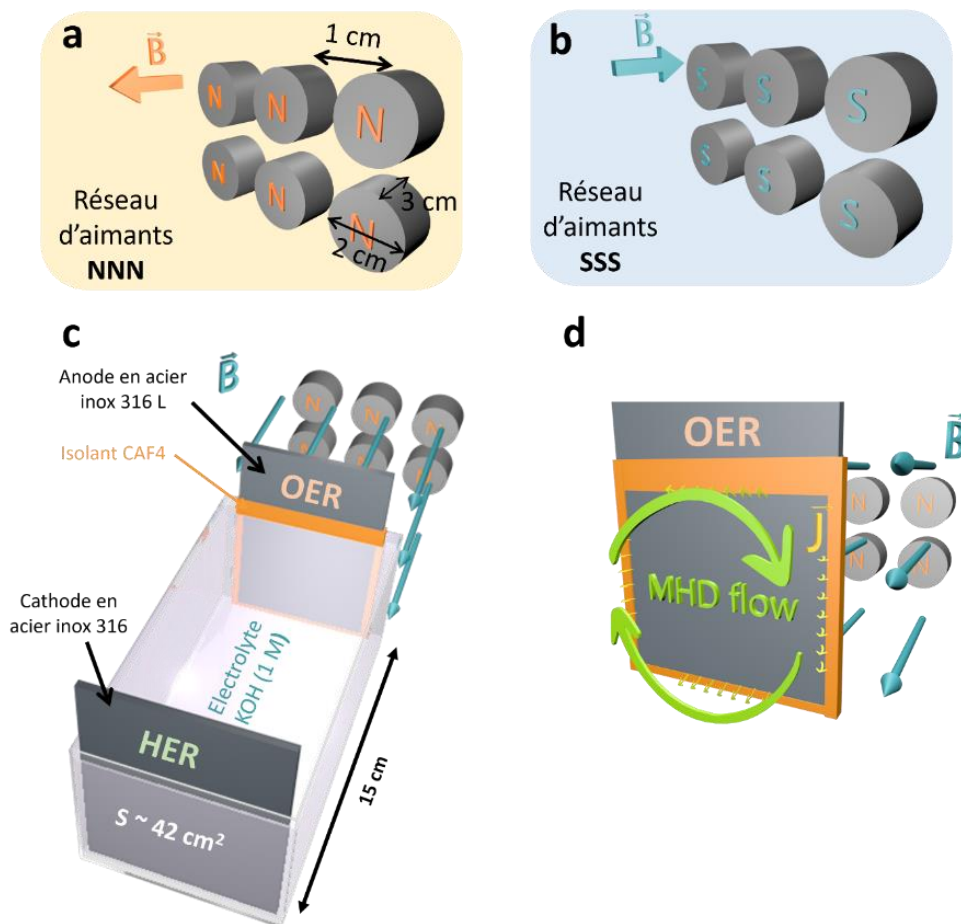


Figure 61 : visualisation 3D du dispositif expérimental, (a) vue en perspective d'une matrice d'aimants cylindriques en néodyme, chaque aimant affiche une intensité magnétique de 450 mT. Tous les aimants dans cette matrice sont orientés Nord ; b) configuration alternative de matrice d'aimants orientés Sud, pour l'analyse comparative de l'impact de l'orientation du champ magnétique sur la réaction de OER ; c) schéma de la cellule électrochimique à deux électrodes utilisés pour les expériences. La distance entre l'anode en acier inox 316 L et la matrice d'aimants est de 0,5 cm. L'acier inoxydable a été isolé avec du CAF 4 et a été activé par chronoampérométrie ; d) Illustration conceptuelle de la formation de flux MHD à la surface de l'anode et les variations locales de ces flux, engendrées par l'inhomogénéité du champ magnétique appliqué. Cette représentation souligne comment les fluctuations dans l'intensité et la direction du champ magnétique contribuent à moduler le mouvement des ions et des fluides électrolytiques, affectant ainsi la dynamique de la réaction d'OER.

Les expériences ont été menées avec un potentiostat Ivium Vertex.S, appliquant des potentiels de 1,8 V, 2 V et 2,2 V, sachant que dans les derniers électrolyseurs développés par Logikko, la tension de cellule est entre 1,8 V et 2,2 V. Avant d'exposer l'anode au champ magnétique, nous avons procédé à plusieurs mesures de chronoampérométrie pour activer et stabiliser l'acier inoxydable 316 L. La Figure 61-c schématise la cellule électrochimique à deux électrodes utilisée pour les expériences, où la distance entre l'anode en acier inox 316 L et la matrice d'aimants est de 0,5 cm. La Figure 63 représente le montage expérimental réel. Dans nos expériences, nous considérons la quatrième courbe de chronoampérométrie stabilisée, que nous comparons à la première après l'application du champ magnétique. Cette étape est primordiale pour minimiser le risque de résultats biaisés et s'assurer que toute amélioration observée peut être attribuée à la synergie entre champ magnétique et les différents composants de l'électrolyseur (électrodes, électrolyte et champ électrique).

La matrice d'aimants en néodyme a été intégrée dans une solide armature en bois conçue pour nos travaux. Des cavités y ont été percées pour introduire les aimants cylindriques afin de les immobiliser tout en résistant aux forces d'attraction et de répulsion entre eux (Figure 63). Pour quantifier le champ magnétique généré par cette matrice, nous avons utilisé un gaussmètre qui nous permet d'avoir une cartographie de la distribution du champ magnétique en millitesla (mT) comme illustré dans la Figure 62. La Figure 61-d offre une illustration conceptuelle de la formation d'un flux MHD à la surface de l'anode suite à l'application du champ magnétique, soulignant l'effet attendu de cette intégration sur l'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse.

Afin de quantifier l'augmentation du courant induit par l'application du champ magnétique externe durant nos expériences, nous utilisons la notion de magnétocourant.<sup>73</sup> C'est la variation du courant électrique en réponse à l'application du champ magnétique externe, ce qui nous donne une idée directe sur l'efficacité des effets générés par la présence d'un champ magnétique. Le magnétocourant est défini par l'équation (27)

$$\text{magnétocourant \%} = \frac{J(B_{avec}) - J(B_{sans})}{J(B_{sans})} \times 100 \quad (27)$$

où  $J(B_{avec})$  est la densité de courant en présence d'un champ magnétique externe et  $J(B_{sans})$  celle en absence de champ.

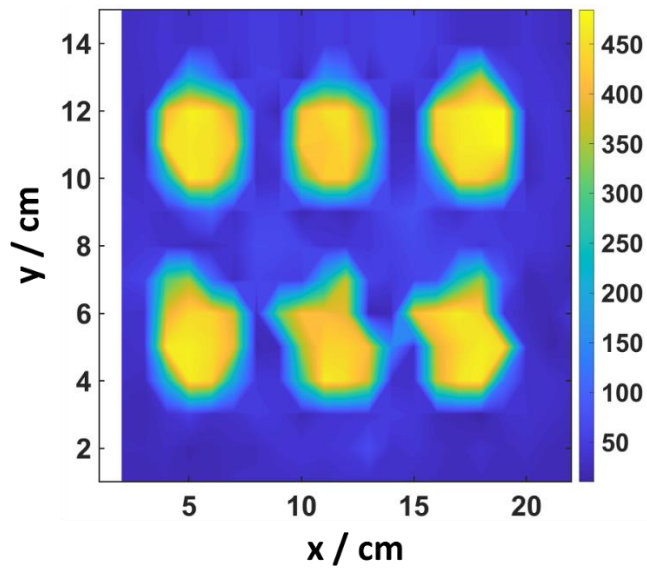


Figure 62 : cartographie de l'intensité du champ magnétique d'une matrice ordonnée d'aimants orientés nord en mT. Les zones jaunes indiquent les zones les plus élevées, tandis que les zones bleues représentent les intensités les plus faibles.

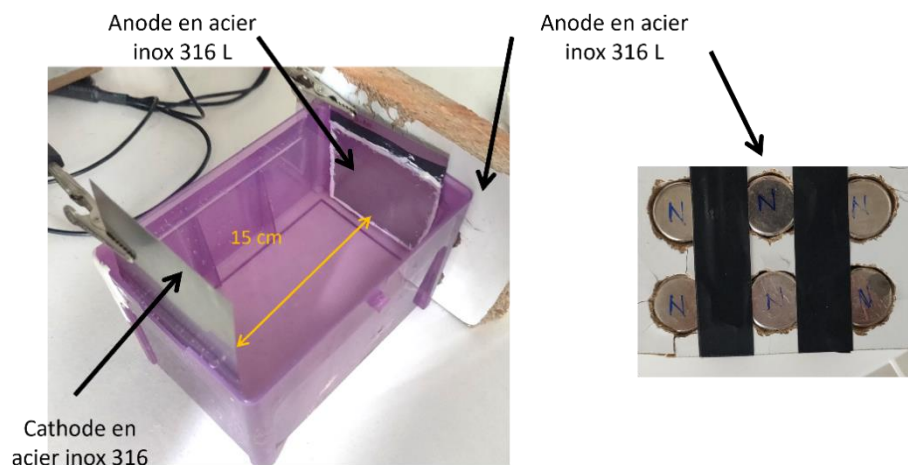


Figure 63 : représentation du montage réel utilisé pour notre étude

## IV.2. Résultats et discussion

### IV.2.1. Orientation Nord

L'ajout d'un champ magnétique issu d'une matrice d'aimants orientés Nord a montré une augmentation favorable du magnétocourant, surtout pour le potentiel de 1,8 V, où nous avons observé une amélioration de 8 % (Figure 64-a). Cette augmentation suggère que le champ magnétique externe a un impact positif sur l'anode et la réaction

d'OER, ce qui se reflète positivement sur la production de H<sub>2</sub> à la cathode. Il existe plusieurs facteurs qui contribuent à cela, notamment l'amélioration du transfert de charge, car le champ magnétique via la force de Lorentz et l'effet MHD, améliore le transport de masse, facilitant la migration des ions à l'anode. Cette dynamique réduit la résistance ionique et accélère les réactions d'oxydation, d'où l'augmentation de la densité de courant.

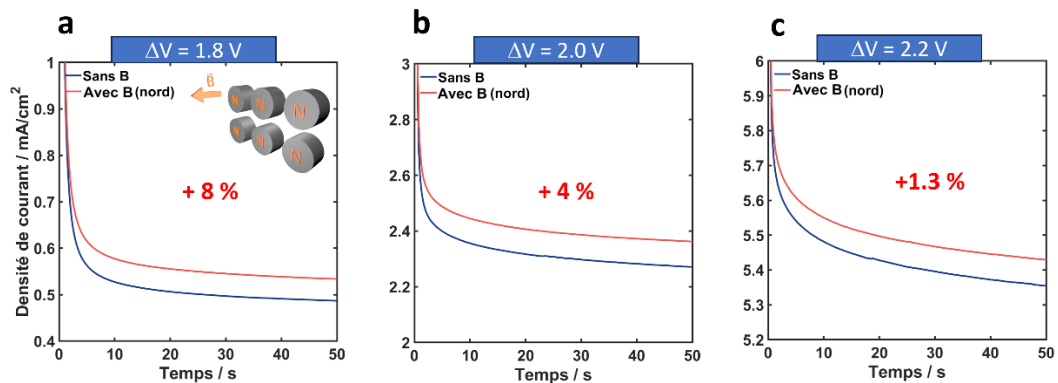


Figure 64 : effet du champ magnétique d'une matrice d'aimants d'une orientation Nord sur l'OER d'une électrode en acier inox 316 L ; a) pour  $\Delta V = 1,8 V$  l'augmentation est de 8 % de la densité de courant ; b) pour  $\Delta V = 2 V$  nous avons un gain de 4 % ; c) pour  $\Delta V = 2,2 V$  l'augmentation est de 1,3 %

Cependant, il est intéressant de noter que cet effet positif du champ magnétique sur le magnétocourant diminue au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente. L'amélioration à 2 V est de 4 % (Figure 64-b), tandis qu'à 2,2 V, elle est réduite à seulement 1,3 % (Figure 64-c). Ce comportement suggère que l'efficacité du champ magnétique dans l'amélioration de la réaction d'électrolyse d'eau est plus prononcée à des potentiels plus bas. Nous pouvons nous demander si la force de Lorentz, étant donnée par l'équation (26), implique que si le potentiel appliqué augmente, la force électromotrice qui agit sur les ions grandit aussi, ce qui entraînerait une augmentation de la vitesse des ions dans l'électrolyte. Par conséquent, la force de Lorentz devrait également augmenter. Néanmoins, plusieurs éléments peuvent expliquer pourquoi la force de Lorentz et l'effet MHD n'entraînent pas une amélioration proportionnelle de l'efficacité de l'électrolyse à des potentiels plus élevés :

- La saturation des sites actifs : à des potentiels élevés, la production d'O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> croît. Cela peut saturer les sites actifs sur les électrodes, représentant une résistance supplémentaire à l'interface électrolyte/électrode, où la barrière de

bulles empêche un mouvement efficace des porteurs de charge, affectant négativement la force de Lorentz et l'effet MHD.

- La dominance des forces électrochimiques : à des potentiels élevés les forces électromotrices deviennent plus dominantes, et bien que théoriquement la force de Lorentz augmente avec le potentiel, l'efficacité de cette augmentation est restreinte en raison des phénomènes de saturation, mentionnés précédemment, affectant directement la force de Lorentz et l'effet MHD.
- Complexité des effets dans l'électrolyseur : il est reconnu que l'électrolyse de l'eau est un processus complexe qui se déroule en multiples étapes réactionnelles. L'interaction entre la force de Lorentz, l'effet MHD et ces processus n'est pas linéaire, car elle peut être influencée par de nombreux facteurs, notamment la température, la concentration de l'électrolyte, ainsi que la nature des électrodes.

Donc, notre conclusion est que même si l'augmentation du potentiel devrait théoriquement être favorable à la force de Lorentz et l'effet MHD, elle est limitée par des facteurs tels que la saturation des sites actifs et la dominance des forces électrochimiques. Ces interactions complexes entre champs magnétiques et les processus électrochimiques nécessitent un approfondissement de notre part.

#### **IV.2.2.Orientation Sud**

Par la suite, nous avons testé la matrice d'aimants orientés Sud, qui a révélé des résultats encore plus prometteurs par rapport à celle orientée Nord. Nous avons constaté une augmentation significative du magnétocourant, atteignant 21,6 % à 1,8 V (Figure 65-a). Cette nette amélioration pourrait résulter d'une interaction optimisée entre le champ magnétique Sud et les processus électrochimiques. Il apparaît que l'effet du champ magnétique dépend non seulement de son intensité, mais également de son orientation. La polarisation de spin des électrons semble jouer un rôle clé dans cette augmentation du magnétocourant. En orientant les spins électroniques, le champ magnétique modifie leur réactivité lors des réactions électrochimiques. Une polarisation de spin adéquate diminue l'énergie requise pour les réactions d'oxydation à l'anode, améliorant ainsi l'efficacité de l'OER et l'électrolyse. Ces observations suggèrent que les effets de la MHD et de la polarisation de spin contribuent significativement à l'amélioration notée.

Nous constatons que pour les potentiels de 2 V et 2,2 V, la valeur du magnétocourant diminue significativement, atteignant respectivement 10 % et 7 % (Figure 65-b et c). Ce phénomène est similaire aux résultats obtenus avec l'orientation nord, indiquant qu'à des potentiels plus élevés, les forces électrochimiques prédominent et le champ magnétique voit son efficacité réduite.

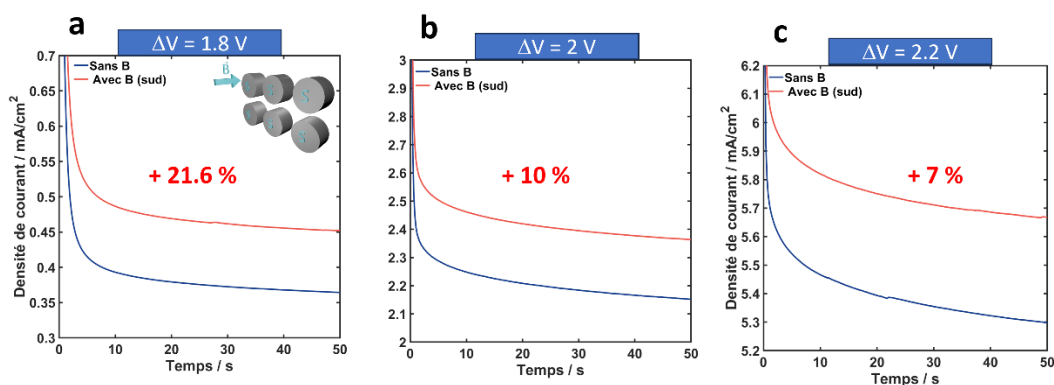


Figure 65 : effet du champ magnétique d'une matrice d'aimants d'une orientation sud sur l'OER d'une électrode en acier inox 316 L ; a) pour  $\Delta V=1,8$  V l'augmentation est de 21,6 % de la densité de courant ; b) à  $\Delta V=2$  V nous avons un gain de 10 % ; c) pour  $\Delta V=2,2$  V l'augmentation est de 7 %

### IV.3. Limitations et défis

Bien que l'intégration du champ magnétique dans le processus d'électrolyse présente des avantages intéressants en termes d'efficacité et de performance, elle est également confrontée à plusieurs limitations et défis qui doivent être pris en compte.

**Limitations techniques et coûts :** un obstacle majeur à l'adoption de la magnétoélectrochimie en électrolyse est la complexité technique ainsi que les coûts associés. En effet, fabriquer des électrolyseurs avec des aimants puissants qui peuvent être facilement utilisés, et contrôler leurs champs magnétiques peut générer des coûts d'investissement élevés. Dans cette étude, nous nous sommes limités à des aimants que nous pouvons utiliser aisément pour construire des matrices, mais pour nos recherches futures, il est primordial de travailler avec des aimants plus puissants.

**Intégration dans les systèmes existants :** il existe également des difficultés d'intégration de la technologie magnétoélectrochimie dans les électrolyseurs existants. Les systèmes électrolytiques actuels sont conçus et optimisés pour fonctionner sans champ magnétique. Une réévaluation de la conception de l'électrolyseur, y compris la disposition des électrodes, la sélection des matériaux et la gestion de l'espace pour

loger les aimants est nécessaire. La conception d'un nouvel électrolyseur adapté aux aimants requiert des études plus poussées.

**Optimisation de l'orientation et de l'intensité du champ magnétique** : un défi technique important est d'optimiser la direction et la force du champ magnétique pour maximiser les performances de l'électrolyse. L'alignement précis des aimants par rapport aux électrodes et à l'électrolyte est crucial pour l'efficacité de l'effet magnétique. Une mauvaise orientation ou intensité diminuera non seulement l'efficacité de l'électrolyse, mais entraînera également des effets indésirables tels qu'une perturbation de la distribution des ions ou une augmentation de la résistance. De plus, les effets des champs magnétiques peuvent varier en fonction du type d'électrolyte utilisé, de la composition des électrodes et des conditions de fonctionnement, ce qui rend encore plus difficile l'optimisation, car il faut faire beaucoup plus d'expériences que celles présentées dans ce travail.

**Défis spécifiques à la recherche** : enfin, une compréhension approfondie de la façon dont les processus électrochimiques interagissent avec le champ magnétique demeure un domaine de recherche actif. Bien que des progrès aient été réalisés, de nombreuses questions demeurent sur la manière dont différents mécanismes (comme la polarisation de spin et l'effet MHD) contribuent à l'amélioration de l'électrolyse. La recherche future doit s'appuyer sur des modèles théoriques plus précis et des techniques expérimentales plus sophistiquées pour étudier ces interactions.

## IV.4. Conclusion

En conclusion, nos travaux ont démontré que l'intégration d'un champ magnétique dans les électrolyseurs Logikko peut significativement améliorer la production d'hydrogène, en particulier lorsque les aimants sont orientés vers le Sud. Cette orientation favorise une synergie entre les effets MHD et la polarisation de spin, optimisant ainsi la réaction d'oxydation à l'électrode (OER) et, par extension, l'efficacité globale de l'électrolyse. Nos résultats soulignent l'importance cruciale de l'intensité et de l'orientation du champ magnétique dans la conception des électrolyseurs, offrant des pistes innovantes pour maximiser leur performance.

Nous avons testé des matrices d'aimants avec deux orientations différentes et avons obtenu des résultats intéressants que nous devons optimiser avant de pouvoir

effectuer les tests réels sur un électrolyseur alcalin pour une possible intégration dans l'électrolyseur Logikko. Nous nous sommes ensuite intéressés à comprendre et comparer trois matériaux d'électrodes avec des teneurs en nickel différentes. Notre objectif est de comprendre comment des matériaux aux propriétés magnétiques différentes vont réagir vis-à-vis d'un champ magnétique externe, mais aussi de trouver un matériau intéressant pour remplacer l'acier 316 L dans nos prochaines études.

## **V. Partie expérimentale 2 : rôle du matériau d'électrode dans l'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse de l'eau**

Les résultats expérimentaux obtenus précédemment montrent l'influence de l'orientation du champ magnétique sur l'efficacité du processus de l'électrolyse d'eau, et plus spécialement la réaction de l'OER. Le matériau d'électrode, l'acier inoxydable 316 L, a un rôle important à jouer dans la synergie avec le champ magnétique. Pour comprendre l'interaction entre le champ magnétique et le processus d'électrolyse de l'OER, nous avons étudié différents matériaux d'électrode, en commençant par le nickel, le nickel-chrome (NiCr) et l'acier inoxydable 316 L.

### **V.1. Mode opératoire**

Dans le cadre de notre étude concernant l'impact du champ magnétique sur l'efficacité de l'électrolyse de l'eau, nous avons adopté une approche expérimentale en utilisant un système à trois électrodes (Figure 66), qui permet une mesure plus directe du courant anodique, où se déroule la réaction d'intérêt. Nous avons utilisé un électrolyte de KOH à 1 M pour augmenter la conductivité de la solution et permettre une étude plus approfondie des réactions électrochimiques en présence de champs magnétiques. Pour cette expérimentation, nous avons sélectionné trois matériaux d'électrodes distincts afin de comparer leur performance dans le processus d'électrolyse en présence d'un champ magnétique. Les matériaux testés comprennent le nickel pur (99,5 %), qui est ferromagnétique, un alliage de nickel-chrome (Ni80Cr20), considéré

comme paramagnétique, et l'acier inox 316 L (10 % de nickel), lui aussi paramagnétique.

Les dimensions des électrodes de travail ont été délimitées à 0,8 cm de largeur et 1,9 cm de hauteur. Pour la contre-électrode, nous avons utilisé une grille de platine. Une électrode de référence Ag/AgCl a été employée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Dans la cellule d'électrolyse nous avons placé l'électrode de travail et la contre-électrode à une distance de 7 cm, pour minimiser l'effet du champ magnétique sur la contre-électrode. Nous avons utilisé du parafilm pour isoler et délimiter la surface active de l'électrode de travail. Nous avons opté pour un aimant cylindrique unique, testant les orientations Nord et Sud, pour évaluer leur effet sur l'électrolyse.

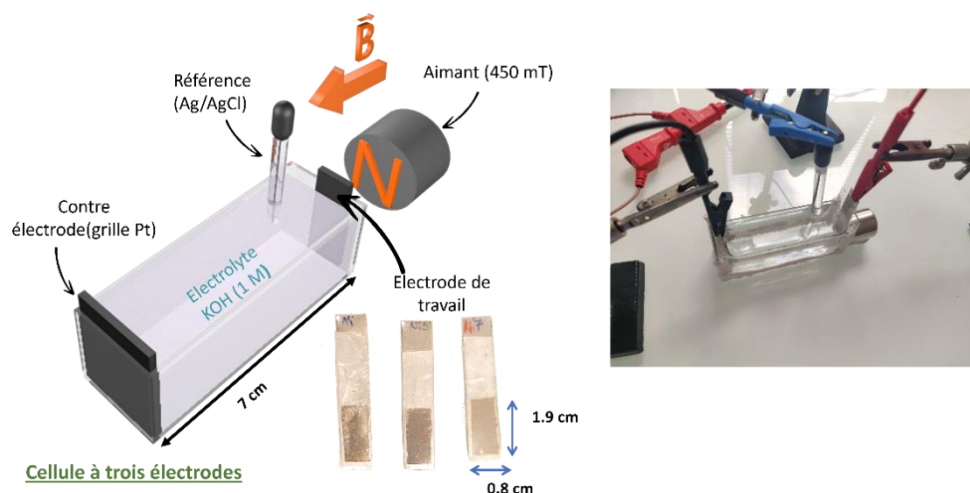


Figure 66 : configuration expérimentale de la cellule d'électrolyse à trois électrodes dans un électrolyte de KOH à 1 M, comprenant une électrode de travail en matériaux variables, une contre-électrode en platine et une électrode de référence Ag/AgCl pour la mesure de potentiel. Un aimant cylindrique de 450 mT est utilisé pour évaluer l'impact des pôles Nord et Sud sur l'efficacité de l'électrolyse.

## V.2. Résultats et discussions

### V.2.1. Nickel

Dans cette partie, nous avons exploré l'effet du champ magnétique externe sur la réaction d'OER en utilisant une électrode en nickel. Ce matériau a été choisi en raison de son accessibilité économique et de ses propriétés ferromagnétiques. À travers des analyses par voltammétrie cyclique, effectuées en l'absence puis en présence d'un champ magnétique orienté nord, nous avons cherché à comprendre l'impact de ce

dernier sur le comportement électrochimique du nickel (Figure 67-a). Bien que nous ayons noté un ajustement minime des potentiels, l'aspect le plus significatif de nos observations concerne l'amélioration notable du courant sous l'influence du champ magnétique sur les courbes de chronoampérométrie (Figure 67-b), particulièrement pour les potentiels entre 0,5 V et 1 V, où l'analyse du magnétocourant montre une amélioration notable dépassant 25% et cela pour les deux orientations des pôles Nord et Sud. Les deux orientations perdent leurs efficacités au voisinage de 1 V, où on observe une chute conséquente du magnétocourant (Figure 68).

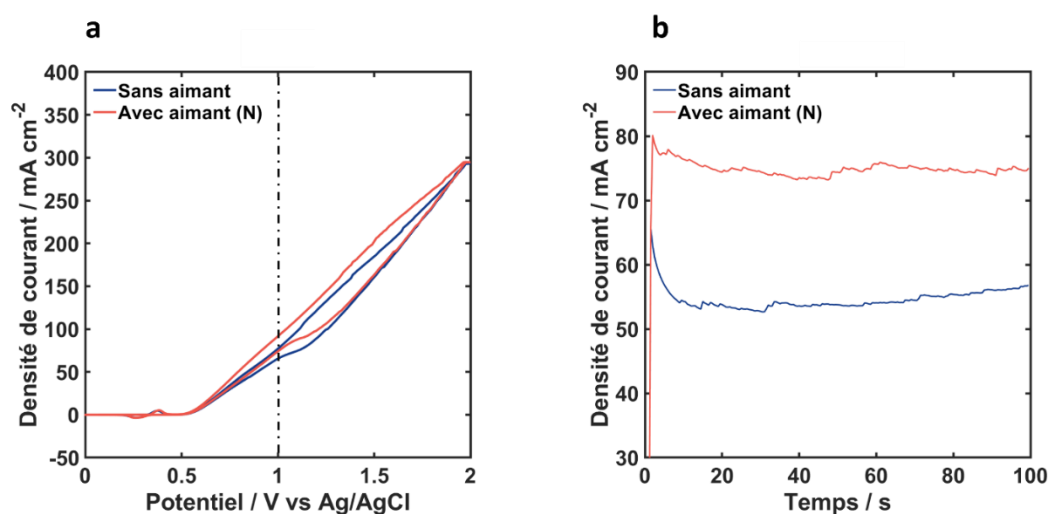


Figure 67 : Impact du champ magnétique sur l'électrolyse de l'eau à l'aide de nickel : a) Voltammétrie cyclique montrant le décalage des potentiels après l'introduction du champ magnétique orienté nord, avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s ; b) Courbes de chronoampérométrie illustrant l'amélioration du courant électrique pour un potentiel appliqué de 1 V.

Cette chute notable du magnétocourant au voisinage de 1 V pour les deux orientations pourrait être attribuée à la saturation magnétique du nickel. En théorie, lorsque les domaines magnétiques d'un matériau ferromagnétique sont complètement alignés sous l'effet d'un champ magnétique externe, une augmentation supplémentaire de l'intensité de ce champ ne provoque pas de changement significatif dans l'alignement, car le matériau ayant atteint sa saturation magnétique. À ce stade, le magnétocourant doit se maintenir à une valeur autour de 25 %, mais cela n'est pas le cas, car à partir de 1 V nous observons une chute drastique du magnétocourant. Nous pouvons supposer que cela est dû au changement du mécanisme réactionnel à la surface des électrodes, qui réagit différemment avec le nickel saturé magnétiquement, car la réaction de l'OER se fait en plusieurs étapes. Cela reste une supposition pour

expliquer le comportement du magnétocourant que nous observons, surtout puisqu'il se répète pour les deux orientations du champ magnétique. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions définitives à ce sujet sans réaliser plus d'expérimentations.

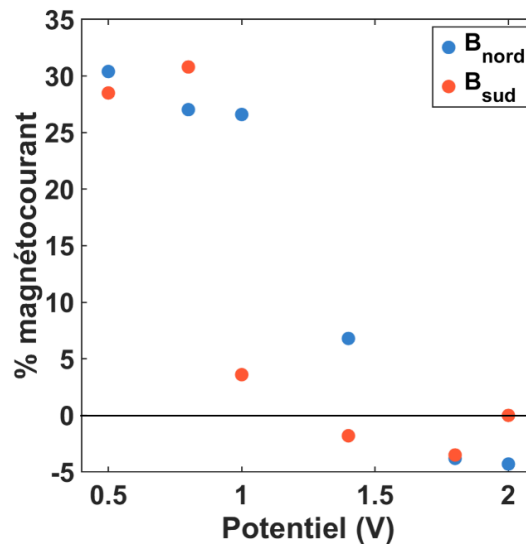


Figure 68 : Graphe montrant l'amélioration du magnétocourant sous l'effet d'un champ magnétique externe en fonction du potentiel pour les orientations Nord et Sud.

### V.2.2. Nickel-chrome

Après avoir examiné l'impact d'un champ magnétique externe sur l'utilisation d'électrodes en nickel pur, nous nous sommes tournés vers l'étude des effets similaires avec l'alliage NiCr. Cet alliage, composé de 80 % de nickel et 20 % de chrome (Ni80Cr20), présente des propriétés magnétiques uniques, qui ne dépendent pas seulement de la concentration de nickel et de chrome, mais aussi de la méthode de fabrication. Dans notre cas, cet alliage a été faiblement aimanté, ce qui veut dire qu'il n'est pas nécessairement ferromagnétique comme le nickel pur. Néanmoins, comme pour le nickel pur, les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées avec et sans aimant semblent montrer un léger décalage vers les potentiels plus bas, ce qui suggère que ce métal est bien impacté par le champ magnétique (Figure 69-a).

La Figure 69-b illustre les moyennes de l'amélioration du magnétocourant, accompagnées de barres d'erreur pour les électrodes de NiCr soumises à des champs magnétiques (Nord et Sud) à différents potentiels. L'influence du champ magnétique varie en fonction du potentiel appliqué. A 0,5 V, les champs magnétiques des deux orientations Nord et Sud améliorent le pourcentage du magnétocourant pour atteindre

22% et 18 % respectivement. Par la suite, nous observons une diminution notable du magnétocourant, atteignant des valeurs inférieures de 5 % pour les autres potentiels.

Ces résultats révèlent d'importantes fluctuations dans les valeurs du magnétocourant en fonction de l'orientation du champ magnétique, soulignées par de grandes barres d'erreur. Ces incertitudes signalent la nécessité d'une analyse statistique approfondie pour valider les tendances et comprendre les mécanismes sous-jacents.

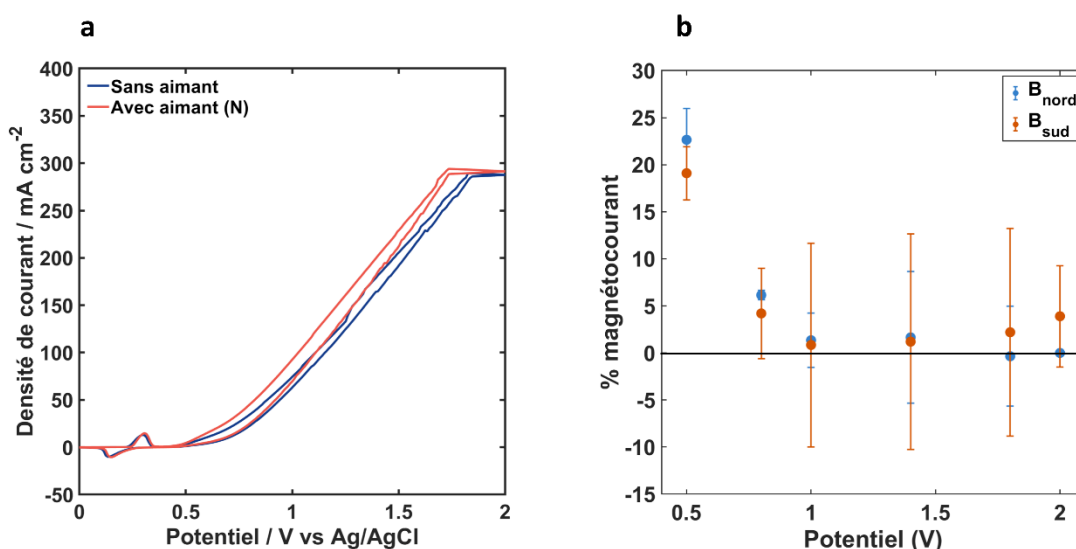


Figure 69: a) Voltampérogramme cyclique du NiCr avec et sans champ magnétique d'une orientation nord, avec une vitesse de balayage de 0,1 V/s; b) variation du magnétocourant en pourcentage pour des électrodes en alliage nickel-chrome (NiCr) soumises à des champs magnétiques de pôle nord ( $B_{\text{nord}}$ ) et sud ( $B_{\text{sud}}$ ) à différents potentiels. Les barres d'erreur reflètent la variabilité des mesures.

### V.2.3. Acier inoxydable 316 L

Après avoir exploré les effets d'un champ magnétique externe sur des électrodes en nickel et d'alliage nickel-chrome (NiCr), notre attention s'est portée sur l'acier inoxydable 316 L. Ce matériau, reconnu pour sa composition chimique complexe, qui inclut divers éléments en différentes concentrations, offre un terrain d'étude particulièrement intéressant grâce à ses propriétés paramagnétiques distinctes.

Les résultats de la voltammétrie cyclique (Figure 70-a) n'indiquent pas de décalage significatif des potentiels en présence d'un champ magnétique orienté Nord, ce qui pourrait être attribué au caractère paramagnétique de l'acier inoxydable 316 L. Ce qui signifie que, bien que les spins d'électrons prennent la direction du champ magnétique appliqué, ils ne conservent pas ce magnétisme de manière permanente, et

leur alignement magnétique est relativement faible en présence d'un champ magnétique externe. Cela contraste avec les observations faites pour le nickel et le NiCr, où l'introduction d'un champ magnétique a entraîné un décalage vers des potentiels plus bas, signalant une interaction directe avec le champ magnétique.

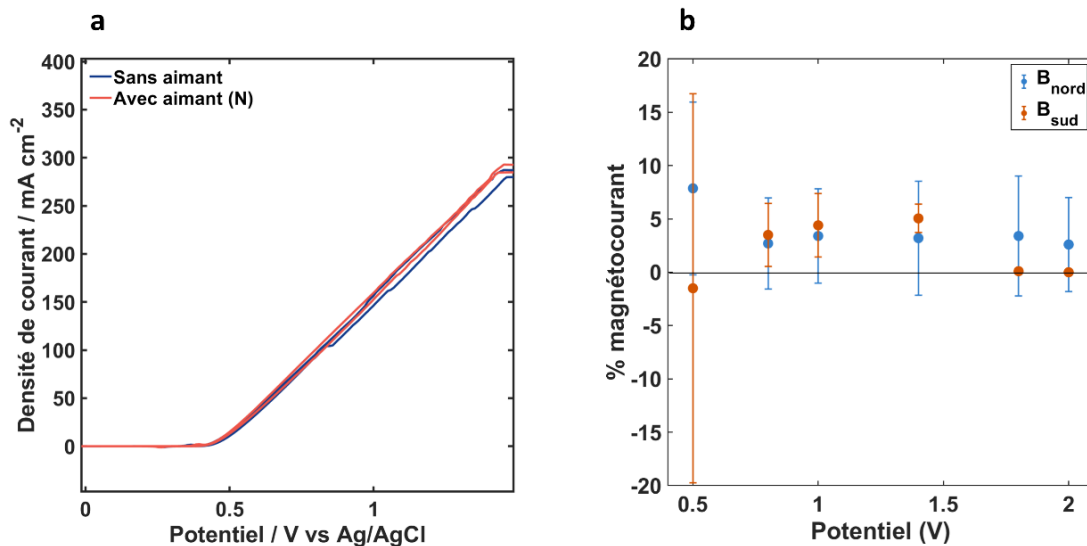


Figure 70 : a) voltampérogramme cyclique de l'acier inoxydable 316 L sans et avec champ magnétique d'une orientation nord, avec une vitesse de balayage 0,1 V/s; b) Réponse du magnétocourant pour l'acier inoxydable 316 L en présence de champs magnétiques orientés nord ( $B_{\text{nord}}$ ) et sud ( $B_{\text{sud}}$ ) à différents potentiels. Les barres d'erreur indiquent la variabilité des mesures.

La comparaison du magnétocourant (Figure 70-b) met en évidence que l'acier 316 L, tout comme pour les deux autres matériaux, présente une moyenne du magnétocourant assez élevée à un faible potentiel de 0,5 V pour l'orientation Nord, tandis que l'orientation Sud ne montre pas de bonne performance. Plus le potentiel augmente, plus le magnétocourant augmente, avec des performances légèrement supérieures pour l'orientation Nord. À partir de 1,8 V, l'orientation Sud montre une meilleure réponse du magnétocourant. Cela peut être dû à la réapparition de nouveaux sites actifs ou à des perturbations dynamiques de la MHD.

Les grandes barres d'erreur observées pour l'acier 316 L, similaires à celles du NiCr, montrent une variabilité significative des réponses obtenues. Il est crucial de mener une analyse statistique approfondie pour discerner les sources de cette variabilité et obtenir des résultats plus robustes.

### V.3. Difficultés rencontrées et solutions possibles

### **V.3.1. Difficultés rencontrées**

L'étude de l'effet du champ magnétique sur l'efficacité de l'électrolyse de l'eau, particulièrement sur la réaction de l'OER en utilisant différents matériaux d'électrode, a présenté plusieurs défis et limitations durant nos expériences. Premièrement, la variabilité significative des réponses du magnétocourant, illustrée par les grandes barres d'erreur calculées, indique la grande complexité de l'interaction entre le champ magnétique et les processus électrochimiques. Cette variabilité peut être attribuée à plusieurs facteurs, tels que l'hétérogénéité de la surface des électrodes, surtout pour les matériaux qui se composent de différents éléments chimiques, l'acier inoxydable 316 L par exemple. La répartition inégale du champ magnétique, les différences intrinsèques dans les propriétés magnétiques des matériaux testés, et dans le cas des matériaux ferromagnétiques, la présence de domaines magnétiques peut également beaucoup influencer les résultats car dans chaque domaine les spins sont orientés différemment.

De plus, notre supposition concernant la saturation magnétique observée avec le nickel au-delà de 1 V, soulève des questions sur les limites de l'amélioration de l'efficacité de l'OER par l'application d'un champ magnétique. Cette limitation pourrait être due à la nature ferromagnétique du nickel, qui, une fois saturé, ne répond plus de manière significative à l'augmentation de l'intensité du champ magnétique. Une autre question est de savoir si cette aimantation permanente se perd après le retrait du champ magnétique.

Une autre difficulté rencontrée concerne l'interprétation des résultats obtenus, car malgré les recherches menées sur le sujet de la magnétoélectrochimie actuellement, tous les mécanismes réactionnels et la synergie entre le champ magnétique et les matériaux d'électrodes ne sont pas encore bien compris. Par exemple, dans cette étude, l'acier inoxydable 316 L n'a pas montré des résultats prometteurs en comparaison avec le Ni et le NiCr, alors que dans l'étude précédente où nous avons utilisé une matrice d'aimants avec des électrodes plus grandes en acier inoxydable 316 L, nous avons obtenu des résultats très encourageants.

### **V.3.2. Solutions possibles**

Pour surmonter les difficultés et les limitations identifiées dans notre étude, plusieurs approches peuvent être envisagées. D'abord, une meilleure caractérisation des surfaces d'électrodes pourrait nous aider à mieux comprendre l'influence de leur

hétérogénéité sur les résultats. L'utilisation de techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) permettrait d'obtenir des images plus précises de la surface et de la composition chimique des électrodes, offrant ainsi une meilleure compréhension de leur interaction avec le champ magnétique.

Ensuite, pour confirmer notre hypothèse sur le rôle de la saturation magnétique, des expériences supplémentaires doivent être menées avec des intensités de champ magnétique variables et des matériaux aux propriétés magnétiques diversifiées. Cela inclurait l'exploration de matériaux non ferromagnétiques ou de matériaux avec des propriétés magnétiques ajustables, afin de déterminer si des améliorations similaires de l'efficacité de l'OER peuvent être obtenues sans atteindre la saturation magnétique. Cette étude doit être accompagnée d'une étude statistique complète pour valider les tendances observées des différents matériaux.

Un autre aspect qui pourrait grandement contribuer à la compréhension des phénomènes étudiés est l'intégration de modélisations théoriques et de simulations numériques. Ces outils pourraient offrir des informations précieuses sur les interactions à l'échelle atomique et moléculaire, permettant ainsi d'optimiser les conditions expérimentales et de prédire les comportements des matériaux sous champ magnétique.

Enfin, vu que la magnétoélectrochimie est un domaine multidisciplinaire, l'adoption d'une approche impliquant la collaboration entre chimistes, physiciens et ingénieurs pourrait faciliter le développement de nouvelles stratégies pour améliorer l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Cette collaboration permettrait de combiner les connaissances et les compétences dans les domaines de l'électrochimie, du magnétisme, et de l'ingénierie des matériaux, ouvrant ainsi la voie à des découvertes innovantes et à des solutions pratiques aux défis rencontrés.

## VI. Conclusion du chapitre

Dans ce travail, nous mettons en avant le rôle important de la magnétoélectrochimie dans l'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse de l'eau, en nous concentrant sur la réaction de l'OER, pour obtenir une meilleure production d'hydrogène tout en réduisant la consommation énergétique. L'essence de notre recherche repose sur l'interaction entre magnétisme et électrochimie, révélant des résultats prometteurs qui pourraient apporter une plus-value dans la production d'hydrogène.

Nos investigations préliminaires ont montré des résultats encourageants. En utilisant une configuration spécifique de petits aimants cylindriques alignés de manière cohérente, nous avons évalué leur influence sur une anode en acier inoxydable 316 L, matériau économiquement abordable et largement utilisé par Logikko. Nous avons voulu observer l'effet du champ homogène produit par cette matrice sur l'OER, dont l'intensité magnétique est égale à 450 mT. Les meilleures performances ont été obtenues avec une matrice d'aimants orientée Sud avec 21,6 % d'augmentation dans le cas d'une différence de potentiel appliquée de 1,8 V, de 10 % pour une différence de potentiel de 2 V, et finalement une amélioration de 7 % pour une différence de potentiel égale à 2,2 V. Il est important de noter que dans les derniers électrolyseurs développés par Logikko, la tension de cellule est entre 1,8 V et 2,2 V.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes pour comparer les performances de trois matériaux différents : le nickel, le NiCr, et l'acier inoxydable 316 L, sur la réaction d'OER en présence d'un champ magnétique. L'étude a mis en évidence que le nickel, matériau ferromagnétique, surpasse l'acier inoxydable 316 L en termes de performance. Ces résultats suggèrent que l'intégration du nickel, en remplacement de l'acier, pourrait être une stratégie efficace pour optimiser les électrolyseurs incorporant des aimants que nous voulons développer chez Logikko.

Cependant, cette étude a également mis en lumière plusieurs défis et limitations, notamment la variabilité significative des réponses du magnétocourant. Ces obstacles soulignent la nécessité d'une caractérisation plus approfondie des surfaces d'électrodes, d'une exploration de matériaux aux propriétés magnétiques diversifiées,

et d'une approche multidisciplinaire pour développer des stratégies d'optimisation efficaces.

## Références bibliographiques

- (1) Lysenko, O.; Ikonnikov, V. Investigation of Energy Efficiency of Hydrogen Production in Alkaline Electrolysers. *Technology audit and production reserves*. **2023**, *5* (3(73)), 11–15. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.290309>.
- (2) Santos, A. L.; Cebola, M.-J.; Santos, D. M. F. Towards the Hydrogen Economy—A Review of the Parameters That Influence the Efficiency of Alkaline Water Electrolyzers. *Energies*. **2021**, *14* (11), 3193. <https://doi.org/10.3390/en14113193>.
- (3) Coey, J. M. D. Magnetochemistry. *Europhysics News* **2003**, *34* (6), 246–248. <https://doi.org/10.1051/eprn:2003615>.
- (4) Mitra, K.; Adalder, A.; Mandal, S.; Ghorai, U. K. Enhancing Electrochemical Reactivity with Magnetic Fields: Unraveling the Role of Magneto-Electrochemistry. *Small Methods*. **2024**, 2301132. <https://doi.org/10.1002/smt.202301132>.
- (5) Mishra, S.; Marzio, M. di; Giovanardi, R.; Tassinari, F. Magnetochemistry and Asymmetric Electrochemical Reactions. *Magnetochemistry*. **2020**, *6* (1), 1. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6010001>.
- (6) Lin, M.-Y.; Hourng, L.-W. Effects of Magnetic Field and Pulse Potential on Hydrogen Production via Water Electrolysis. *International Journal of Energy Research*. **2014**, *38* (1), 106–116. <https://doi.org/10.1002/er.3112>.
- (7) Kaya, M. F.; Demir, N.; Albawabiji, M. S.; Taş, M. Investigation of Alkaline Water Electrolysis Performance for Different Cost Effective Electrodes under Magnetic Field. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2017**, *42* (28), 17583–17592. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.039>.
- (8) Ivanchin, A. Electric, Magnetic and Gravitation Field of the Earth. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. **2017**, *05* (12), 66–79. <https://doi.org/10.4236/gep.2017.512005>.
- (9) Crooks, J. E. B or H? A Chemist's Guide to Modern Teachings on Magnetism. *Journal of Chemical Education*. **1979**, *56* (5), 301. <https://doi.org/10.1021/ed056p301>.
- (10) Purcell, E. *Electricity and Magnetism*, 2nd ed.; Cambridge University Press, 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139005043>.
- (11) Verdaguer, M.; Robert, V. Fundamentals, Principles, and Concepts of Molecular Magnetism and Spintronics. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013; pp 131–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00819-6>.
- (12) Yazdani, N. A.; Kennett, M. P. Enhanced Ferromagnetism from Electron-Electron Interactions in Double-Exchange-Type Models. *Physical Review B*. **2011**, *83* (13), 134405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.134405>.
- (13) Mizusaki, S.; Ohnishi, T.; Douzono, A.; Hirose, M.; Nagata, Y.; Itou, M.; Sakurai, Y.; Ozawa, T. C.; Samata, H.; Noro, Y. The Role of 3d Electrons in the Appearance of Ferromagnetism in the Antiferromagnetic Ru<sub>2</sub>MnGe Heusler Compound: A Magnetic Compton Scattering Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2012**, *24* (25), 255601. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/25/255601>.
- (14) Ding, S.; Yan, X.; Bergara, A.; Zhang, X.; Liu, Y.; Yang, G. Intrinsic Ferromagnetism in 2D Fe<sub>2</sub>H with a High Curie Temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2022**, *14* (39), 44745–44752. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c10504>.
- (15) *Mécanique quantique : moments magnétiques (moment magnétique orbital)*. <https://vetopsy.fr/mecanique-quantique/moment-magnetique-orbital.php> (accessed 2024-02-19).

- (16) *Electron Spin. Chemistry LibreTexts.* [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Quantum\\_Mechanics/09\\_The\\_Hydrogen\\_Atom/Atomic\\_Theory/Electrons\\_in\\_Atoms/Electron\\_Spin](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Quantum_Mechanics/09_The_Hydrogen_Atom/Atomic_Theory/Electrons_in_Atoms/Electron_Spin) (accessed 2024-02-19).
- (17) Getzlaff, M. *Fundamentals of Magnetism*; Springer: Berlin ; New York, 2008.
- (18) Wan, X.; Ding, H.-C.; Savrasov, S. Y.; Duan, C.-G. Short Range Magnetic Exchange Interaction Favors Ferroelectricity. *Scientific Reports*. **2016**, *6* (1), 22743. <https://doi.org/10.1038/srep22743>.
- (19) Vergniory, M. G.; Otrokov, M. M.; Thonig, D.; Hoffmann, M.; Maznichenko, I. V.; Geilhufe, M.; Zubizarreta, X.; Ostanin, S.; Marmodoro, A.; Henk, J.; Hergert, W.; Mertig, I.; Chulkov, E. V.; Ernst, A. Exchange Interaction and Its Tuning in Magnetic Binary Chalcogenides. *Physical Review B*. **2014**, *89* (16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.165202>.
- (20) Dublin, T. C. *Magnetic Periodic Table - School of Physics | Trinity College Dublin.* <https://www.tcd.ie/physics/research/groups/magnetism/facts/magnetic-periodic-table/> (accessed 2024-02-18).
- (21) Kiriukhina, G.; Yakubovich, O.; Shvanskaya, L.; Volkov, A.; Dimitrova, O.; Simonov, S.; Volkova, O.; Vasiliev, A. A Novel Mineral-like Copper Phosphate Chloride with a Disordered Guest Structure: Crystal Chemistry and Magnetic Properties. *Materials (Basel)* **2022**, *15* (4), 1411. <https://doi.org/10.3390/ma15041411>.
- (22) Yang, T.; Chen, G.; He, W.; Liao, C.; Zeng, W. Phase Relationships of the Co–Mn–In System at 673 K and the Crystal Structure and Magnetic Properties of the Novel Co<sub>42</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>24</sub> Compound. *J Mater Sci* **2021**, *56* (16), 10074–10091. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05866-6>.
- (23) Kaufman, A. A.; Hansen, R. O.; Kleinberg, R. L. K. Chapter 6 Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism. In *Methods in Geochemistry and Geophysics*; Elsevier, 2008; Vol. 42, pp 207–254. [https://doi.org/10.1016/S0076-6895\(08\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6895(08)00006-1).
- (24) Dekker, A. J. *Solid State Physics*; Macmillan Education UK: London, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-1-349-00784-4>.
- (25) Laumann, D.; Ries, M.; Heusler, S. Everything Can Be Magnetized: Simulating Diamagnetic and Paramagnetic Response of Everyday Materials in Magnetic Balance Experiments. *Physics Education*. **2023**, *58* (2), 025012. <https://doi.org/10.1088/1361-6552/acad58>.
- (26) Gao, Q.; Yan, H.; Zou, H.; Li, W.; Peng, Z.; Meng, G.; Zhang, W. Magnetic Levitation Using Diamagnetism: Mechanism, Applications and Prospects. *Science China Technological Sciences*. **2021**, *64* (1), 44–58. <https://doi.org/10.1007/s11431-020-1550-1>.
- (27) Abrikosov, I. A.; Ponomareva, A. V.; Steneteg, P.; Barannikova, S. A.; Alling, B. Recent Progress in Simulations of the Paramagnetic State of Magnetic Materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2016**, *20* (2), 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.07.003>.
- (28) Martín-García, L.; Chen, G.; Montaña, Y.; Mascaraque, A.; Pabón, B. M.; Schmid, A. K.; De La Figuera, J. Memory Effect and Magnetocrystalline Anisotropy Impact on the Surface Magnetic Domains of Magnetite(001). *Scientific Reports*. **2018**, *8* (1), 5991. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24160-1>.
- (29) Song, T.; Sun, Q.-C.; Anderson, E.; Wang, C.; Qian, J.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; McGuire, M. A.; Stöhr, R.; Xiao, D.; Cao, T.; Wrachtrup, J.; Xu, X. Direct Visualization of Magnetic Domains and Moiré Magnetism in Twisted 2D Magnets. *Science* **2021**, *374* (6571), 1140–1144. <https://doi.org/10.1126/science.abj7478>.

- (30) Xu, B.; Franklin, J.; Yang, H.-Y.; Tafti, F.; Sochnikov, I. Picoscale Magnetoelasticity Governs Heterogeneous Magnetic Domains in a Noncentrosymmetric Ferromagnetic Weyl Semimetal. *Advanced Quantum Technologies* **2021**, *4* (3), 2170033. <https://doi.org/10.1002/qute.202170033>.
- (31) Garnier, L.-C.; Marangolo, M.; Eddrief, M.; Bisero, D.; Fin, S.; Casoli, F.; Pini, M. G.; Rettori, A.; Tacchi, S. Stripe Domains Reorientation in Ferromagnetic Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy. *Journal of Physics: Materials* **2020**, *3* (2), 024001. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab6ea5>.
- (32) Nguyen, G. D.; Lee, J.; Berlijn, T.; Zou, Q.; Hus, S. M.; Park, J.; Gai, Z.; Lee, C.; Li, A.-P. Visualization and Manipulation of Magnetic Domains in the Quasi-Two-Dimensional Material  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ . *Physical Review B* **2018**, *97* (1), 014425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014425>.
- (33) Mørup, S.; Madsen, D. E.; Frandsen, C.; Bahl, C. R. H.; Hansen, M. F. Experimental and Theoretical Studies of Nanoparticles of Antiferromagnetic Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2007**, *19* (21), 213202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/21/213202>.
- (34) Jungwirth, T.; Marti, X.; Wadley, P.; Wunderlich, J. Antiferromagnetic Spintronics. *Nature Nanotech* **2016**, *11* (3), 231–241. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.18>.
- (35) Arya, A.; Sharma, G. V. V. Prediction of Material Composition for Microwave Absorption through Mathematical Modelling. *Journal of Physics Communications*. **2021**, *5* (12), 125002. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/ac37a7>.
- (36) Watanabe, Y.; Kang, S. H.; Chan, J. W.; Morris, J. W.; Shaw, T. J.; Clarke, J. Observation of Magnetic Gradients in Stainless Steel with a High-Tc Superconducting Quantum Interference Device Microscope. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89* (3), 1977–1982. <https://doi.org/10.1063/1.1334637>.
- (37) Bhowmik, R. N.; Babu, P. D.; Sinha, A. K.; Bhisikar, A. High-Temperature Thermal Cycling Effect on the Irreversible Responses of Lattice Structure, Magnetic Properties, and Electrical Conductivity in  $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  Spinel Oxide. *Inorganic Chemistry*. **2020**, *59* (10), 6763–6773. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03755>.
- (38) Korneva, A.; Korznikova, G.; Kashaev, R.; Straumal, B. Microstructure Evolution and Some Properties of Hard Magnetic  $\text{FeCr}_{30}\text{Co}_8$  Alloy Subjected to Torsion Combined with Tension. *Materials*. **2019**, *12* (18), 3019. <https://doi.org/10.3390/ma12183019>.
- (39) Ioannou, M. The Role of Ferromagnets and Antiferromagnets for Spintronic Memory Applications and Their Impact in Data Storage: Spintronic Memory Applications. *Emerging Minds Journal for Student Research* **2023**, 1–6. <https://doi.org/10.59973/emjsr.6>.
- (40) Brug, J. A.; Anthony, T. C.; Nickel, J. H. Magnetic Recording Head Materials. *MRS Bulletin*. **1996**, *21* (9), 23–27. <https://doi.org/10.1557/S0883769400036320>.
- (41) Bai, Y. The Ferroelectric-Ferromagnetic Composite Ceramics with High Permittivity and High Permeability in Hyper-Frequency. In *Ferroelectrics*; Coondoo, I., Ed.; InTech, 2010. <https://doi.org/10.5772/13393>.
- (42) Codescu, M. M.; Chitanu, E.; Kappel, W.; Patroi, D.; Manta, E.; Pinteau, J. Co-Based Magnetic Nanostructured Material for High Frequency Applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **2019**, *572* (1), 012068. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/572/1/012068>.
- (43) Issa, B.; M. Obaidat, I. Magnetic Nanoparticles as MRI Contrast Agents. In *Magnetic Resonance Imaging*; Manchev, L., Ed.; IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84649>.

- (44) Gaeta, M.; Cavallaro, M.; Vinci, S. L.; Mormina, E.; Blandino, A.; Marino, M. A.; Granata, F.; Tessitore, A.; Galletta, K.; D'Angelo, T.; Visalli, C. Magnetism of Materials: Theory and Practice in Magnetic Resonance Imaging. *Insights into Imaging* **2021**, *12* (1), 179. <https://doi.org/10.1186/s13244-021-01125-z>.
- (45) Topfer, R.; Schweser, F.; Deistung, A.; Reichenbach, J. R.; Wilman, A. H. SHARP Edges: Recovering Cortical Phase Contrast through Harmonic Extension. *Magnetic Resonance in Med* **2015**, *73* (2), 851–856. <https://doi.org/10.1002/mrm.25148>.
- (46) Knezo, D.; Oleksakova, D. Mathematical Model for Magnetic Properties of Materials in Environmental Engineering. In *2019 International Council on Technologies of Environmental Protection (ICTEP)*; IEEE: Starý Smokovec, Slovakia, 2019; pp 157–159. <https://doi.org/10.1109/ICTEP48662.2019.8968957>.
- (47) Urabinahatti, C.; Ahmad, S. S.; Narayanan, G. Magnetic Characterization of Ferromagnetic Alloys for High Speed Electric Machines. In *2018 IEEE International Conference on Power Electronics, Drives and Energy Systems (PEDES)*; IEEE: Chennai, India, 2018; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/PEDES.2018.8707819>.
- (48) Coutier, C.; Chiesi, L.; Garnier, A.; Fourier, J. C.; Lapiere, C.; Trouillon, M.; Grappe, B.; Vincent, M.; Samperio, A.; Borel, S.; Dieppedale, C.; Lorent, E.; Sibuet, H. A New Magnetically Actuated Switch for Precise Position Detection. In *TRANSDUCERS 2009 - 2009 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*; IEEE: Denver, CO, USA, 2009; pp 861–864. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2009.5285825>.
- (49) Mateev, V.; Marinova, I. Magnetic Elastomer Sensor for Dynamic Torque and Speed Measurements. *Electronics*. **2021**, *10* (3), 309. <https://doi.org/10.3390/electronics10030309>.
- (50) Ripka, P.; Blažek, J.; Mirzaei, M.; Lipovský, P.; Šmelko, M.; Draganová, K. Inductive Position and Speed Sensors. *Sensors*. **2020**, *20* (1), 65. <https://doi.org/10.3390/s20010065>.
- (51) Knoche, K. L. Density Gradient Films, Lanthanide Electrochemistry, and Magnetic Field Effects on Hydrogen Evolution, Oxygen Reduction, and Lanthanide Electrochemistry. Doctor of Philosophy, University of Iowa, Iowa City, IA, United States, 2015. <https://doi.org/10.17077/etd.4n0csqui>.
- (52) Strukova, G. K.; Strukov, G. V.; Bozhko, S. I.; Kabanov, Yu. P.; Shmytko, I. M.; Mazilkin, A. A.; Sobolev, N. A.; Zhiteytsev, E. R.; Sukhanov, A. A.; Voronkova, V. K.; Tagirov, L. R. Structure and Magnetic Properties of Nanostructured Pd–Fe Thin Films Produced by Pulse Electrodeposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2011**, *11* (10), 8907–8911. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3460>.
- (53) G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine; Bondar, E. A.; National Yang-Ming University, 155 Li-Nong Str., 112 Taipei, Taiwan; Luzhbin, D. A. Effect of Magnetic Field on Electrodeposition of Nanosize Structures. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **2018**, *40* (5), 615–623. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0615>.
- (54) Zhang, Y.; Yuan, B.; Li, L.; Wang, C. Edge Electrodeposition Effect of Cobalt under an External Magnetic Field. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *865*, 114143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114143>.
- (55) Bau, H. H.; Zhong, J.; Yi, M. A Minute Magneto Hydro Dynamic (MHD) Mixer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *79* (2–3), 207–215. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00851-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00851-6).
- (56) Salinas, G.; Tieriekhov, K.; Garrigue, P.; Sojic, N.; Bouffier, L.; Kuhn, A. Lorentz Force-Driven Autonomous Janus Swimmers. *Journal of the American Chemical Society*. **2021**, *143* (32), 12708–12714. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05589>.

- (57) Bund, A.; Kuehnlein, H. H. Role of Magnetic Forces in Electrochemical Reactions at Microstructures. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (42), 19845–19850. <https://doi.org/10.1021/jp053341d>.
- (58) Chen, Y.-J.; Li, Y.-H.; Chen, C.-Y. Studying the Effect of Electrode Material and Magnetic Field on Hydrogen Production Efficiency. *Magnetochemistry*. **2022**, *8* (5), 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8050053>.
- (59) Fahidy, T. Z. Magneto-electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1983**, *13* (5), 553–563. <https://doi.org/10.1007/BF00617811>.
- (60) Bund, A.; Koehler, S.; Kuehnlein, H. H.; Plieth, W. Magnetic Field Effects in Electrochemical Reactions. *Electrochimica Acta* **2003**, *49* (1), 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.04.009>.
- (61) Salinas, G.; Lozon, C.; Kuhn, A. Unconventional Applications of the Magnetohydrodynamic Effect in Electrochemical Systems. *Current Opinion in Electrochemistry* **2023**, *38*, 101220. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101220>.
- (62) Kuroda, K.; Yaji, K.; Nakayama, M.; Harasawa, A.; Ishida, Y.; Watanabe, S.; Chen, C.-T.; Kondo, T.; Komori, F.; Shin, S. Coherent Control over Three-Dimensional Spin Polarization for the Spin-Orbit Coupled Surface State of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Physical Review B*. **2016**, *94* (16), 165162. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.165162>.
- (63) Vadakkayil, A.; Clever, C.; Kunzler, K. N.; Tan, S.; Bloom, B. P.; Waldeck, D. H. Chiral Electrocatalysts Eclipse Water Splitting Metrics through Spin Control. *Nature Communications*. **2023**, *14* (1), 1067. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36703-w>.
- (64) Mtangi, W.; Kiran, V.; Fontanesi, C.; Naaman, R. Role of the Electron Spin Polarization in Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2015**, *6* (24), 4916–4922. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02419>.
- (65) Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D. H. Chiral Molecules and the Electron Spin. *Nature Reviews Chemistry*. **2019**, *3* (4), 250–260. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0087-1>.
- (66) Li, H.; Lu, A.; Dong, T.; Huang, D.; Song, C.; Wen, J.; Fang, J.; Pan, Y. Magnetic Field Effects on Water Electrolysis Performance on a Microfluidic Platform. In *2023 IEEE Sustainable Power and Energy Conference (iSPEC)*; 2023; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/iSPEC58282.2023.10402951>.
- (67) Nugroho, W. S.; Esiliy, R. R.; Purnami, P.; Sofi'i, Y. K. The impact of chaotic flux reflection field on hydrogen evolution reaction of water electrolysis. *International Journal of Mechanical Engineering Technologies and Applications*. **2024**, *5* (1), 12–22. <https://doi.org/10.21776/MECHTA.2024.005.01.2>.
- (68) Dunne, P.; Coey, M. Influence of a Magnetic Field on the Electrochemical Double Layer. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2019**, *123*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07534>.
- (69) Li, Y.-H.; Chen, Y.-J. The Effect of Magnetic Field on the Dynamics of Gas Bubbles in Water Electrolysis. *Scientific Reports*. **2021**, *11* (1), 9346. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87947-9>.
- (70) Chen, Y.-J.; Li, Y.-H.; Chen, C.-Y. Effect of Electrode–Normal Magnetic Field on the Motion of Hydrogen Bubbles. *Magnetochemistry*. **2023**, *9* (12), 233. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9120233>.
- (71) Baczyzmański, D.; Karnbach, F.; Mutschke, G.; Yang, X.; Eckert, K.; Uhlemann, M.; Cierpka, C. Growth and Detachment of Single Hydrogen Bubbles in a Magnetohydrodynamic Shear Flow. *Physical Review Fluids*. **2017**, *2* (9), 093701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.093701>.

(72) Lin, M.-Y.; Hourng, L.-W.; Kuo, C.-W. The Effect of Magnetic Force on Hydrogen Production Efficiency in Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1311–1320. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.024>.

(73) Garcés-Pineda, F. A.; Blasco-Ahicart, M.; Nieto-Castro, D.; López, N.; Galán-Mascarós, J. R. Direct Magnetic Enhancement of Electrocatalytic Water Oxidation in Alkaline Media. *Nature Energy*. **2019**, *4* (6), 519–525. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0404-4>.

**Chapitre 5 - Stratégies  
électrochimiques pour la détection  
et traitement du chrome hexavalent  
et pour l'optimisation de  
l'électrolyse de l'eau**

## Table des matières

<b>Chapitre 5 - Stratégies électrochimiques pour la détection et traitement du chrome hexavalent et pour l'optimisation de l'électrolyse de l'eau .....</b>	<b>195</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>197</b>
<b>II. Optimisation de la détection du chrome hexavalent.....</b>	<b>198</b>
<b>II.1. Approche théorique.....</b>	<b>198</b>
<b>II.2. Méthodologie expérimentale.....</b>	<b>199</b>
<b>II.3. Résultats de la détection et la quantification du Cr(VI) dans l'électrolyseur Logikko .....</b>	<b>200</b>
II.3.1. Echantillons en conditions extrêmes .....	201
II.3.2. Validation méthode électrochimique .....	203
<b>II.4. Traitement du Cr(VI) présent dans l'électrolyseur Logikko par les sulfites.....</b>	<b>208</b>
II.4.1. Procédure expérimentale.....	210
II.4.2. Résultat et discussion.....	210
<b>II.5. Electrode macroporeuse pour l'amélioration de la limite de détection .....</b>	<b>212</b>
II.5.1. Fabrication d'électrodes macroporeuses .....	212
II.5.2. Évaluation des électrodes macroporeuses pour la détection du Cr(VI) .....	215
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>216</b>
<b>III. Mesures de résistance pour l'évaluation « sans fil » de l'activité électrocatalytique</b>	<b>217</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>217</b>
<b>III.2. Procédure expérimentale.....</b>	<b>218</b>
<b>III.3. Résultats et discussions .....</b>	<b>221</b>
<b>III.4. Conclusion.....</b>	<b>227</b>
<b>IV. Analyse de l'activité électrocatalytique pour l'électrolyse de l'eau utilisant des dispositifs lumineux « sans fil » .....</b>	<b>228</b>
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>228</b>
<b>IV.2. Procédure expérimentale.....</b>	<b>231</b>
<b>IV.3. Résultats et discussion .....</b>	<b>232</b>
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>240</b>
<b>V. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>240</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>242</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>249</b>

# I. Introduction

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité des travaux précédents en explorant des aspects complémentaires mais essentiels pour l'amélioration des électrolyseurs Logikko. Dans les précédents chapitres, nous nous sommes principalement concentrés sur l'optimisation directe de l'efficacité et de la durabilité des électrolyseurs à travers l'étude des différents matériaux d'électrode et l'optimisation de la géométrie des électrolyseurs. Nous abordons ici des aspects qui soutiennent indirectement notre objectif principal d'amélioration.

Le premier objectif de cette étude est de développer une méthode efficace et fiable pour la détection du chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les électrolyseurs alcalins de Logikko. Cette démarche s'inscrit dans un contexte où la présence de Cr(VI) dans l'électrolyte des électrolyseurs représente un défi majeur, tant pour la santé humaine que pour l'environnement. En effet, le Cr(VI) est un composé hautement toxique, associé à des risques accrus de maladies graves, notamment des affections respiratoires et des cancers.<sup>1</sup> Dans le contexte des électrolyseurs alcalins, l'utilisation de l'acier inoxydable, surtout pour l'anode, conduit à une dissolution progressive de celle-ci et libère dans l'électrolyte principalement des ions Fe, Ni et Cr dans l'électrolyte, avec ce dernier présentant un risque d'être sous la forme Cr(VI).

Pour cela, nous avons cherché à étudier ce processus et à approfondir les travaux publiés dans la littérature en relation avec notre cas d'étude.<sup>2-4</sup> Dans un premier temps, le travail vise à mettre au point une méthode non seulement efficace pour détecter le Cr(VI), mais aussi pratique et économique pour une application régulière au sein du département R&D de Logikko. Ensuite, notre but était de proposer à l'entreprise une solution efficace et peu coûteuse pour traiter le Cr(VI), s'il existe, dans ses électrolyseurs.

Le deuxième objectif central de ce chapitre est la mise au point de techniques électrochimiques non conventionnelles pour analyser plus facilement et rapidement un ensemble de matériaux d'électrodes convenables pour les électrolyseurs de Logikko. Pour cela, nous avons développé deux techniques d'analyse. La première combine l'électrochimie bipolaire (EB) avec les polymères conducteurs (PC). La deuxième technique, quant à elle, utilise aussi l'EB, mais cette fois-ci en la combinant avec des

diodes électroluminescentes (LED) pour évaluer le comportement des électrocatalyseurs en se basant sur l'intensité de la lumière émise par la LED. Pour nos études, nous avons testé des matériaux dont l'activité électrochimique est connue dans la littérature, notamment l'or (Au), le nickel (Ni) et le platine (Pt), comme preuve de principe. En mettant en place ces techniques, nous pouvons trouver plus rapidement et à moindre coût des matériaux d'électrodes moins néfastes pour l'environnement et la santé humaine.

Dans un premier temps, les études que nous avons menées dans ce chapitre permettront à l'entreprise de disposer de méthodes compréhensibles et accessibles pour la détection et le traitement du Cr(VI) contenu dans les rejets d'électrolyte. Ensuite, ces études facilitent la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes.

## **II. Optimisation de la détection du chrome hexavalent**

### **II.1. Approche théorique**

La détection du chrome hexavalent dans les solutions peut être réalisée par diverses méthodes, chacune ayant ses propres avantages et inconvénients, que l'on peut classer en deux catégories. Les méthodes indirectes, comme la chromatographie, l'extraction, ou la coprécipitation, permettent de détecter le Cr(VI) en transformant ou en séparant le composé avant l'analyse. Bien que ces méthodes soient utiles pour des échantillons complexes, elles peuvent être sujettes à des erreurs dues à l'interférence d'autres composés, comme le Cr(III), ce qui peut fausser les résultats. D'autre part, les principales méthodes normées et directes se présentent sous la forme de mesures spectrophotométriques parmi lesquelles nous pouvons citer la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). Ces dernières nécessitent toutefois un équipement coûteux et une expertise avancée en chimie analytique, ce qui les rend moins accessibles pour une utilisation régulière dans un cadre de recherche et développement.

## II.2. Méthodologie expérimentale

Dans notre étude sur les électrolyseurs Logikko, nous avons choisi d'explorer si l'électrochimie pouvait proposer une méthode de détection alternative du Cr(VI), et notamment grâce à la voltampérométrie cyclique. Cette technique électrochimique se caractérise par sa haute sensibilité, même en présence d'autres espèces chimiques dans l'électrolyte, et permet a priori une détection directe et quantitative du Cr(VI) sans nécessiter de prétraitement complexe des échantillons. De plus, son coût relativement bas et sa simplicité d'utilisation la rendent idéale pour notre contexte de recherche et développement chez Logikko.<sup>5,6</sup>

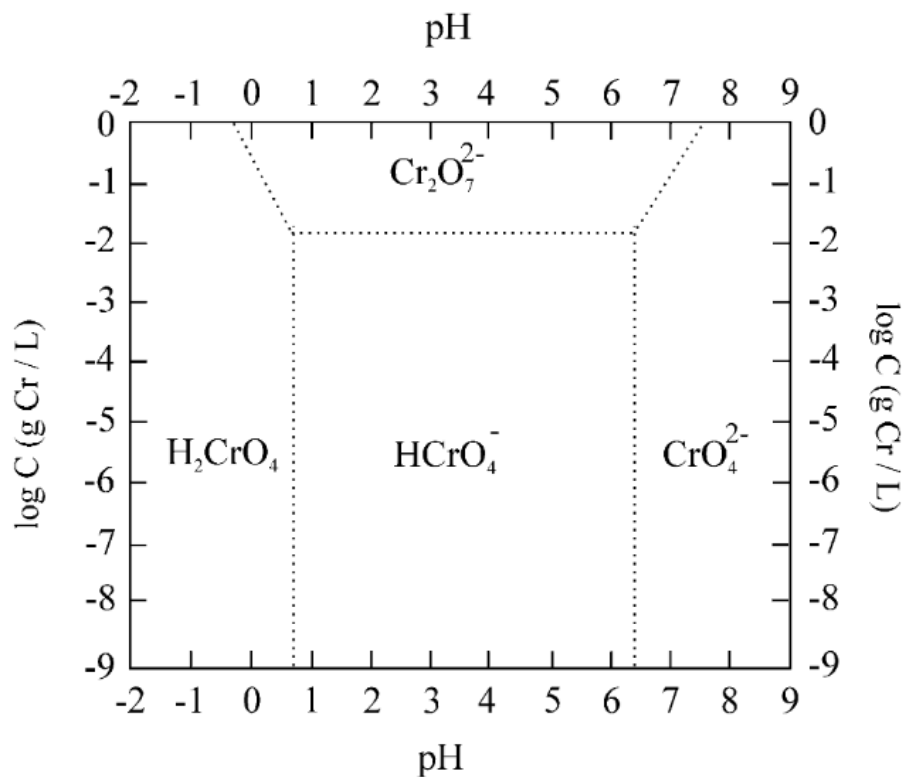


Figure 71 : Domaines de prédominance relative des ions du chrome hexavalent à 25 °C.<sup>5</sup>

Avant d'analyser les échantillons provenant de l'électrolyseur Logikko, il est nécessaire d'établir une courbe de calibration pour quantifier le Cr(VI) dans ces échantillons. Sachant que le Cr(VI) peut exister sous différentes formes chimiques selon le pH de la solution, il est important de choisir le meilleur environnement de travail pour obtenir de meilleurs résultats. Ces formes incluent le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , le dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , l'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et l'hydrogénochromate  $\text{HCrO}_4^-$  (Figure 71). Dans un environnement acide, les espèces prédominantes sont  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et

$HCrO_4^-$ . Ces deux espèces sont également les plus réactives, ce qui signifie qu'elles peuvent être réduites plus facilement, facilitant ainsi la détection du Cr(VI). En milieu alcalin, il est plus difficile de réduire les espèces prédominantes.<sup>5,6</sup>

Nous commençons par préparer une solution standard de Cr (VI) en dissolvant une quantité mesurée de  $K_2Cr_2O_7$  (Aldrich) dans une solution aqueuse de  $Na_2CO_3$  (Aldrich 98 %), afin d'être en milieu alcalin et se rapprocher ainsi des conditions expérimentales dans les électrolyseurs alcalins. La concentration du Cr(VI) dans ce cas-là est de  $10^{-2}$  M. Par la suite, une solution d' $H_2SO_4$  de pH 1,1 a été préparée, dans laquelle nous ajoutons différents volumes de notre solution  $K_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3$  afin de s'assurer d'avoir une espèce de chrome hexavalent électrochimiquement active pouvant se réduire en chrome trivalent, pour obtenir notre courbe d'étalonnage.

Pour nos expériences, nous utilisons une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail (ET) est un disque d'or de 3 mm de diamètre, la contre-électrode (CE) est une grille de platine, et nous employons une électrode de référence standard Ag/AgCl (3 M KCl). Nous avons utilisé un potentiostat PalmSens4 (société PalmSens) pour contrôler la différence de potentiel appliquée entre l'ET et la CE, ainsi que pour mesurer le courant généré. Sachant que la réduction du Cr(VI) en Cr(III) se fait au voisinage de 0,5 V vs Ag/AgCl, nous travaillons dans une fenêtre de potentiel allant de 0 V à 1,5 V. Dans nos expériences, le potentiel de départ a été fixé à 0 V vs Ag/AgCl.

### **II.3. Résultats de la détection et la quantification du Cr(VI) dans l'électrolyseur Logikko**

Dans un premier temps, nous avons analysé par voltammétrie cyclique la solution acide de  $H_2SO_4$  sans présence de Cr(VI). Comme le montre le voltampérogramme (courbe rouge) sur la Figure 72-a, nous observons seulement la présence d'un pic d'oxydation d'or à environ 1,3 V vs Ag/AgCl ainsi qu'un pic de réduction de l'oxyde d'or de surface formé préalablement à 0,86 V vs Ag/AgCl. Par la suite, nous avons introduit dans ce milieu des ajouts successifs de la solution contenant le Cr(VI) dans le  $Na_2CO_3$ . Nous observons l'apparition d'un pic de réduction autour de 0,5 V. Dans la littérature, ce pic correspond effectivement à la réduction du Cr(VI) en Cr(III).<sup>6</sup> L'augmentation de l'amplitude du pic de réduction est proportionnelle

à la concentration de Cr hexavalent ajouté, ce qui confirme la sensibilité de l'ET aux variations de concentration de cet analyte.

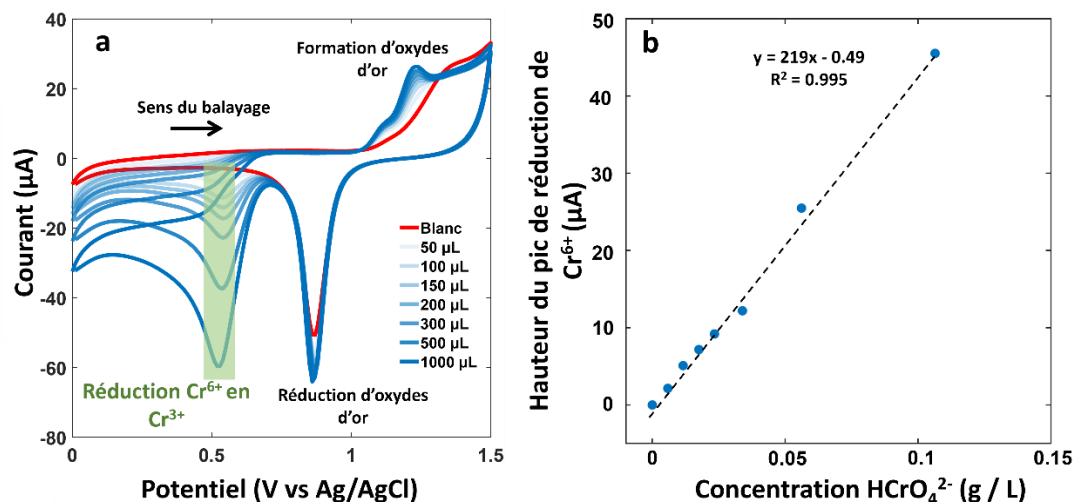


Figure 72 : Etalonnage par méthode électrochimique du chrome hexavalent en milieu acide. a) voltammogrammes obtenus avec des concentrations croissantes de Cr(VI) ajoutée dans une solution de  $H_2SO_4$  à  $pH = 1,1$ . La vitesse de balayage est  $100\text{ mV/s}$ . L'électrode de travail en or de  $3\text{ mm}$  de diamètre a été utilisée avec une grille de platine comme contre-électrode et  $Ag/AgCl$  ( $3M\text{ KCl}$ ) comme référence ; b) courbe de calibration qui illustre la relation entre le courant de pic de réduction et les différentes concentrations de Cr(VI), démontrant la sensibilité de cette méthode et la linéarité de la réponse dans cette gamme de concentrations.

En traçant le courant du pic de réduction en valeur absolue en fonction de la concentration de Cr(VI) (Figure 72-b), nous obtenons une réponse linéaire. Cette courbe de tendance est décrite par l'équation qui suit :

$$pic\ courant\ (\mu A) = 219 \times concentration\ (g / L) - 0,49 \quad (28)$$

Grâce à cette équation de régression linéaire, nous pouvons déterminer la concentration des échantillons provenant des électrolyseurs Logikko.

### II.3.1. Echantillons en conditions extrêmes

Nous avons ensuite vérifié la possibilité de présence de chrome hexavalent dans l'électrolyte d'un électrolyseur usagé, considéré comme un cas extrême. Cet électrolyseur a fonctionné pendant  $3000\text{ h}$ , sans vidange, avec seulement de l'eau distillée ajoutée quand le niveau d'électrolyte baissait. Dans ce cas, l'anode de l'électrolyseur a été grandement endommagée. En utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour l'établissement de la courbe de calibration,

en ajoutant un volume donné de l'électrolyte usagé dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à pH 1,1, une réponse électrochimique a été enregistrée, indiquant la présence de chrome hexavalent qui se manifeste par un pic de réduction apparaissant au même potentiel que celui observé pour la calibration, comme le montre la Figure 73. Ce pic de réduction confirme que dans les électrolyseurs alcalins qui utilisent l'acier inoxydable comme électrode, surtout l'anode, il constitue la source principale de ce Cr(VI) dans les dispositifs Logikko. On peut toutefois noter qu'à volumes d'ajouts identiques, les niveaux de courant mesurés sont environ cinq fois supérieurs à ceux enregistrés à partir de la solution étalon.

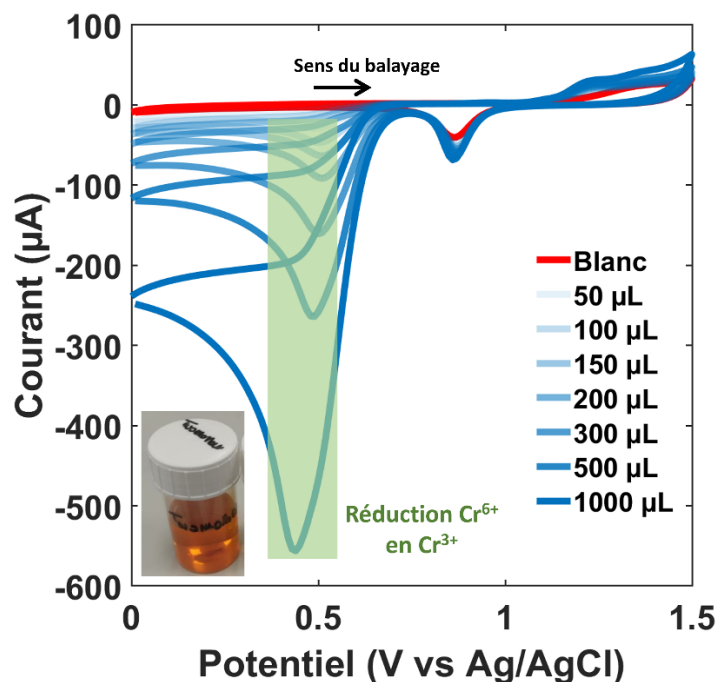


Figure 73 : Détection et quantification électrochimique du Cr(VI) dans un échantillon d'électrolyte usagé après 3000 heures d'utilisation dans un électrolyseur Logikko. L'augmentation progressive du pic de réduction du Cr(VI) en Cr(III) au voisinage de 0,5 V vs Ag/AgCl, résulte des ajouts successifs d'échantillon dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à pH = 1,1. La photo sur le voltammogramme représente un échantillon de l'électrolyte usagé. La couleur de l'électrolyte est passée de clair à orange sombre.

L'étape suivante consiste à quantifier le chrome hexavalent contenu dans notre échantillon en se basant sur la courbe de calibration et l'amplitude des pics de réduction mesurés. Le Tableau 9 résume les résultats obtenus pour les différents volumes ajoutés à la solution acide.

Tableau 9 : mesures de la concentration de chrome hexavalent dans l'électrolyte après 3000 heures d'utilisation d'un électrolyseur Logikko.

Volume d'échantillon ajouté (µL)	Intensité du pic de réduction (µA)	Concentration Mesurée de Cr(VI) (g/L)	Concentration Initiale Estimée de Cr(VI) (g/L)
50	16	0,04	15,12
100	30	0,07	14,05
150	43	0,10	13,43
200	64	0,15	15
300	129	0,30	20,28
500	220	0,51	21,12
1000	450	1,04	22,61

En utilisant la méthode électrochimique, nous avons pu déterminer la quantité de Cr (VI) présente dans notre électrolyte. Cette analyse révèle une variation dans la concentration de Cr (VI), allant de 13,43 g/L à 22,61 g/L avec une moyenne de 17,37 g/L qui dépasse de loin la valeur seuil de 0,05 mg/L (50 µg/L) que l'organisation mondiale de santé (OMS) recommande pour la qualité d'eau potable.<sup>7</sup> Ce résultat souligne l'importance de prendre des mesures nécessaires de précaution pour protéger les utilisateurs et réduire aussi la concentration de Cr (VI) dans les rejets d'électrolyseurs à des niveaux conformes aux directives réglementaires.

### **II.3.2. Validation méthode électrochimique**

#### **Analyses selon norme NF T 90-043**

Pour évaluer et valider notre approche électrochimique dédiée à la détection et la quantification du Cr(VI), nous l'avons comparée à la norme NF T 90-043, un standard reconnu pour le dosage du Cr(VI) dans divers types d'eau. Dans la réglementation française, cette norme est considérée comme une référence importante relative à la qualité de l'eau, et plus particulièrement en ce qui concerne les effluents industriels, et se base sur l'utilisation de la spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-Visible) pour la détection du Cr(VI).<sup>8</sup>

#### **Préparation des solutions de la norme**

Dans notre laboratoire, nous avons rigoureusement préparé toutes les solutions conformément aux spécifications de la norme NF T 90-043. Initialement, nous avons préparé une solution d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en mélangeant l'acide concentré (98 %) avec de l'eau distillée pour obtenir une concentration de 176 g/L. Ensuite, une solution de 1,5-

diphénylcarbazine à 0,4 g/L a été préparée en dissolvant 0,2 g de ce réactif dans un solvant composé de 100 mL d'éthanol à 95 % et de 400 mL de notre solution d'acide sulfurique préparée auparavant. Ce réactif est important car il réagit avec le Cr(VI) pour former un complexe coloré, facilitant ainsi sa détection et sa quantification par spectrométrie UV-visible. Parallèlement, nous avons préparé une solution mère en Cr(VI) à partir de  $K_2Cr_2O_7$  à 1 g/L, puis préparé par dilutions successives une gamme de solutions de différentes concentrations pour établir une courbe d'étalonnage (Figure 74). Toutes ces solutions et le choix de leurs concentrations ont été faits conformément aux recommandations de la norme NF T 90-043. Ensuite, nous avons dilué une partie de la solution mère pour obtenir une solution étalon, dont chaque millilitre contenait 5  $\mu$ g de Cr(VI). Cette précision était cruciale pour l'analyse spectrométrique par le spectromètre CARY 100 Scan.<sup>9</sup>

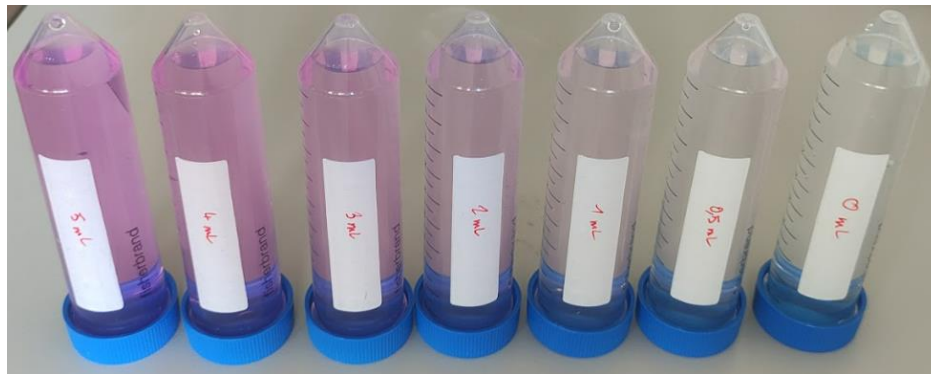


Figure 74 : préparation de la gamme d'étalon standard pour l'analyse spectrométrique du Cr(VI) selon la norme NF T 90-043

### Analyse par UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible se base sur le principe d'absorption de la lumière par les substances chimiques. Chaque composé absorbe la lumière à des longueurs d'onde bien établies, et cela permet la détection et la quantification de la substance considérée. Dans notre cas, nous cherchons à détecter et quantifier le Cr(VI) qui forme un complexe coloré avec le 1,5-diphénylcarbazine, présentant une absorption caractéristique à environ 540 nm (Figure 75-a). Dans un premier temps, nous construisons une courbe d'étalonnage qui va nous servir de référence pour quantifier le Cr(VI) dans notre échantillon Logikko.

En utilisant les étalons préparés, nous mesurons individuellement chaque étalon pour obtenir son spectre d'absorption. Les valeurs d'absorbance pour chaque

étalon sont tracées en fonction de leurs concentrations connues de Cr(VI). La relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du Cr(VI) indique que la méthode suit la loi de Beer-Lambert, ce qui valide son utilisation pour la quantification du Cr(VI).

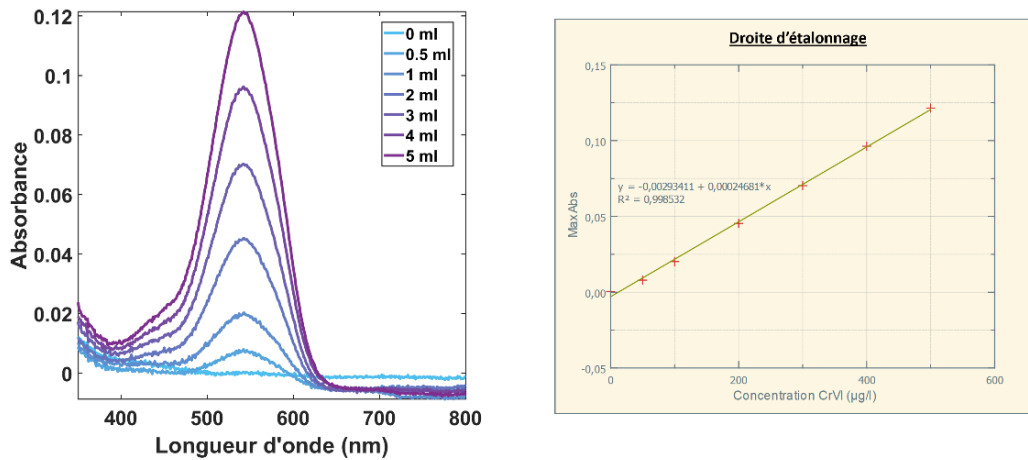


Figure 75 : analyse spectrométrique UV-Visible du Cr(VI) : a) spectres d'absorbance typiques ; b) courbe d'étalonnage pour la quantification du Cr(VI)

En utilisant la gamme d'étalons, nous traçons la courbe d'étalonnage présentée sur la Figure 75-b. La figure nous montre les spectres d'absorption dont le pic est situé à environ 540 nm. Plus la concentration augmente, plus l'amplitude du pic est intense. Nous observons que l'absorbance est proportionnelle à la concentration.

L'équation d'étalonnage est la suivante :

$$\text{Abs (540 nm)} = 2,4681 \cdot 10^{-4} \times C_{Cr(VI)} (\mu\text{g}/\text{L}) - 2,93411 \cdot 10^{-3} \quad (29)$$

### Analyse d'échantillons de Logikko

Après avoir établi la courbe d'étalonnage, nous avons analysé l'échantillon de Logikko précédemment examiné par notre méthode électrochimique. Tenant compte des limites de la loi de Beer-Lambert pour les hautes concentrations<sup>10</sup>, l'échantillon a été fortement dilué. En supposant que la concentration du Cr(VI) de l'échantillon Logikko que nous avons trouvée grâce à la méthode électrochimique est de 17,37 g/L, il a fallu diluer notre échantillon  $10^5$  fois pour avoir une concentration entre 0 et 0,5 mg/L, pouvant être utilisée selon la norme NF T 90-043 et respectant la loi de Beer-Lambert. En effectuant cette dilution et en appliquant la même procédure que pour le traçage de la courbe d'étalonnage, nous obtenons le spectre d'absorbance illustré par la Figure 76 et les résultats du Tableau 10.

Tableau 10 : analyse spectrométrique UV-Visible de l'échantillon Logikko

Absorption max ( $\times 10^3 u. a$ )	Concentration de Cr(VI) après dilution ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentration estimée de Cr(VI) dans l'échantillon Brut ( $\text{g/L}$ )
67,74	286,37	28,4

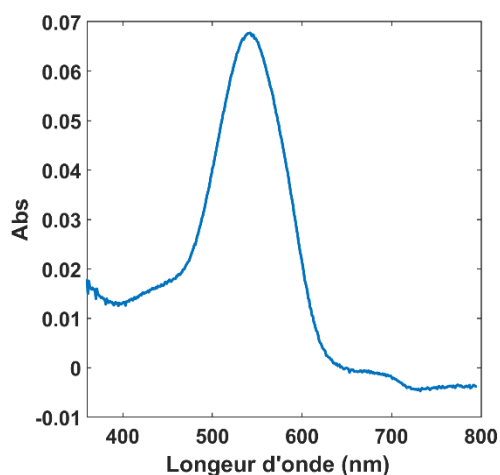


Figure 76 : Spectre d'absorbance UV-Visible de l'échantillon Logikko après de 3000 heures d'utilisation, dilué  $10^5$  fois pour être conforme à la loi de Beer-Lambert et à la norme NFT 90-043.

Nous avons utilisé l'équation d'étalonnage pour calculer la concentration de Cr(VI) dans l'échantillon Logikko, trouvant une valeur proche de celle obtenue par la norme NF T 90-043, ce qui valide notre méthode électrochimique.

Tableau 11 : Comparaison des concentrations des Cr(VI) mesurées dans un échantillon d'électrolyte provenant d'un électrolyseur alcalin de Logikko qui a tourné durant 3000 heures résultats obtenus par les deux méthodes, en utilisant la méthode électrochimie développé en laboratoire et la méthode standard UV-Visible selon la norme NF T90-043

	Méthode électrochimique ( $\text{g/L}$ )	Norme NFT 90-043 ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentration Cr(VI) dans échantillon brut ( $\text{g/L}$ )
Echantillon -3000 heures	17,37	$2,00 \cdot 10^{-4}$	28,64

Avec la méthode électrochimique, nous avons pu détecter la présence de Cr(VI) dans l'échantillon de Logikko et la concentration mesurée est 17,37 g/L, qui représente la concentration massique de l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ , espèce prédominante en milieu alcalin. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la concentration obtenue avec la norme NF T 90-043 égale à 28,64 g/L (cf. Tableau 11). Ces deux valeurs sont assez proches

l'une de l'autre, ce qui valide le principe que notre approche électrochimique qui peut être implantée en entreprise, a minima à des fins qualitatives.

Après avoir validé notre méthode électrochimique par comparaison avec la norme NF T 90-043, en utilisant un échantillon issu d'un électrolyseur ayant fonctionné pendant 3000 heures, nous avons décidé de pousser l'analyse plus loin pour confirmer l'efficacité de notre approche électrochimique. À cette fin, nous avons examiné un nouvel échantillon provenant d'un électrolyseur ayant fonctionné pendant seulement 72 heures, contrairement aux 3000 heures du premier test. Le Tableau 12 résume les résultats obtenus et nous incluons les résultats de l'échantillon étudié auparavant. Nous constatons que pour l'échantillon de 72 heures, la concentration de Cr(VI) mesurée par la méthode électrochimique est de 3,88 g/L, tandis que la méthode UV-Visible indique une concentration de 5,11 g/L. Cette observation renforce la fiabilité de la méthode électrochimique, car pour les deux échantillons analysés, elle a fourni des valeurs proches de celles obtenues par la méthode UV-Visible.

Tableau 12 : comparaison des concentrations résultats de concentration de Cr(VI) obtenus par les méthodes électrochimique et UV-Visible

	Méthode électrochimique (g/L)	Méthode UV-Visible, norme NF T 90-043 (g/L)
Echantillon – 72 heures	3,88	5,11
Echantillon – 3000 heures	17,37	28,64

### Comparaison méthode électrochimique et méthode UV-Visible

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont proches, ce qui signifie que notre approche électrochimique est valable pour la détection et la quantification du Cr(VI). Pour sélectionner la meilleure méthode d'analyse entre la méthode électrochimique et UV-Visible, il faut prendre en considération des critères tels que la sensibilité, la spécificité, la facilité d'utilisation, le coût et l'objectif d'utilisation.

La voltammétrie cyclique est plus sensible que la spectrométrie UV-Visible et peut détecter de faibles concentrations de Cr(VI). Cependant, elle peut être sujette à des interférences d'autres espèces réductrices ou oxydantes présentes dans l'échantillon, bien que des techniques de séparation ou des électrodes modifiées

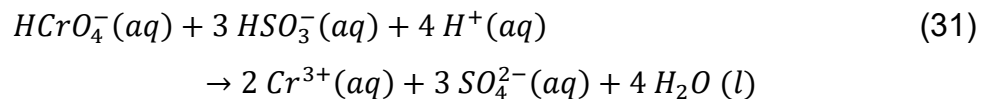
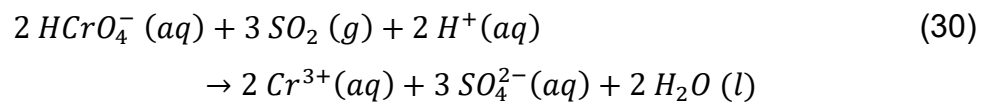
puissent améliorer sa sélectivité. En revanche, l'UV-Visible, qui utilise des réactifs spécifiques formant des complexes colorés avec le Cr(VI) offre une meilleure spécificité pour le Cr(VI), ce qui peut réduire les interférences d'autres composés dans l'échantillon étudié. D'un autre point de vue, si l'analyse doit être réalisée sur le terrain ou dans des conditions où l'équipement de laboratoire n'est pas disponible, la voltammétrie cyclique est plus adaptée que la spectrométrie UV-Visible. Dans le cas de l'entreprise Logikko, nous estimons que la méthode électrochimique est un très bon choix pour la détection du Cr(VI) ainsi que sa quantification.

## **II.4. Traitement du Cr(VI) présent dans l'électrolyseur Logikko par les sulfites**

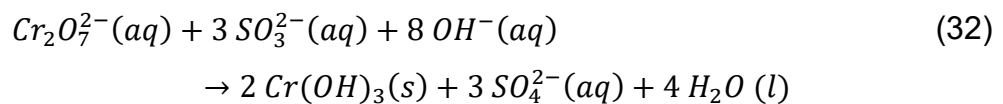
Après avoir validé la méthode électrochimique comme technique de détection et de quantification du Cr(VI) présent dans l'électrolyseur Logikko après une longue durée de fonctionnement, notre objectif suivant a été de trouver un moyen facile et peu coûteux pour réduire la quantité de Cr(VI) dans la solution électrolytique. Pour éliminer le Cr(VI) de l'eau, différentes méthodes existent. Parmi celles-ci, nous pouvons citer :

- La réduction chimique : C'est une méthode qui utilise des réactifs pour convertir les contaminants, le Cr(VI) dans notre cas, en des formes moins nocives ou plus facilement éliminables.<sup>11,12</sup>
- L'adsorption : un processus basé sur l'interaction entre la surface du matériau adsorbant et les ions du contaminant, entraînant leur accumulation à la surface du matériau plutôt que dans l'eau.<sup>13,14</sup>
- La nanorémédiation : cette méthode implique l'utilisation de nanoparticules pour le traitement des eaux contaminées par le Cr(VI), ou d'autres ions de métaux lourds.<sup>15</sup>
- La filtration par membrane : une technique de traitement de l'eau qui utilise des membranes semi-perméables pour séparer les contaminants de l'eau.<sup>16,17</sup>
- La précipitation chimique : qui est une méthode de traitement de l'eau impliquant l'ajout de réactifs chimiques pour convertir les contaminants dissous dans l'eau en formes solides qui peuvent ensuite être séparées de la phase liquide.<sup>18,19</sup>

Ces approches permettent de traiter le Cr(VI) dans l'eau. Notre objectif est de trouver une méthode adaptée au traitement du Cr(VI) dans les électrolyseurs Logikko. Nous recherchons une approche facile à implanter, économique et ne nécessitant pas des connaissances approfondies en physico-chimie. Notre stratégie consiste à utiliser des sulfites, des antioxydants dont l'utilisation est largement répandus, notamment dans le domaine alimentaire, pour réduire chimiquement le Cr(VI) en Cr(III), particulièrement lors des vidanges. Les sulfites agissent comme un agent réducteur capable de transformer le Cr(VI) en Cr(III) suivant les mécanismes réactionnels (30) et (31).



Ces réactions indiquent que les ions bisulfite  $\text{HSO}_3^-$  et le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  agissent comme des agents réducteurs pour le Cr(VI). L'espèce dominante des sulfites dépend du pH (Figure 77). A un pH bas, le  $\text{SO}_2$  est la forme prédominante et peut être efficace pour la réduction du Cr(VI) suivant la réaction (30). Plus le pH augmente, plus le  $\text{HSO}_3^-$  devient prédominant, offrant une autre voie réactionnelle, selon la réaction (31). Pour un pH supérieur à 7, l'ion sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  devient prédominant, qui peut aussi réduire le Cr(VI) en Cr(III) suivant la réaction (32):



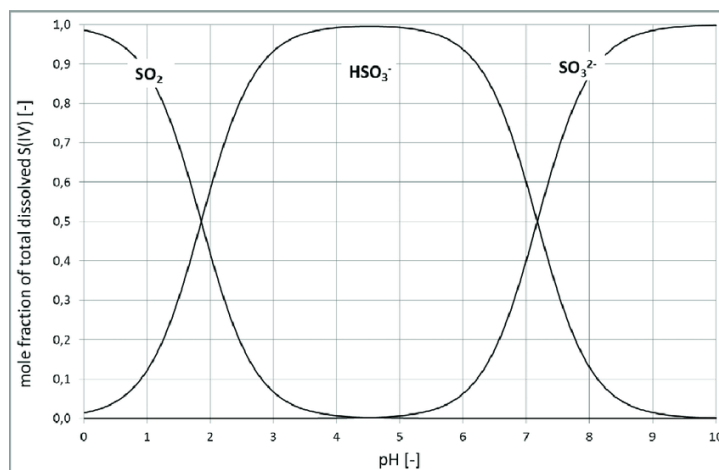


Figure 77 : domaine de prédominance des « sulfites » en fonction du pH<sup>20</sup>

Dans ce travail, nous opérons en milieu acide, un choix dicté par le fait que la détection et la quantification du Cr(VI) ont été réalisées en milieu acide. Pour cette raison, nous avons opté pour la réduction Cr(VI) en Cr(III) également en milieu acide.

#### II.4.1. Procédure expérimentale

Cette section détaille le protocole expérimental conçu pour étudier la réduction du Cr(VI) en Cr(III) en utilisant les sulfites comme agent réducteur. Au début, une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à pH 1,1 a été préparée, fournissant un environnement favorable pour la réduction des ions Cr(VI). A cette solution, 150  $\mu\text{L}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour une concentration de Cr(VI) égale à 0,01 M a été ajoutée. Ensuite, des sulfites d'une concentration égale à 0,01 M ont été introduits progressivement dans la solution contenant le Cr(VI). L'augmentation progressive du volume de sulfite ajouté permet de visualiser son impact sur la réduction du chrome hexavalent. La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour suivre la réduction du Cr(VI) en Cr(III).

#### II.4.2. Résultats et discussion

La Figure 78 illustre l'analyse des courbes de voltampérométrie cyclique, qui montre l'apparition d'un pic de réduction du Cr(VI) en Cr(III) après l'ajout de 150  $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  au voisinage de 0,5 V vs Ag/AgCl. Suite à l'ajout des sulfites à la solution, une baisse significative a été constatée dans l'intensité des pics de réduction de Cr(VI) en Cr(III), illustrée par les courbes en dégradé bleu. Cela indique que la réduction chimique du Cr(VI) en Cr(III), conformément aux équations chimiques proposées (30) et (31), a bien été efficace. En effet, l'ajout progressif des sulfites à la solution avec du Cr(VI) entraîne une réduction continue jusqu'à ce que,

avec l'ajout de 2000  $\mu\text{L}$  de sulfite, la courbe verte indique que tout le Cr(VI) a disparu, se superposant presque à la courbe rouge initiale du "blanc". Cette transformation est illustrée dans la Figure 78, qui démontre que la réaction de réduction s'est produite jusqu'à l'élimination complète du Cr(VI) observable électrochimiquement. Il est nécessaire de noter que les variations observées entre 1,1 et 1,3 V vs Ag/AgCl, concernant le pic d'oxyde d'or, sont principalement dues à l'interaction entre le  $\text{SO}_2$  et la surface de l'électrode d'or ce qui impact les processus électrochimique à cette surface et ces potentiels.

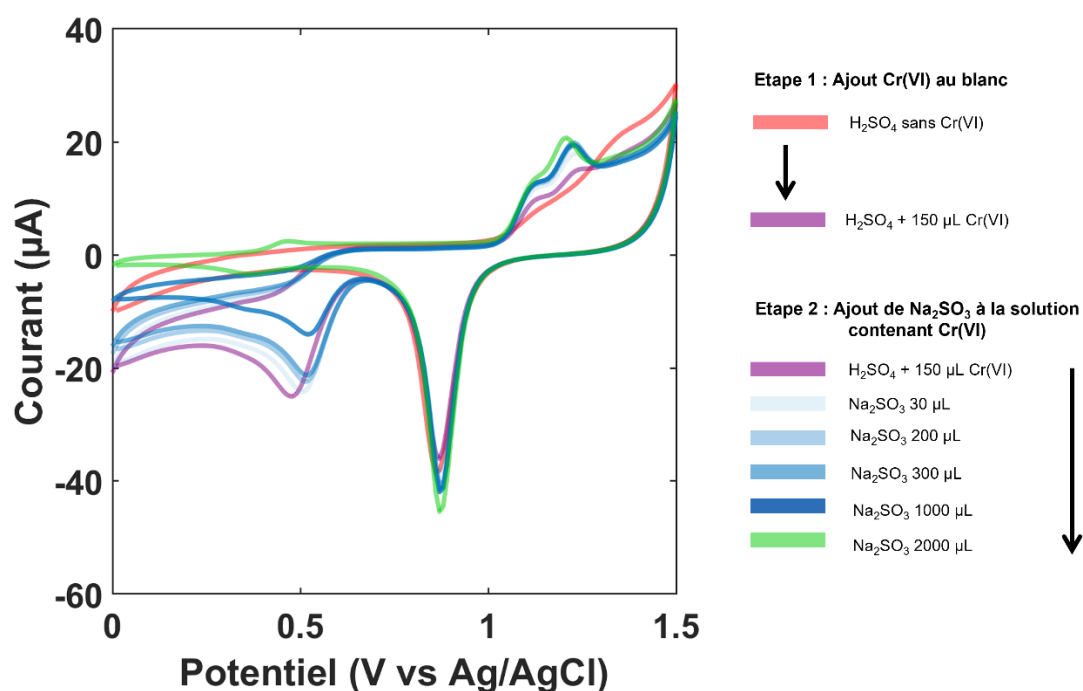


Figure 78 : Voltammogrammes illustrant la réduction chimique progressive du Cr(VI) par addition de sulfites, avec le code couleur: rouge pour l'expérience contrôle, violet après addition de Cr(VI), et bleu à vert pour les augmentations progressives de sulfites

Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment sa simplicité, son faible coût, et sa capacité à réduire significativement les concentrations du Cr(VI). Lorsque comparée à d'autres méthodes, l'utilisation des sulfites, produit facilement accessible et commercialisé sous forme de solutions aqueuses concentrées dans le domaine agroalimentaire, se distingue par sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre, ce qui est un avantage conséquent dans le contexte des électrolyseurs Logikko.

Comme perspectives futures, il serait intéressant d'explorer l'efficacité de différentes concentrations de sulfites pour la réduction du Cr(VI) en Cr(III). Il est également important d'étudier l'impact de la variation du pH et de la température sur

la réduction du Cr(VI) pour mieux comprendre les conditions optimales de réaction. En outre, une comparaison de notre méthode avec celles documentées dans la littérature pourrait nous offrir des perspectives plus larges sur l'efficacité relative des sulfites.

## **II.5. Electrode macroporeuse pour l'amélioration de la limite de détection**

Dans le cadre de notre recherche visant à optimiser la détection et de la quantification du Cr(VI) dans les électrolyseurs alcalins équipés d'électrodes en acier inox 316 L, nous avons cherché à améliorer les limites de détection de ce métal lourd. Après avoir réussi à détecter, quantifier et traiter efficacement le chrome hexavalent présent dans les systèmes de l'entreprise Logikko, nous avons orienté notre recherche vers l'amélioration de la sensibilité de nos méthodes de détection. L'utilisation d'électrodes macroporeuses, sujet d'étude et d'expertise du laboratoire depuis plusieurs années, est une solution prometteuse pour cet objectif.

La fabrication de ce genre d'électrodes dans notre laboratoire utilise la méthode de Langmuir-Blodgett qui permet le dépôt de couches de billes de silice sur un matériau d'électrode (de géométrie plane ou cylindrique), suivie d'une électrodéposition d'or pour la création d'une structure macroporeuse après l'élimination des billes de silice.<sup>21</sup>

### **II.5.1. Fabrication d'électrodes macroporeuses**

Les billes de silice, fabriquées selon un procédé classique d'hydrolyse-condensation (de type Stöber) et fonctionnalisées par des groupements -NH<sub>2</sub> à leur surface, sont délicatement dispersées à l'interface air-eau d'une cuve de Langmuir KSV-NIMA (Figure 79-a et b). En comprimant les billes entre deux barrières mobiles, nous obtenons un arrangement relativement ordonné et uniforme. Cette étape cruciale permet d'obtenir une couche de billes compacte. Une fois le film de Langmuir comprimé, le substrat destiné à devenir l'électrode macroporeuse est immergé rapidement à travers l'interface jusqu'à la profondeur souhaitée (Figure 79-c). Par la suite, un bras articulé remonte lentement le substrat, ce qui permet au film de se déposer en monocouche sur la surface du substrat (Figure 79-d). Ce processus peut être répété pour augmenter le nombre de dépôts et donc l'épaisseur de la couche de silice.

Pour notre étude, nous avons utilisé comme substrat un fil d'or cylindrique (Figure 80-a) de diamètre 250  $\mu\text{m}$  sur lequel nous faisons un dépôt de billes de silice en utilisant la méthode Langmuir-Blodgett (Figure 80-b). Sur ce fil recouvert de billes de silice, nous réalisons ensuite une électrodéposition d'or (Figure 80-c) qui va remplir les interstices entre les billes, créant ainsi un réseau macroporeux une fois que celles-ci auront été éliminées (Figure 80-d). Pour ce faire, nous traitons les électrodes avec de l'acide fluorhydrique (HF), qui dissout les billes de silice sans altérer l'or électrodéposé. Le résultat final est une structure macroporeuse d'or sur l'électrode, offrant une surface électrochimiquement active beaucoup plus importante et donc une sensibilité accrue pour la détection de diverses espèces chimiques. La caractérisation structurale de notre électrode macroporeuse en or en utilisant le MEB (Figure 81) a confirmé la réussite de sa fabrication, révélant une modification de la surface du fil d'or par une structure uniforme avec des pores interconnectés, essentielle pour une sensibilité accrue en détection. La surface du fil (Figure 81-b) montre des macroporosités nettement définies, la coupe transversale (Figure 81-c) permet de mesurer l'épaisseur de la couche poreuse, et la vue de dessus (Figure 81-d) illustre la géométrie régulière des pores après le retrait des billes de silice.

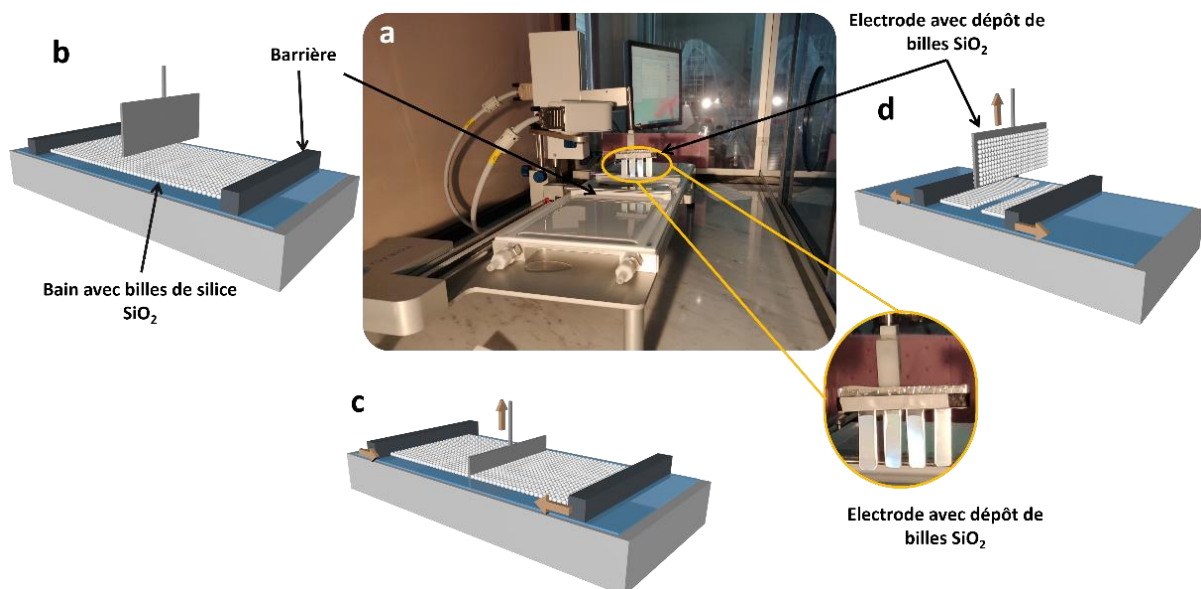


Figure 79 : processus de fabrication des électrodes macroporeuses avec billes de silice : a) photo d'une cuve de Langmuir avec des électrodes sur lesquelles nous pouvons voir le dépôt de silice comme résultat final ; b) illustration 3D de la dispersion des billes de silice à la surface air-eau d'une cuve de Langmuir ; c) immersion du substrat pour la déposition des billes ; d) résultat après immersion et préparation pour l'électrodéposition d'or.

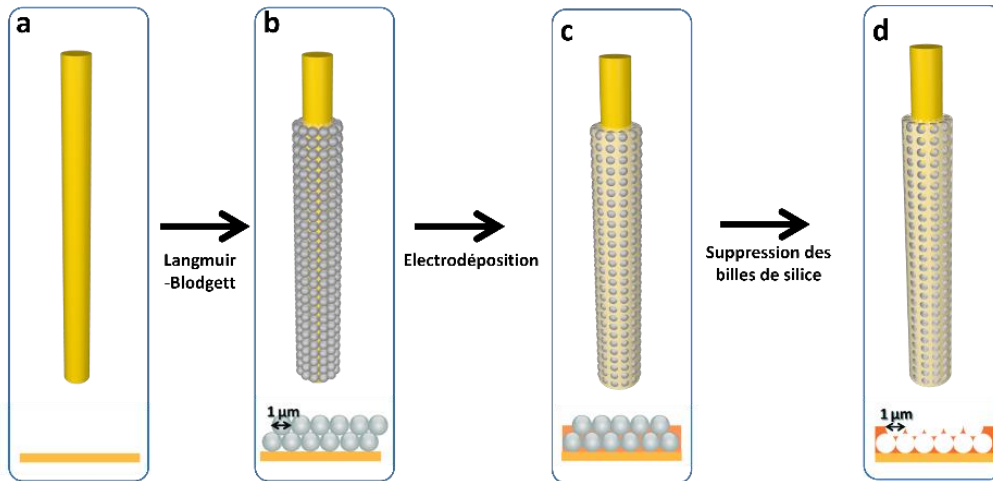


Figure 80 : étapes de fabrication d'une électrode macroporeuse en or ; a) fil d'or de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre utilisé comme substrat ; b) dépôt de billes de silice sur le fil d'or par la méthode Langmuir-Blodgett ; c) électrodéposition d'or sur le fil recouvert de billes de silice ; d) structure macroporeuse d'or après élimination des billes de silice par traitement avec l'acide fluorhydrique.

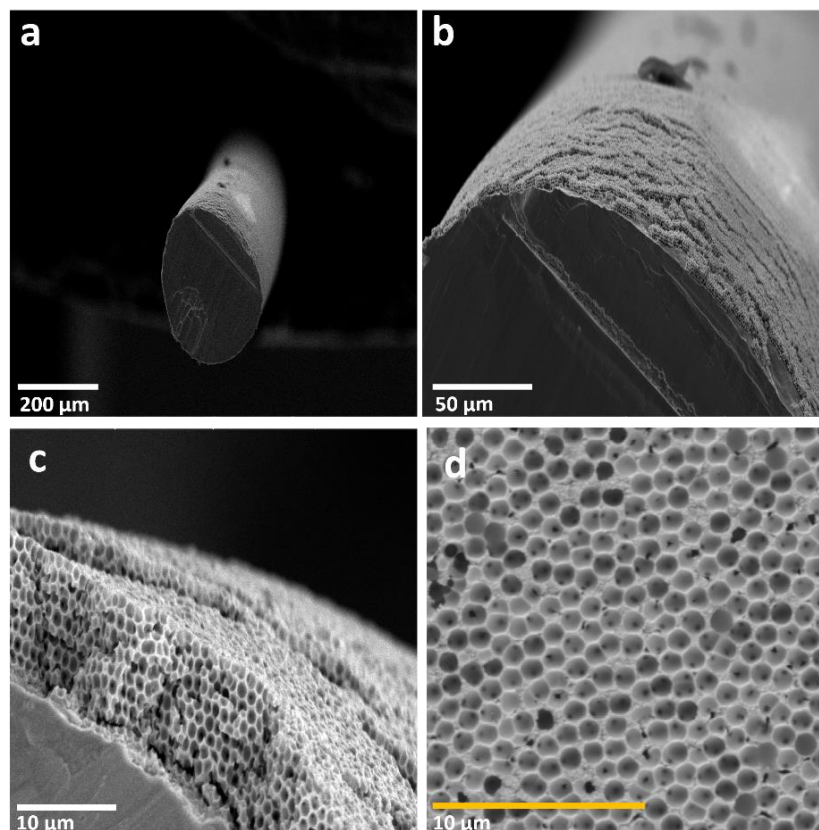


Figure 81 : cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode macroporeuse en or développée pour l'amélioration de la limite de détection; a) vue d'ensemble du fil d'or transformé en électrode macroporeuse; b) détail de la macroporosité à la surface du fil d'or; c) coupe transversale montrant les multiples couches d'or électrodéposées; d) vue de la surface illustrant la géométrie des pores après élimination des billes de silice

## II.5.2. Évaluation des électrodes macroporeuses pour la détection du Cr(VI)

Dans cette partie, nous analysons l'efficacité des électrodes macroporeuses en or comparées à des électrodes non macroporeuses (fil d'or standard) pour la détection du chrome (VI). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées pour la détection du Cr(VI) avec une électrode de travail conventionnelle de type disque (3mm).

Nous avons commencé par comparer les pics de réduction de l'oxyde d'or sur les deux types d'électrodes dans une solution sans les ions Cr(VI) (Figure 82-a). Nous avons constaté que le pic de réduction au voisinage de 0,8 V vs Ag/AgCl est significativement plus élevé pour l'électrode macroporeuse, ce qui confirme que la surface électrochimiquement active est plus grande, l'aire du pic étant directement proportionnelle à la surface de l'électrode. Toutefois, lors de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) à 0,5 V vs Ag/AgCl, nous n'avons pas observé l'amélioration attendue, les niveaux de courant des pics de réduction étant similaires pour les deux types d'électrodes, comme illustré dans la Figure 82-b après ajout de 50  $\mu\text{L}$  de Cr(VI) et dans la Figure 82-c après ajout de 100  $\mu\text{L}$  de Cr(VI).

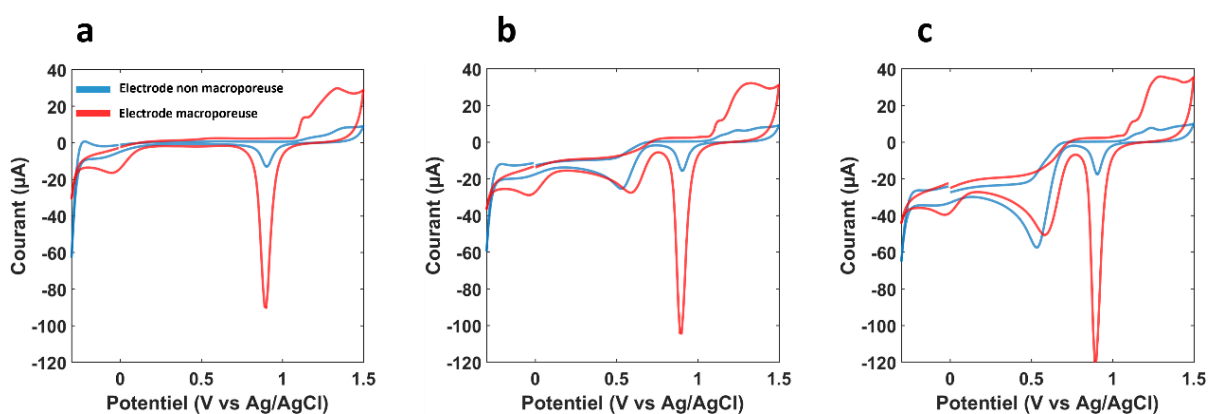


Figure 82 : Comparaison des réponses voltamétriques d'électrodes macroporeuses et non macroporeuses en présence de Cr(VI) ; a) Voltamogrammes de référence 'Blanc' sans Cr(VI) ; b) voltamogrammes après ajout de 50  $\mu\text{L}$  de Cr(VI) ; c) voltamogrammes après ajout de 100  $\mu\text{L}$  de Cr(VI)

Cette observation inattendue soulève des questions sur l'efficacité de l'électrode macroporeuse dans l'amélioration de la détection du Cr(VI). Nous pouvons supposer que la cinétique de la réaction de réduction du Cr(VI) en Cr(III) est lente ou bien complexe, ce qui peut limiter l'efficacité de la détection, même avec une électrode

macroporeuse avec une grande surface spécifique. Une autre explication plausible est la manière dont le Cr(VI) s'adsorbe et se désorbe de la surface de l'électrode ce qui peut grandement affecter la sensibilité de détection. Une adsorption insuffisante ou une désorption trop rapide pourrait réduire l'efficacité de détection de l'électrode.

## II.6. Conclusion

Ce travail a permis d'approfondir des aspects cruciaux pour l'amélioration des électrolyseurs Logikko, en se concentrant notamment sur la détection électrochimique et la neutralisation du Cr(VI). Une méthode efficace a été mise au point pour la détection et la quantification du Cr(VI) dans les électrolyseurs alcalins, en utilisant la voltammétrie cyclique comme outil clé. Cette approche s'est avérée sensible, pratique, économique, fiable et bien adaptée à l'environnement R&D de Logikko. Après la détection et la quantification, une stratégie a été développée pour réduire et éliminer le Cr(VI) présent dans les électrolyseurs Logikko. De plus, nous avons tenté d'améliorer la limite de détection du Cr(VI) avec notre méthode électrochimique en employant des électrodes macroporeuses qui offrent une surface active étendue censée améliorer la détection du Cr(VI). Toutefois, les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation de la surface active par l'utilisation d'électrodes macroporeuses n'a pas entraîné l'amélioration attendue dans la détection du Cr(VI), ce qui souligne la complexité des interactions de surface et la cinétique des réactions impliquant cette espèce.

Considérant l'importance du traitement du Cr(VI), il est primordial de développer des techniques avancées de caractérisation des matériaux d'électrodes pour éviter l'emploi de métaux susceptibles de libérer des contaminants nocifs tels que le Cr(VI). Dans cette perspective, nous nous dirigeons vers le développement de telles techniques, ce qui ouvre la voie vers la conception d'électrolyseurs plus sûrs et respectueux de l'environnement.

# III. Mesures de résistance pour l'évaluation « sans fil » de l'activité électrocatalytique

## III.1. Introduction

La recherche dédiée à la conception et à la caractérisation de catalyseurs efficaces pour la conversion et le stockage d'énergie figure parmi les domaines les plus actifs et innovants des sciences des matériaux.<sup>22-25</sup> Les méthodes électrochimiques conventionnelles sont largement utilisées dans ce domaine afin d'évaluer l'activité électrocatalytique de ces matériaux, en se focalisant sur leurs changements cinétiques et thermodynamiques.<sup>26-28</sup> En parallèle, l'électrochimie bipolaire (EBP) est une méthode intéressante et non conventionnelle pour l'étude du comportement électrocatalytique de ces matériaux conducteurs.<sup>29</sup> Cette approche, caractérisée par sa nature « sans fil » se base sur la polarisation asymétrique d'un objet conducteur sous l'effet d'un champ électrique externe ( $\epsilon$ ).<sup>30-35</sup> Dans ce cas, une différence de potentiel de polarisation ( $\Delta V$ ) est générée entre les deux extrémités de l'objet qui constitue ainsi une électrode bipolaire. Quand  $\Delta V$  dépasse un certain seuil thermodynamique ( $\Delta V_{min}$ ), des réactions redox se produisent aux bords de l'électrode bipolaire.

Un avantage notable de l'EBP par rapport à l'électrochimie classique est sa capacité à fonctionner sans connexion directe à une source de tension extérieure, ce qui offre une grande flexibilité expérimentale. Cela ouvre la voie au développement de techniques innovantes pour mesurer l'activité électrocatalytique d'un catalyseur.<sup>36-40</sup> A titre d'exemple, Anderson et al. ont étudié le comportement électrocatalytique d'un ensemble d'ultramicroélectrodes Au/Ni en couplant la réaction de HER à l'émission lumineuse résultant de phénomènes d'électrochimiluminescence (ECL).<sup>40</sup> De même, Crooks et al. ont adopté une approche alternative en utilisant un système d'électrodes bipolaires Janus constitué d'un agencement de microbandes Ag ou Cr reliées au catalyseur métallique étudié.<sup>36-38</sup> Dans ce système, l'HER se produisant à l'extrémité cathodique entraîne l'électrodissolution des microbandes à l'extrémité anodique, offrant ainsi une lecture directe et innovante de l'activité électrocatalytique.

Poursuivant dans cette voie, nous avons étudié dans ce travail le couplage de l'EBP avec des polymères conducteurs (PC) pour analyser le comportement électrocatalytique des catalyseurs. Ces PC, caractérisés par leurs liaisons  $\pi$ -conjuguées, jouent un rôle clé dans la transition isolant/conducteur déclenchée par un processus de dopage électrochimique. Cette transition est caractérisée par les cycles de charge et décharge où le polymère alterne entre un état isolant (non chargé) et un état conducteur (chargé). Durant la phase de charge (oxydation), des ions sont incorporés dans le polymère tandis que des électrons sont retirés, ce qui augmente sa conductivité au point de le rendre conducteur. Inversement, le processus de décharge (réduction) implique l'ajout d'électrons et le retrait de ces ions, retournant le polymère à son état isolant et non dopé. Ces PC sont utilisés dans un nombre croissant d'applications, allant de la détection et du stockage d'énergie à la bioélectronique.<sup>41-45</sup> Leur réversibilité et stabilité lors de la transition isolant/conducteur dépendent essentiellement de la mobilité des porteurs de charge dans le polymère, de la structure chimique du monomère et de la conformation spatiale des oligomères.<sup>46,47</sup> Dans ce cadre, la famille des 3,4-alkoxythiophènes a attiré l'attention grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, optiques et électriques.<sup>48,49</sup> Parmi eux, le poly-3,4-ortho-xylendioxythiophène (PXDOT) se distingue par sa stabilité électrochimique élevée et une transition charge/décharge rapide.<sup>50-53</sup> Nous avons exploité ces propriétés pour développer un système d'analyse basé sur l'EBP, capable d'évaluer l'activité électrocatalytique dans les réactions de dégagement d'hydrogène (HER) et d'oxygène (OER), en s'appuyant sur les changements de résistance des PC.

## III.2. Procédure expérimentale

Pour mener à bien nos expériences, nous avons utilisé une série de réactifs et de matériaux spécifiques. Parmi eux, le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ , Aldrich, 99 %) a été choisi pour sa haute pureté, ainsi qu'une solution de placage de nickel pour une finition semi-brillante (Alfa Aesar). Le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP, Aldrich, 99 %) et l'acétonitrile anhydre (ACN, Aldrich, 99,9 %) ont également été sélectionnés pour leur qualité et utilisés tels quels dans nos procédures. En outre, le 3,4-ortho-xylendioxythiophène (XDOT) a été synthétisé directement dans notre

laboratoire en suivant une méthode éprouvée et publiée pour la synthèse des 3,4-alcoxythiophènes.<sup>54,55</sup>

Les microélectrodes interdigitées (IDME) ont été acquises chez Metrohm et se composent de 250 paires d'électrodes en or (Au) ou platine (Pt), d'une largeur de 5  $\mu\text{m}$ , d'une longueur de 6760  $\mu\text{m}$  et d'un écartement de 5  $\mu\text{m}$ . Un schéma descriptif est présenté à la Figure 83. Toutes les expériences d'électrochimie ont été réalisées en utilisant un potentiostat PalmSens4 contrôlé par le logiciel PSTrace.

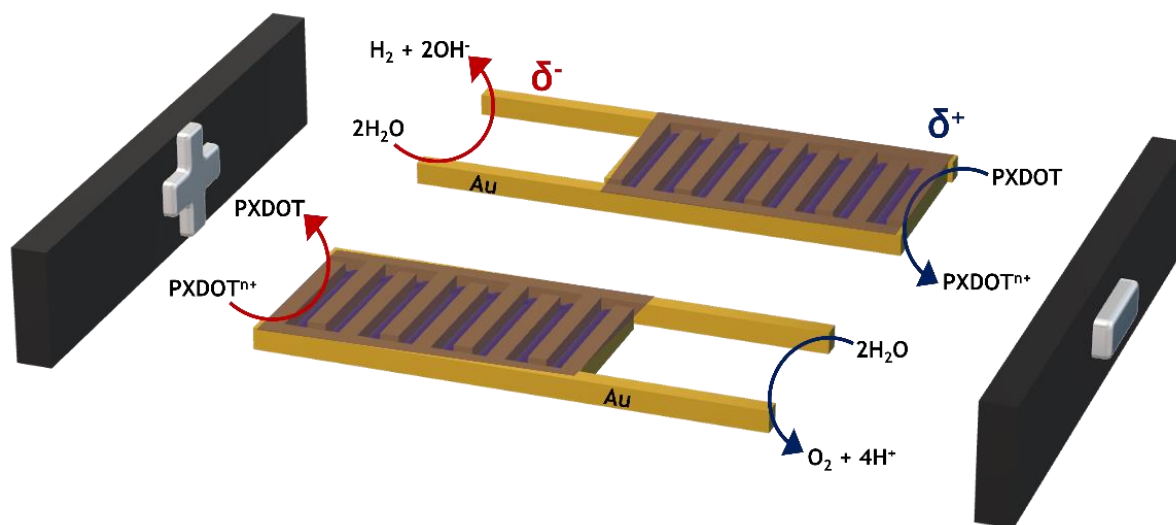


Figure 83 : Illustration schématique d'un dispositif avec des microélectrodes interdigitées (IDME) en Au modifiées, avec les réactions chimiques associées. Les parties jaune et violette représentent respectivement la structure en peigne interdigitée en Au et le PXDOT. La distance entre les électrodes-sources est de 5 cm et la longueur de l'objet bipolaire est d'environ 2,25 cm

La polymérisation électrochimique et les caractérisations de charge/décharge du PXDOT ont été réalisées selon des protocoles bien établis, en utilisant la méthode de conductance électrochimique in situ. Elle repose sur la mesure de la conductance électrique d'un matériau en effectuant simultanément l'électrolyse, et permet d'observer les changements de conductivité des PC quand ils perdent un électron (dopé) ou gagnent un électron (dédopé).<sup>52</sup> Dans ce système, une contre-électrode en feuille de platine, placée parallèlement à l'IDME servant d'électrode de travail, et une électrode de référence Ag/AgNO<sub>3</sub> faite maison, ont été utilisées. Pour simplifier, toutes les valeurs de potentiel sont rapportées à l'électrode Ag/AgCl. L'électropolymérisation du XDOT a été effectuée dans une solution TBAP/ACN de 0,1 M contenant 10 mM de monomère. Toutes les électropolymérisations potentiostatiques ont été réalisées en appliquant un potentiel  $E_d = 0,82 \text{ V}$  par rapport à Ag/AgCl. Cette procédure a été

menée jusqu'à ce que la conductance atteigne la zone du film mince (Figure 84),<sup>47,56</sup> ce qui garantit la formation d'une couche uniforme et fonctionnelle. Le dépôt électrochimique de nickel est réalisé dans une cellule à trois électrodes contenant une solution de nickel commerciale, en appliquant un potentiel  $E_d = -0,85 V$  par rapport à Ag/AgCl pendant  $t_d = 150 s$ , et en utilisant les branches de connexion qui sont opposées aux interdigitations de l'IDME comme électrode de travail.

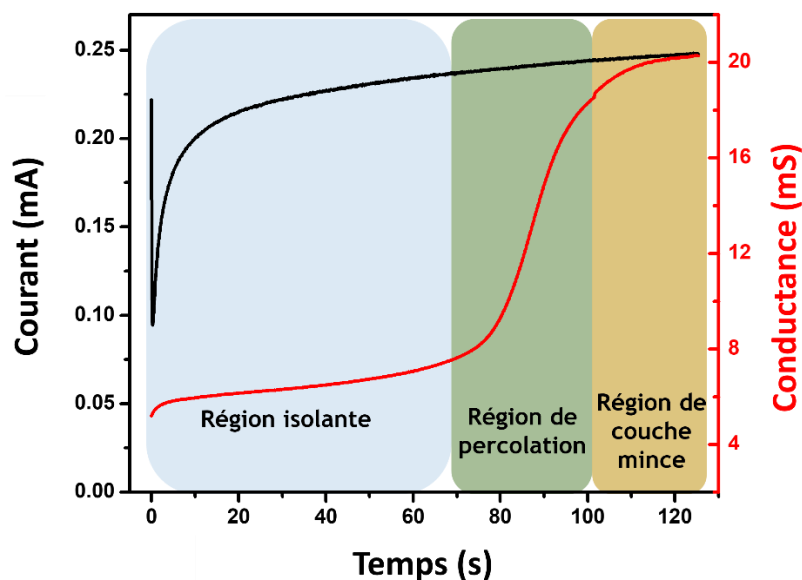


Figure 84 : courant transitoire potentiostatique (ligne noire) et profil de conductance (ligne rouge) obtenus pendant l'électropolymérisation de XDOT (10 mM) dans une solution de TBAP/ACN 0,1 M,  $E_d = 0,82 V$  par rapport à Ag/AgCl. Le graphique montre les différentes régions de conductance le long du dépôt du polymère conducteur.

L'évaluation potentiodynamique des réactions HER et OER a été réalisée en utilisant une cellule à trois électrodes contenant une solution aqueuse de  $LiClO_4$  à 0,1 M. Des disques en or, platine et un alliage Ni/Au d'un diamètre de 1 mm ont été utilisés comme électrodes de travail. Une grille de platine a été utilisée comme contre-électrode et Ag/AgCl comme électrode de référence.

Les mesures électrochimiques bipolaires ont été effectuées dans 10 mL d'une solution aqueuse de  $LiClO_4$  à 5 mM. L'électrode bipolaire IDME modifiée a été placée au centre d'une cellule bipolaire entre deux électrodes conductrices en graphite espacées de 5 cm aux extrémités de la cellule. La longueur totale du dispositif bipolaire est de 2,25 cm. La résistance du film polymère a été mesurée ex-situ à l'aide d'un multimètre commercial (MUL-285 STEREN®). L'état initial du polymère conducteur a été choisi en fonction de la réaction couplée d'intérêt. La réduction de l'eau (HER) est

associée à la transition isolant/conducteur du PXDOT, nécessitant l'état neutre du polymère. Par contre, l'oxydation de l'eau OER est couplée à la transition conducteur/isolant, d'où l'importance de l'état chargé. La caractérisation par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie à dispersion d'énergie en rayons X a été réalisée à l'aide d'un microscope Vega 3 Tescan à 20,0 kV.

### III.3. Résultats et discussions

Le potentiel seuil ( $E_{seuil}$ ) de la charge/décharge du PXDOT et l'oxydation/réduction de l'eau sur la surface d'une électrode en or ont été évalués (Figure 85-a). Le comportement redox potentiodynamique du PXDOT montre un signal voltamétrique quasi-symétrique, avec une séparation de pics de 200 mV ( $\Delta E_p$ ) (Figure 85-a ligne grise). De plus, le profil de conductance présente un potentiel de transition conducteur/isolant autour de -0,7 V vs Ag/AgCl, avec une valeur d'hystérésis relativement faible ( $\Delta G = 50$  mV). Les petites valeurs de  $\Delta E_p$  et  $\Delta G$  indiquent un processus de charge/décharge rapide et réversible, associé à une matrice polymère bien ordonnée. Étant donné que ce potentiel de transition est situé entre les valeurs de potentiel seuil expérimentales requises pour déclencher l'HER et l'OER (-1,25 V et 1,64 V vs Ag/AgCl, respectivement), le PXDOT est présenté comme un matériau candidat prometteur pour évaluer l'activité électrocatalytique envers les réactions de décomposition de l'eau via des changements de résistance.

À partir des valeurs  $E_{seuil}$ , il est possible d'évaluer le champ électrique ( $\epsilon$ ) qui permet l'induction des réactions redox couplées. L'HER est évalué par l'oxydation du PXDOT ( $0,26 \text{ V cm}^{-1}$ ) et l'OER avec la réduction du  $\text{PXDOT}^{n+}$  ( $1,05 \text{ V cm}^{-1}$ ). Le champ électrique requis pour passer entre l'état conducteur et isolant du polymère, couplé avec l'OER/HER correspondant, a été évalué en utilisant deux Au-PXDOT-IDME séparés. Si le film polymère est dans son état conducteur au début de l'expérience, il est possible de coupler l'oxydation de l'eau et la réduction du  $\text{PXDOT}^{n+}$  aux extrémités opposées de l'électrode bipolaire. L'électrode bipolaire constitué d'Au-PXDOT<sup>n+</sup>-IDME a été placé au centre d'une cellule bipolaire, contenant une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  5 mM. Afin de déclencher des réactions redox à chaque extrémité du dispositif, le champ électrique appliqué doit être suffisamment élevé pour polariser de manière asymétrique l'électrode bipolaire.

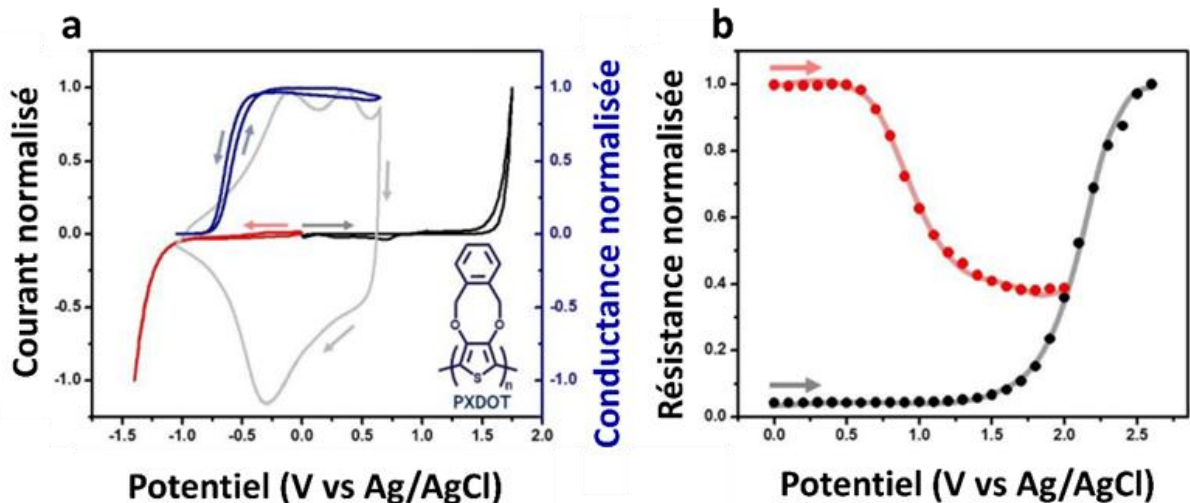


Figure 85 : (a) Étude électrochimique simultanée (ligne grise) et de conductance (ligne bleue) d'un film de PXDOT dans une solution de TBAP/ACN 0,1 M sans monomère, et l'oxydation potentiodynamique (ligne noire) et la réduction (ligne rouge) de l'eau sur une électrode en Au dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  0,1 M,  $v = 10 \text{ mV/s}$ . (b) Variation de la résistance normalisée en fonction du champ électrique appliqué sur deux dispositifs électrodes bipolaires IDME Au-PXDOT, chacun dans un état initial différent (conducteur ou isolant), mesurée dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  à 5 mM. La courbe rouge illustre le cas où l'oxydation du polymère est couplée à la réduction de l'eau, tandis que la courbe noire indique la situation où la réduction du polymère est associée à l'oxydation de l'eau.

Pour des valeurs de champ électrique inférieures à  $1,7 \text{ V cm}^{-1}$ , la résistance reste constante puisqu'il n'y a pas assez de force motrice pour déclencher les réactions redox (Figure 85-b, points noirs). Au-dessus du potentiel seuil, le  $\Delta V$  entre les extrémités de l'électrode bipolaire est suffisamment élevé pour induire l'oxydation de l'eau et la réduction du  $\text{PXDOT}^{n+}$ , entraînant la transition du polymère vers son état isolant. En effet, la valeur de la résistance entre les interdigitations augmente en fonction du champ électrique appliqué (Figure 85-b). Comme la fraction de l'électrode bipolaire où se déroule la réaction électrochimique dépend du champ électrique<sup>57,58</sup>, pour des valeurs de  $\epsilon$  appliquées plus élevées, la portion dopée du polymère  $\pi$ -conjugué diminue, entraînant une augmentation proportionnelle de la résistance. Au contraire, lorsque l'état initial du polymère est sous sa forme isolante, l'oxydation du PXDOT peut être couplée à la réduction de l'eau. Là encore, pour des valeurs de champ électrique inférieures au potentiel seuil ( $0,6 \text{ V cm}^{-1}$ ), aucune variation significative de résistance n'a été mesurée. Au-dessus de cette valeur, le  $\Delta V$  induit l'oxydation du PXDOT en sa forme dopée et la réduction de l'eau (Figure 85-b, points rouges). Dans ce cas, la résistance est inversement dépendante du  $\epsilon$  appliqué. Donc,

pour des valeurs de champ électrique plus élevées, la fraction chargée du film augmente, produisant une baisse de la résistance mesurée.

Après cette série d'expériences, nous avons décidé d'étendre l'approche à d'autres surfaces métalliques, c'est-à-dire le Pt et le Ni, afin d'évaluer leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau via des changements de résistance. Pour cela, des IDME en Pt disponibles dans le commerce et des IDME en Ni/Au modifiées électrochimiquement ont été utilisées. Comme mentionné précédemment, le dépôt électrochimique de Ni a été réalisé en utilisant les branches de connexion de l'IDME comme électrodes de travail. Après le dépôt électrochimique de Ni en mode potentiostatique, trois sections bien définies ont été distinguées par MEB et EDX : la région Ni/Au, la section centrale en Au et l'extrémité de type peigne interdigitée modifiée par le PXDOT (voir Figure 86).

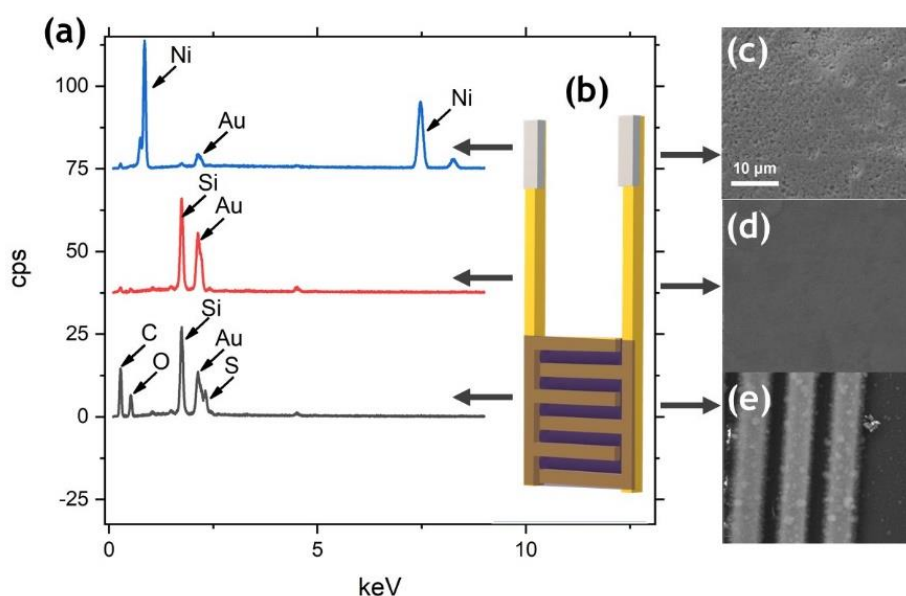


Figure 86: a) signaux EDX pour mesurer le pic d'émission du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'or et du nickel dans trois régions différentes de l'électrode bipolaire modifiée Ni/Au-IDME. (b) Illustration schématique du dispositif Ni/Au-IDME, où les parties grises, jaunes et violettes représentent respectivement la couche de Ni électrodéposée, la structure en peigne interdigitée en or et le PXDOT. c) imagerie MEB de la région Ni/Au ; d) imagerie MEB de la région Au ; e) région PXDOT.

Les changements de résistance en fonction du champ électrique appliqué, évalués en utilisant séparément le Pt-PXDOT-IDME et le Ni/Au-PXDOT-IDME, montrent un profil similaire à celui obtenu avec l'au pour les réactions de décomposition de l'eau. Ainsi, lorsque l'OER est couplé à la réduction du PXDOT<sup>nt</sup>, des champs électriques au-dessus du potentiel seuil (1,51 et 1,32 V cm<sup>-1</sup>, pour Pt et

Ni/Au respectivement) sont nécessaires pour induire les réactions redox, ce qui entraîne une augmentation correspondante de la résistance du polymère situé entre les interdigitations (Figure 87 et Figure 88-a, points noirs).

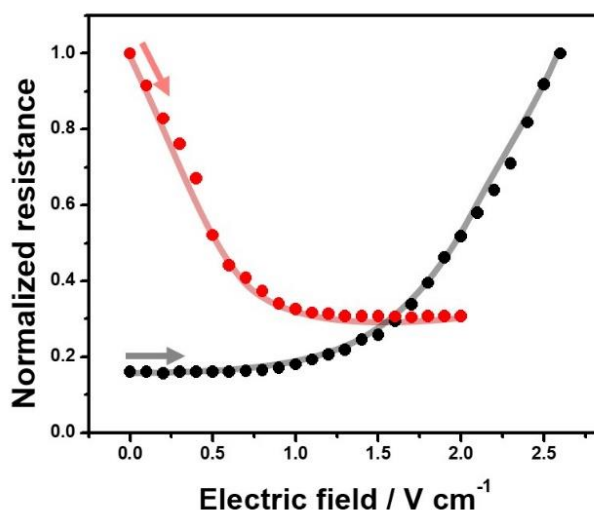


Figure 87 : représentation graphique de la résistance normalisée en fonction du champ électrique appliqué, ressenti par une électrode bipolaire Pt-PXDOT IDME ayant différents états conducteurs initiaux, obtenu dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  à 5 mM.

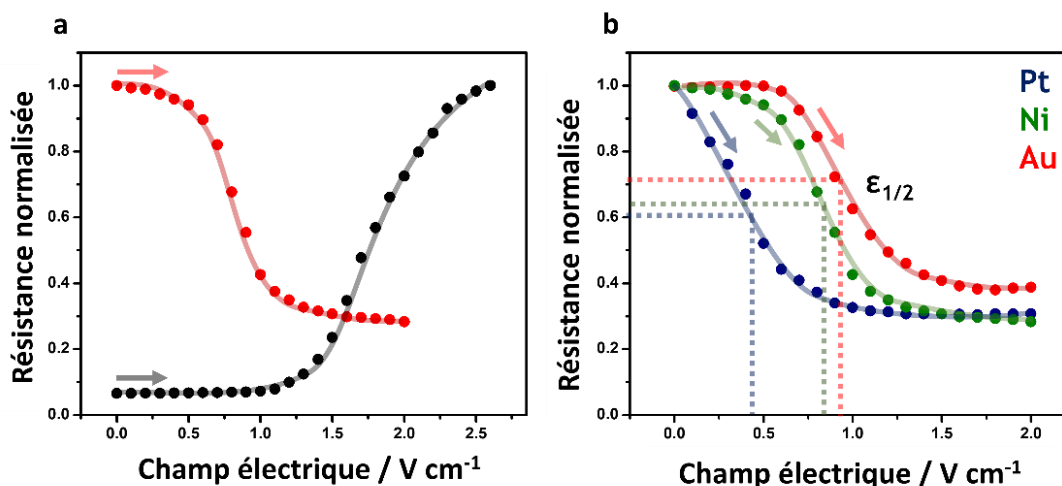


Figure 88 : a) tracé de la résistance normalisée en fonction du champ électrique appliqué subi par une électrode bipolaire IDME Ni/Au-PXDOT, ayant différents états conducteurs initiaux, obtenu dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  5 mM. La courbe rouge permet d'évaluer le champ électrique seuil de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), et la courbe noire est l'analogue pour la réaction d'évolution d'oxygène (OER) ; b) Tracé de la résistance normalisée en fonction du champ électrique appliqué pour évaluer l'activité HER des électrodes bipolaires IDME PXDOT de Pt, Au et Ni/Au (représentés respectivement par des points bleus, rouges et verts) passant de l'état isolant à l'état conducteur, obtenu dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  5 mM.

Dans le cas de l'HER, en raison de la proximité de son potentiel seuil et du potentiel de transition du PXDOT (Figure 89), l'induction des réactions redox couplées se produit à des valeurs de champ électrique appliquées relativement faibles. Par exemple, lors de l'utilisation de l'électrode Ni/Au, des valeurs de champ électrique de seulement  $0,58 \text{ V cm}^{-1}$  sont nécessaires pour déclencher l'oxydation et la réduction correspondantes du PXDOT et de l'eau, respectivement (Figure 88-a, points rouges). Cet effet est encore plus prononcé lors de l'utilisation du dispositif bipolaire Pt-PXDOT IDME puisque la baisse caractéristique de résistance est obtenue dès  $0,1 \text{ V.cm}^{-1}$ .

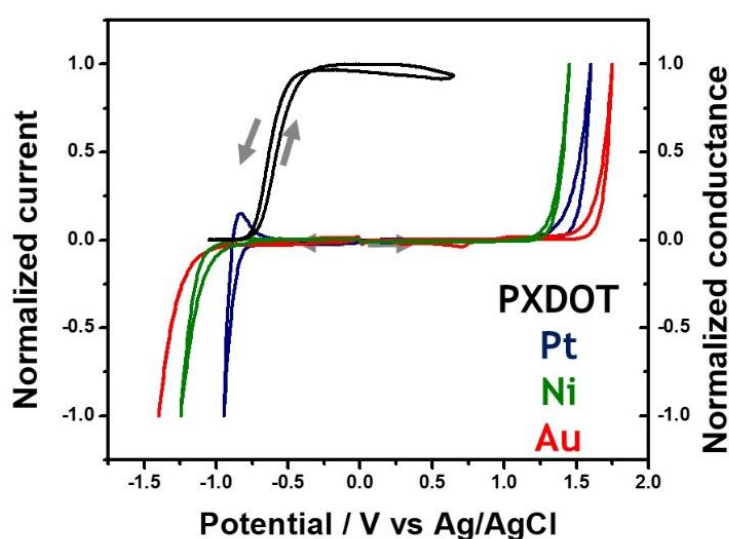


Figure 89 : profil caractéristique de conductance obtenu pendant le processus de charge/décharge d'un film de PXDOT dans une solution de 0,1 M TBAP/ACN sans monomère (ligne noire), et l'oxydation et la réduction potentiodynamiques de l'eau sur une électrode en Au (ligne rouge), Pt (ligne bleue) et Ni/Au (ligne verte) dans une solution aqueuse de 0,1 M LiClO<sub>4</sub>,  $v = 10 \text{ mV/s}$ .

Enfin, nous comparons l'activité électrocatalytique des différents dispositifs afin d'évaluer quelle surface métallique est un électrocatalyseur plus efficace pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) et la réaction de dégagement d'oxygène (OER). Les valeurs de  $E_{\text{seuil}}$  pour les deux réactions et pour chaque électrode démontrent que le Pt présente une activité électrocatalytique supérieure pour le HER, tandis que la surface Au plaquée de Ni est un meilleur électrocatalyseur pour l'OER (Tableau 13). Puisque le potentiel de transition conducteur/isolant seuil du PXDOT reste constant, le  $\epsilon$  devrait uniquement dépendre des valeurs de  $E_{\text{seuil}}$  pour les réactions de décomposition de l'eau, obtenues avec chaque matériau d'électrode.

Ainsi, il est possible de comparer les différentes surfaces métalliques en termes de valeurs de champ électrique. Par exemple, le Pt et la surface Ni/Au présentent les valeurs de  $\epsilon$  les plus basses pour déclencher l'HER ( $0,08 \text{ V cm}^{-1}$ ) et l'OER ( $0,92 \text{ V cm}^{-1}$ ), respectivement (Tableau 13).

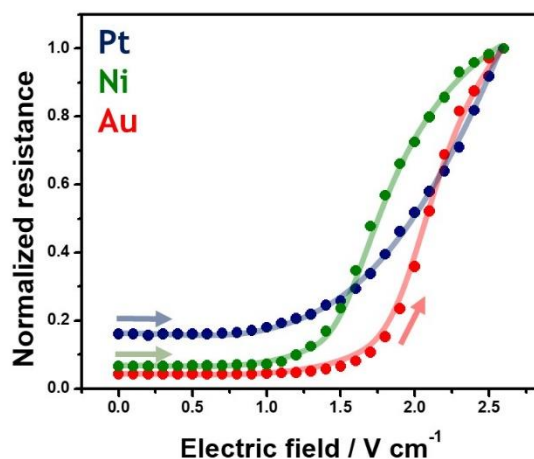


Figure 90 : graphique de la résistance normalisée en fonction du champ électrique appliqué, ressenti par une électrode bipolaire IDME en Pt-, Au- et Ni/Au-PXDOT, passant de l'état conducteur à l'état isolant, obtenu dans une solution aqueuse de  $\text{LiClO}_4$  à 5 mM.

Tableau 13 : les valeurs du potentiel seuil ( $E_{\text{seuil}}$ ), champ électrique ( $\epsilon$ ) et la demi-vague du champ électrique ( $\epsilon_{1/2}$ ) pour la réaction d'HER et la réaction d'OER en utilisant différents catalyseurs métalliques.

	HER			OER		
	$E_{\text{seuil}}$ (V) (vs Ag/AgCl)	$E$ ( $\text{V cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{1/2}$ ( $\text{V cm}^{-1}$ )	$E_{\text{seuil}}$ (V) (vs Ag/AgCl)	$E$ ( $\text{V cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{1/2}$ ( $\text{V cm}^{-1}$ )
<b>Au</b>	-1,25	0,26	0,93	1,64	1,05	2,10
<b>Pt</b>	-0,83	0,08	0,41	1,51	0,99	2,05
<b>Ni</b>	-1,06	0,18	0,83	1,33	0,92	1,76

Afin de corroborer une telle tendance, nous évaluons les valeurs de la demi-vague du champ électrique ( $\epsilon_{1/2}$ ), obtenues par les mesures de résistance. En superposant les changements de résistance en fonction de  $\epsilon$  pour tous les matériaux d'électrode, il est possible de comparer quantitativement l'activité de chaque électrocatalyseur par rapport à l'HER ou à l'OER en termes de leurs  $\epsilon_{1/2}$  (Voir Figure 90 et Figure 88-b). Comme le Pt et la surface Au plaquée de Ni présentent les valeurs de  $\epsilon_{1/2}$  les plus basses ( $0,41 \text{ V cm}^{-1}$  et  $1,76 \text{ V cm}^{-1}$ , respectivement - voir Tableau 13) pour déclencher

l'HER et l'OER, respectivement, nous les considérons comme les matériaux les plus actifs. Ces résultats sont en bonne corrélation avec les  $E_{\text{seuil}}$  obtenus par des mesures potentiodynamiques classiques et avec l'activité électrocatalytique du Pt, de l'Au et du Ni rapportée dans la littérature.<sup>26,38,59</sup>

### III.4. Conclusion

Notre étude a mis en lumière l'utilisation des polymères conducteurs en combinaison avec l'électrochimie bipolaire pour analyser l'efficacité des électrodes métalliques, notamment dans le cas de l'HER et de l'OER. Nous avons mesuré la résistance de ces électrodes, modifiées avec le polymère conducteur PXDOT d'un côté et un métal de l'autre côté. Nous avons déterminé la résistance en fonction du  $\epsilon_{1/2}$ , et obtenu des résultats en bonne adéquation avec les données de la littérature pour l'oxydation et la réduction de l'eau sur des surfaces de Pt, Au et Ni. Plus spécifiquement, nous avons observé la tendance  $\epsilon_{1/2}(\text{Au}) > \epsilon_{1/2}(\text{Ni}) > \epsilon_{1/2}(\text{Pt})$  pour l'HER et la tendance  $\epsilon_{1/2}(\text{Au}) > \epsilon_{1/2}(\text{Pt}) > \epsilon_{1/2}(\text{Ni})$  pour l'OER, où les plus petites valeurs de  $\epsilon_{1/2}$  indiquent le métal ayant l'activité électrocatalytique la plus efficace pour chaque réaction redox. Il est essentiel de noter que la fiabilité de notre méthode repose largement sur les propriétés uniques du PXDOT, notamment sa capacité à changer rapidement et de manière réversible entre des états conducteurs et isolants. Ces changements se produisent à des potentiels spécifiques, cruciaux pour les réactions HER et OER. Bien que le PXDOT soit très adapté à notre approche, des améliorations pourraient être envisagées en modifiant ses propriétés, par exemple en ajustant le potentiel où il passe de conducteur à isolant. Un point fort de cette méthode est que le PXDOT peut facilement passer d'un état à l'autre sans produire ni libérer de substances indésirables dans la solution. De plus, notre configuration expérimentale permet d'utiliser la même électrode pour tester à la fois les réactions de l'HER et l'OER simplement en changeant l'état du polymère. Cependant, une analyse plus détaillée de la durabilité de la couche métallique catalytique est nécessaire pour évaluer la longévité de nos dispositifs. Enfin, les polymères conducteurs comme le PXDOT changent souvent de propriétés optiques lorsqu'ils passent d'un état à l'autre, ce qui offre une opportunité d'utiliser ces changements comme un moyen supplémentaire de mesurer l'activité électrocatalytique en combinant des méthodes optiques et électriques.

Le couplage de l'EBP et des PC a été la première technique que nous avons développée pour analyser le comportement électrocatalytique des matériaux d'électrodes. Dans le cadre d'une utilisation en milieu industriel, cette technique demande des connaissances approfondies en électrochimie bipolaire et en polymères. L'implantation de cette technique au sein de l'entreprise ne sera pas nécessairement la plus profitable. Pour cette raison, notre recherche s'est tournée vers l'évaluation de l'activité électrocatalytique des matériaux d'électrodes à travers un réseau d'électrodes lumineuses basé sur l'EBP. Cette approche promet d'offrir une analyse plus immédiate et visuelle de l'activité électrocatalytique, facile à mettre en place et à appréhender. Nous estimons qu'elle va grandement profiter à l'entreprise Logikko pour sa recherche et développement. C'est cette nouvelle technique que nous allons développer dans la partie suivante.

## **IV. Analyse de l'activité électrocatalytique pour l'électrolyse de l'eau utilisant des dispositifs lumineux « sans fil »**

### **IV.1. Introduction**

Au vu de la demande mondiale croissante pour une énergie durable et propre, la transition des énergies fossiles vers les énergies renouvelables fait l'objet de recherche intensifiées. Parmi les approches pour produire, stocker et transporter l'énergie, l'utilisation de l'hydrogène a reçu une attention grandissante, car sa combustion n'émet pas de gaz à effet de serre.<sup>60,61</sup> À cet effet, l'hydrogène peut être considéré comme une alternative aux carburants fossiles, permettant une décarbonisation efficace de toutes les activités humaines. L'hydrogène peut être extrait du gaz naturel, et il peut aussi être produit en traitant la biomasse, les déchets, ou par électrolyse de l'eau.<sup>62,63</sup> Dans ce contexte, l'électrolyse de l'eau est considérée comme une technologie directe et facile pour produire de l'hydrogène propre.<sup>64,65</sup> Cette approche est basée sur l'oxydation et la réduction de l'eau à la surface de l'anode et de la cathode d'une cellule électrochimique, l'efficacité de la réaction dépend fortement

des propriétés physico-chimiques des électrocatalyseurs qui composent l'électrolyseur.<sup>66-68</sup> Ainsi, les propriétés cinétiques du matériau de l'électrode impactent directement l'efficacité, la durabilité et le coût de la production d'hydrogène.

L'électrochimie conventionnelle est la méthode standard pour évaluer l'activité électrocatalytique d'un matériau vis-à-vis d'une réaction donnée.<sup>26-28</sup> Bien que les méthodes potentiodynamiques permettent d'évaluer les besoins en énergie d'une réaction redox qui se produit à la surface de l'électrode, ces méthodes sont généralement consommatrices de temps et de ressources. Par conséquent, développer des méthodes simples et directes capables d'évaluer avec précision les performances électrocatalytiques des matériaux est très recherché. Dans ce cadre, l'EBP offre une approche non-conventionnel pour l'étude des processus électrochimiques à la surface d'un objet conducteur.<sup>31,33,34,37,69</sup> Cette approche repose sur l'induction d'une différence de potentiel de polarisation asymétrique ( $\Delta V$ ) le long d'un dispositif conducteur, déclenchée par l'application d'un champ électrique externe ( $\epsilon$ ). Dans ces conditions et en présence d'espèces électroactives, des réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément aux extrémités opposées de l'objet, agissant comme électrode bipolaire, lorsque  $\Delta V$  dépasse le seuil thermodynamique de la différence de potentiel ( $\Delta V_{\min}$ ) des réactions d'oxydoréduction. Cela donne la possibilité de régler finement les réactions d'oxydation et de réduction, et permet de coupler des systèmes électrocatalytiques avec des schémas de lecture non conventionnels au sein du même dispositif.<sup>29,38,39</sup> Par exemple, l'activité électrocatalytique de différents matériaux vis-à-vis de la réaction de l'HER ou de l'OER a été étudiée par l'émission de lumière produite par électrochimiluminescence (ECL) ou par l'électrodissolution de microbandes d'Ag ou de Cr.<sup>36,37,40</sup> Dans le chapitre précédent, la transition isolant/conducteur des polymères conducteurs a été utilisée comme un commutateur à résistance variable pour étudier l'activité électrocatalytique de Au, Pt et Ni pour l'HER et l'OER.<sup>70</sup> Néanmoins, avec cette approche, il n'est possible d'analyser qu'un seul système redox à la fois.

Une alternative prometteuse est l'utilisation de diodes électroluminescentes (LED) pour visualiser directement les processus électrochimiques qui se déroulent sur chaque extrémité de l'électrode bipolaire.<sup>71-75</sup> En appliquant un champ électrique suffisamment élevé, un flux d'électrons de l'anode à la cathode du dispositif microélectronique est induit. À cet effet, l'information physico-chimique des réactions

redox couplées est directement encodée dans l'intensité du courant passant à travers la LED et dans l'intensité de la lumière qu'elle émet.<sup>76,77</sup> La synergie entre l'EBP et ce type de dispositifs microélectroniques émetteurs de lumière a été étudiée afin de concevoir des plateformes d'électroanalyse non conventionnelles,<sup>78</sup> capables de quantifier le comportement électrocatalytique d'espèces allant des molécules organiques<sup>79,80</sup> aux ions<sup>81-83</sup> et aux énantiomères<sup>84,85</sup>. Dans ce travail, nous profitons de ce dispositif non connecté pour l'étude de la synergie entre la composition de l'anode et de la cathode d'un électrolyseur par rapport à l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau. Ce dispositif émetteur de lumière, qui se base sur l'électrochimie bipolaire, a été conçu en utilisant différentes combinaisons de matériaux agissant comme anode et cathode de la LED. Dans cette étude, l'Au, le Pt et le Ni ont été choisis comme modèles d'électrocatalyseurs pour la décomposition de l'eau en milieu basique. En outre, un réseau d'électrodes bipolaires avec différentes compositions anode/cathode a été conçu afin de comparer simultanément l'activité de plusieurs catalyseurs pour l'OER et l'HER (Figure 91). L'approche présentée ici permet d'évaluer les deux réactions à l'aide d'un seul réseau d'électrodes bipolaires émettant de la lumière, avec l'avantage supplémentaire qu'aucun produit chimique supplémentaire n'est utilisé dans la solution électrolytique, en comparaison avec des méthodes comme l'ECL et l'électrodissolution.

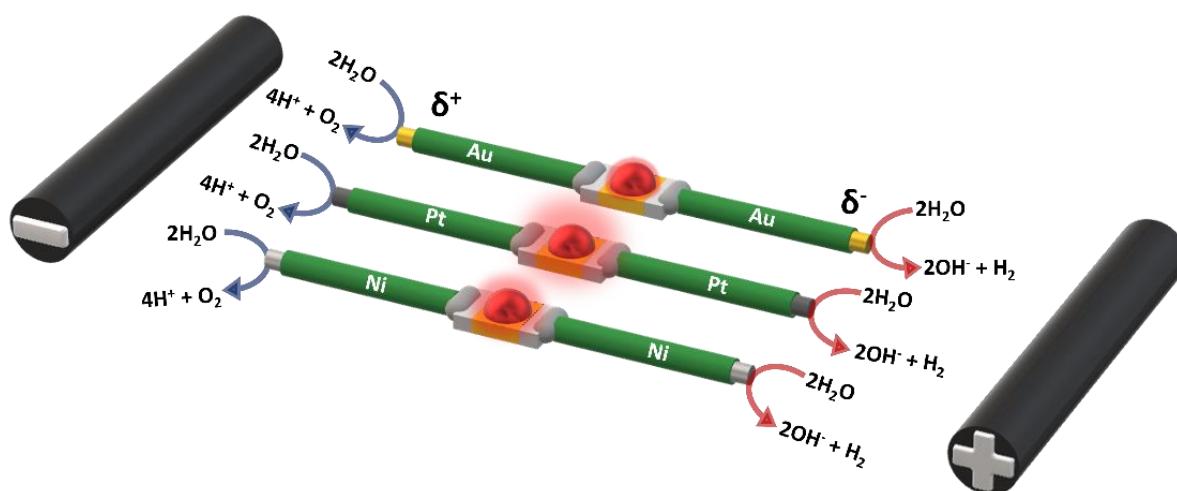


Figure 91 : Schéma représentant le réseau d'électrodes électroluminescentes bipolaires modifiées, avec une représentation des réactions de l'électrolyse de l'eau à l'anode et à la cathode pour chaque dispositif. La distance entre les électrodes sources est de 7 cm et la longueur des électrodes bipolaires est d'environ 3,2 cm

## IV.2. Procédure expérimentale

Dans cette étude, différents composants et produits ont été utilisés pour mener à bien les expériences. L'hydroxyde de potassium (KOH 99%, Aldrich) a été utilisé pour préparer la solution électrolytique et faciliter les réactions électrochimiques. Pour le dépôt de platine et de nickel sur le fil d'or ( $d = 0,25$  mm, Alfa Aesar, 99,9 %), nous avons utilisé  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9 %) et une solution de placage de Ni pour une finition semi-brillante (Alfa Aesar) respectivement, ce qui permet de créer différentes surfaces électrocatalytiques pour les réactions de HER et OER. La laque d'argent (Agar Scientific Ltd.) a été utilisée pour établir une bonne connexion électrique entre les LED et les fils d'or avec ou sans métaux électrodéposés. Des diodes électroluminescentes rouges miniaturisées (diode SMD 0603, Würth Elektronik,  $1,60$  mm  $\times$   $0,8$  mm) ont été utilisées telles quelles pour la visualisation des processus électrochimiques. Leur émission de lumière est un indicateur direct de l'activité électrochimique aux extrémités de l'électrode bipolaire. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée (Milli-Q Direct-Q). Les expériences d'électrochimie conventionnelle ont été réalisées avec un potentiostat PalmSens4. Le dépôt de nickel et de platine a été effectué en mode potentiostatique en appliquant un  $E_d$  de  $-0,85$  V vs Ag/AgCl ou  $-0,3$  V vs Ag/AgCl, respectivement, pendant un  $t_d = 420$  s sur la surface d'un fil d'or comme électrode de travail. L'évaluation potentiodynamique de l'HER et de l'OER sur la surface de l'or et de l'or plaqué Pt et Ni a été réalisée en utilisant une cellule électrochimique classique à trois électrodes contenant une solution aqueuse de KOH à  $0,1$  M. Pour toutes les mesures électrochimiques, une grille de Pt et une électrode Ag/AgCl ont été utilisées comme contre-électrode et électrode de référence, respectivement. Toutes les électrodes bipolaires ont été assemblées selon une méthodologie en deux étapes : i) d'abord, deux fils métalliques ( $l \approx 2$  cm) et la LED ont été immobilisés au fond de la cellule bipolaire, ii) ensuite, la connexion électrique a été établie aux anodes et cathodes de la LED en utilisant de la laque d'argent, suivi d'une couche isolante pour éviter les courts-circuits. La longueur totale de chaque électrode bipolaire est de  $3,2$  cm. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de KOH à  $5$  mM en appliquant différents champs électriques entre deux électrodes en graphite distantes de  $7$  cm. Des expériences de microscopie électronique à balayage accompagnées de cartographies spectroscopiques à rayons X à dispersion d'énergie ont été réalisées en utilisant un microscope Vega3 Tescan à

20,0 kV. L'émission de lumière a été enregistrée à l'aide d'une caméra CCD (CANON EOS 70D, Objectif Canon Macro Lens 100 mm 1:2.8) et les images ont été traitées avec le logiciel Image J.

### IV.3. Résultats et discussion

Pour tester de multiples combinaisons d'anodes et de cathodes composant l'électrolyseur bipolaire émettant de la lumière, l'Au, le Pt et le Ni ont été sélectionnés comme catalyseurs modèles. L'électrodéposition de Ni et de Pt a été réalisée en mode potentiostatique sur la surface des fils d'or ( $t_d = 420$  s) (Figure 92-a). Afin de corroborer la composition et d'évaluer les changements de morphologie des électrodes modifiées, une analyse en microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à une spectroscopie EDX, a été effectuée (Figure 92-a et b). Comme le montrent les images MEB, la surface de l'or plaqué Ni présente une morphologie poreuse, tandis que celle de l'or plaqué Pt montre une croissance granulaire, en comparaison avec l'électrode d'or nue (Figure 92). Le signal EDX pour le Ni et le Pt déposés montre les signaux caractéristiques du nickel (Ni-K $\alpha$ ) et du platine (Pt-K $\alpha$ ) (Figure 92-b, lignes verte et rouge, respectivement), ce qui, comparé aux spectres de l'or pur (Au-K $\alpha$ ) (Figure 92-b, ligne noire), démontre la présence de ces métaux à la surface de l'électrode.

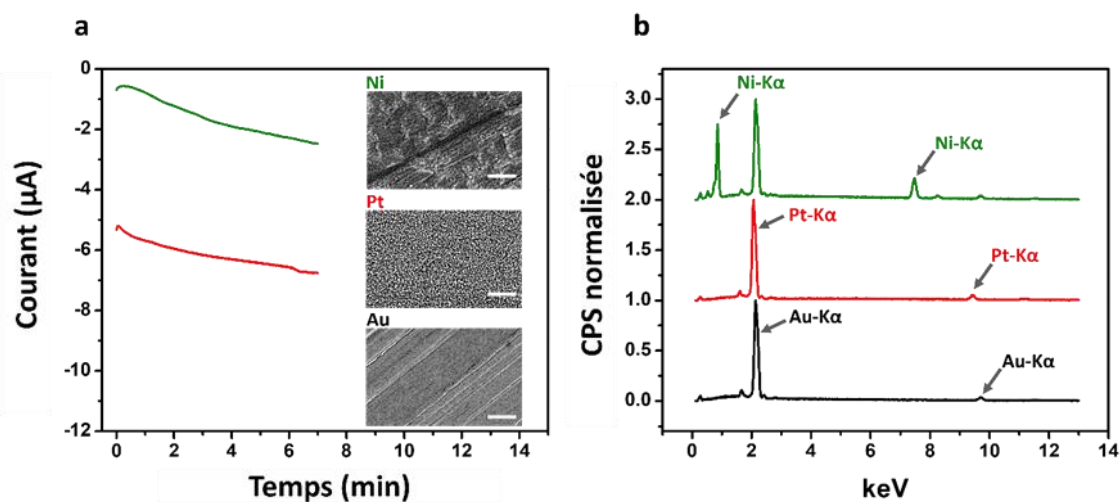


Figure 92 : a) courbes de chronoampérométrie obtenues durant l'électrodéposition de Ni (ligne verte) et de Pt (ligne rouge) dans des solutions de galvanoplastie commerciales,  $E_d$  de -0,85 V par rapport à Ag/AgCl ou -0,3 V par rapport à Ag/AgCl, pour Ni et Pt respectivement,  $t_d = 420$  s. Dans l'encart, imagerie MEB des surfaces d'Au avec un dépôt de Ni et de Pt ; b) signal de spectroscopie par dispersion d'énergie (EDX) pour mesurer les pics d'émission caractéristiques du nickel, du platine et de l'or à la surface du fil d'Au nu et des surfaces d'Au avec un dépôt de Ni et de Pt. L'échelle est de 10  $\mu$ m.

Après la caractérisation de la composition du Ni et du Pt électrodéposé sur la surface du fil d'or, l'activité électrocatalytique des métaux que nous étudions pour la HER et l'OER a été évaluée par électrochimie classique. Les analyses potentiodynamiques ont été réalisées en milieu basique (KOH 0,1 M) à une vitesse de balayage relativement faible de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , en utilisant séparément un fil d'or natif ainsi que les fils d'or sur lesquels le Ni et le Pt ont été électrodéposés comme électrode de travail. Sous ces conditions, le potentiel seuil ( $E_{seuil}$ ) nécessaire pour déclencher les réactions d'HER et d'OER a été évalué pour chaque catalyseur métallique. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 93-a, l'or présente la valeur de potentiel seuil la plus élevée pour l'HER et l'OER ( $-1,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$  et  $1,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , respectivement) tandis que le Ni présente le potentiel le plus bas pour OER ( $0,62 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ) et le Pt le potentiel seuil le plus bas pour HER ( $-0,92 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ) (Figure 93-a). A partir des valeurs  $E_{seuil}$ , il est possible d'estimer  $\Delta E_{seuil}$  entre l'HER et l'OER, pour toutes les combinaisons anode/cathode possibles (Figure 93-b). Cette connaissance nous permet d'évaluer les besoins énergétiques globaux d'un électrolyseur pour que l'électrolyse de l'eau se produise. Par exemple, le système Au/Au présente la valeur seuil la plus élevée ( $2,6 \text{ V}$ , Figure 93-b), ce qui indique que cet électrolyseur a besoin d'un apport énergétique élevé pour produire de l' $\text{O}_2$  et de l' $\text{H}_2$ . Au contraire, un électrolyseur formé par le système Ni à l'anode et Pt à la cathode, nécessite la plus faible énergie pour déclencher l'électrolyse de l'eau ( $1,5 \text{ V}$ , Figure 93-b).

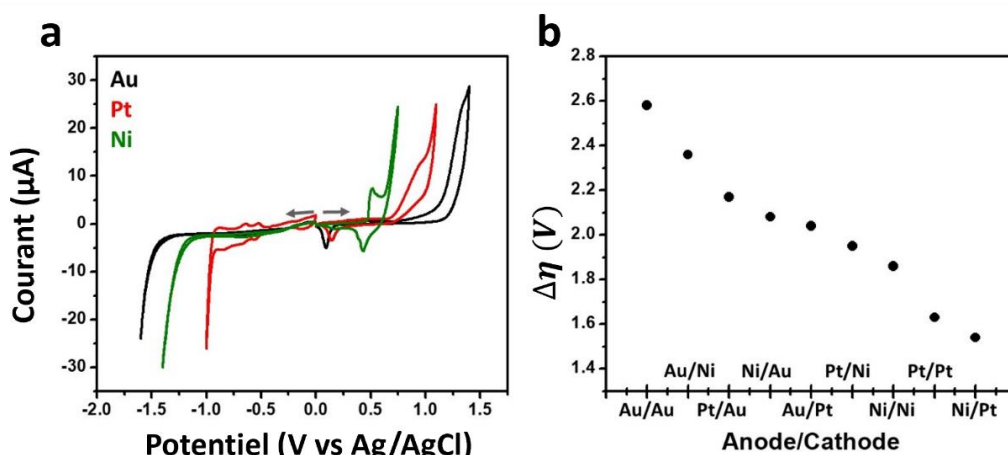


Figure 93 : a) oxydation et réduction potentiodynamiques de l'eau sur des électrodes en Au (ligne noire), en Pt et en Ni plaquées (lignes rouge et verte respectivement) dans une solution aqueuse de KOH 0,1 M,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ; b) différence de surpotentiels ( $\Delta\eta$ ) pour des électrolyseurs avec différentes compositions anode/cathode.

Après cette première évaluation des efficacités électrocatalytiques en utilisant l'électrochimie conventionnelle, nous avons étudié les mêmes systèmes mais en utilisant cette fois-ci le dispositif avec les LED bipolaires. Nous avons utilisé un réseau d'électrodes bipolaires qui émettent de la lumière, composé de trois dispositifs anode/LED/cathode différents. Dans toutes les expériences, le métal situé du côté gauche de la LED sert d'anode, tandis que celui du côté droit sert de cathode. Chaque électrode bipolaire a été conçue dans un premier temps de manière symétrique en connectant le même catalyseur métallique à l'anode et à la cathode de la LED, c'est-à-dire Pt/LED/Pt, Ni/LED/Ni et Au/LED/Au (Figure 91). Le réseau d'électrodes bipolaires permet le suivi en parallèle de chaque système redox, ce qui n'est pas possible avec les méthodes électrochimiques conventionnelles. Le réseau composé des trois dispositifs a été positionné au centre d'une cellule contenant une solution aqueuse de KOH à 5 mM, et chaque élément est polarisé simultanément par les deux électrodes-sources placées sur les côtés de la cellule. Pour déclencher les réactions redox à chaque extrémité des dispositifs, un champ électrique suffisamment élevé est nécessaire pour la polarisation asymétrique des électrodes bipolaires. Comme nous pouvons le voir, à des valeurs de  $\epsilon$  faibles (inférieures à  $0,75 \text{ V cm}^{-1}$ ), la force motrice n'est pas suffisante pour déclencher l'OER et le HER à l'anode et à la cathode des électrodes bipolaires et aucune émission de lumière n'est donc observée (Figure 94-a). Au-delà du champ électrique seuil, un  $\Delta V$  suffisamment élevé est induit entre les deux extrémités du dispositif Pt/LED/Pt, ce qui déclenche l'oxydation et la réduction de l'eau. Il en résulte un flux d'électrons de l'anode à la cathode, passant par la LED, activant ainsi l'émission de lumière (Figure 94-b). Néanmoins, à cette valeur de  $\epsilon$ , aucune émission lumineuse n'a été générée pour les autres électrodes bipolaires. Au fur et à mesure que  $\epsilon$  augmente, l'électrolyse de l'eau et l'émission de lumière des LED se déclenchent progressivement, dans un premier temps sur le dispositif Ni/LED/Ni et finalement sur le dispositif Au/LED/Au (Figure 94-a et Figure 94-b).

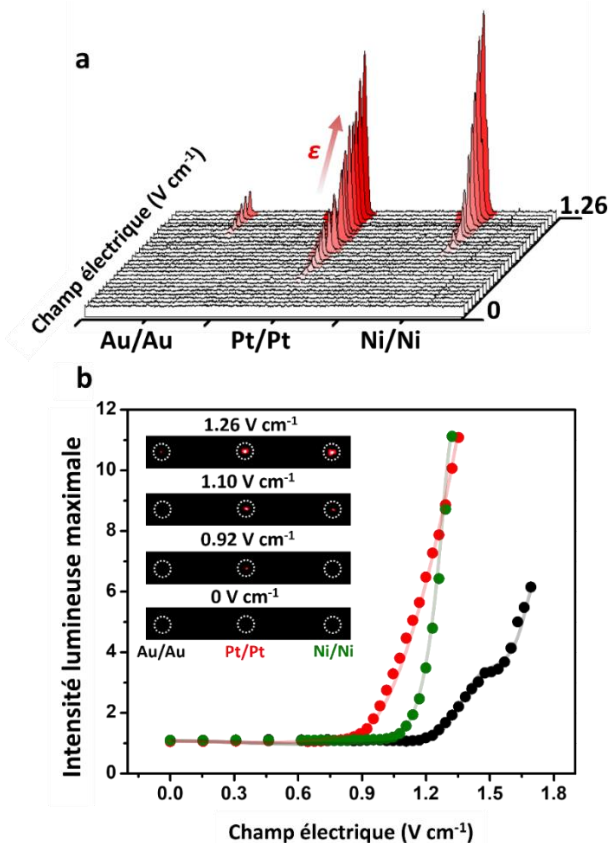


Figure 94 : a) représentation 3D des profils d'intensité lumineuse et (b) intensité lumineuse maximale en fonction du champ électrique imposé, obtenus en utilisant un réseau de trois électrodes bipolaires, avec différentes compositions d'anode et de cathode, dans une solution aqueuse de KOH à 5 mM. Encart : photos optiques du réseau émetteur de lumière correspondant à différents champs électriques appliqués.

En outre, une fois le seuil du champ électrique dépassé (Figure 94-b), l'intensité lumineuse des diodes augmente en fonction de l' $\epsilon$  appliqué pour toutes les électrodes bipolaires. A partir de ce tracé, il est possible de déterminer le champ électrique seuil ( $\epsilon_{seuil}$ ), qui est introduit comme paramètre quantitatif pour évaluer l'efficacité catalytique d'un électrolyseur pour l'électrolyse de l'eau. Ainsi, la plus petite valeur ( $\epsilon_{seuil}$ ) indique la combinaison anode/cathode dans l'électrolyseur avec l'activité électrocatalytique la plus efficace pour la production de l'OER et de l'HER. Une séquence avec  $\epsilon_{seuil}(\text{Pt/LED/Pt}) < \epsilon_{seuil}(\text{Ni/LED/Ni}) < \epsilon_{seuil}(\text{Au/LED/Au})$  a été obtenue, ce qui est conforme avec les valeurs potentiodynamiques classiques  $\Delta\epsilon_{seuil}$ .

Après cette première série d'expériences, nous avons décidé d'étendre cette approche à d'autres combinaisons anode/cathode pour étudier l'influence de la composition sur l'efficacité électrocatalytique d'un électrolyseur. A cet effet, nous avons utilisé un réseau d'électrodes bipolaires composé de quatre dispositifs

anode/LED/cathode différents. Dans ce cas, chaque électrode bipolaire a été conçue en connectant individuellement un fil d'or à l'anode ou à la cathode de la LED, et sur la connexion électrique opposée, un fil d'or sur lequel du Pt ou bien du Ni a été électrodéposé. Les combinaisons sont donc : Au/LED/Pt, Au/LED/Ni, Pt/LED/Au et Ni/LED/Au. Encore une fois, le réseau d'électrodes bipolaires a été positionné au centre d'une cellule contenant une solution aqueuse de KOH à 5 mM. L'intensité lumineuse des LED a été évaluée en fonction du champ électrique appliqué. Pour des valeurs de  $\epsilon$  inférieures à  $0,8 \text{ V cm}^{-1}$ , aucune émission de lumière n'a été observée pour les électrodes bipolaires du réseau (Figure 95 et Figure 96).

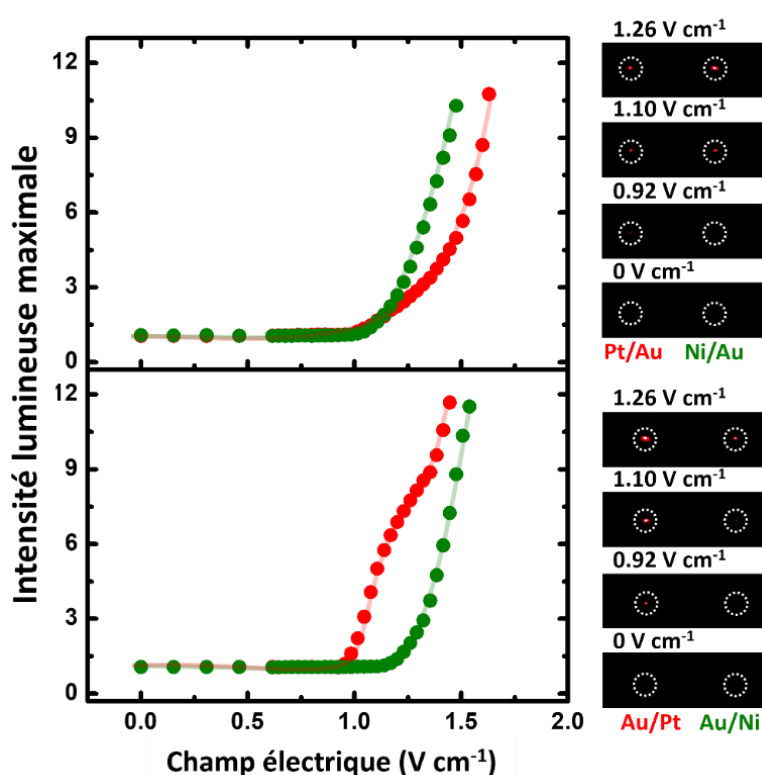


Figure 95 : Intensité lumineuse maximale en fonction du champ électrique imposé, obtenue en utilisant un réseau de quatre électrodes bipolaires avec différentes compositions d'anode et de cathode (indiquées sur la figure), dans une solution aqueuse de KOH 5 mM. Encart : photos optiques du réseau émetteur de lumière correspondant à différents champs électriques appliqués.

Cependant, à mesure que l' $\epsilon$  appliqué augmente, l'OER et l'HER sont initiés sur l'anode et la cathode de chaque électrode bipolaire, déclenchant séquentiellement l'émission de lumière des diodes. Comme prévu, le dispositif Au/LED/Pt est la première électrode bipolaire à s'allumer, tandis que le dispositif Au/LED/Ni est le dernier à

émettre de la lumière. Une fois de plus, au-dessus du champ électrique seuil, l'intensité lumineuse augmente en fonction du champ appliqué sur toutes les électrodes bipolaires hybrides du réseau (Figure 95). Cette configuration permet de comparer l'activité électrocatalytique du Pt et du Ni pour l'OER ou l'HER, en maintenant constante la composition cathodique ou anodique, c'est-à-dire en utilisant une électrode en Au. Par exemple, le Ni et le Pt présentent la plus basse valeur de  $\epsilon_{\text{seuil}}$  pour déclencher l'OER ( $1,12 \text{ V cm}^{-1}$ ) et l'HER ( $0,97 \text{ V cm}^{-1}$ ), respectivement, ce qui est en bonne concordance avec l'activité électrocatalytique du Pt et du Ni rapportée dans la littérature.<sup>26,37,59</sup>

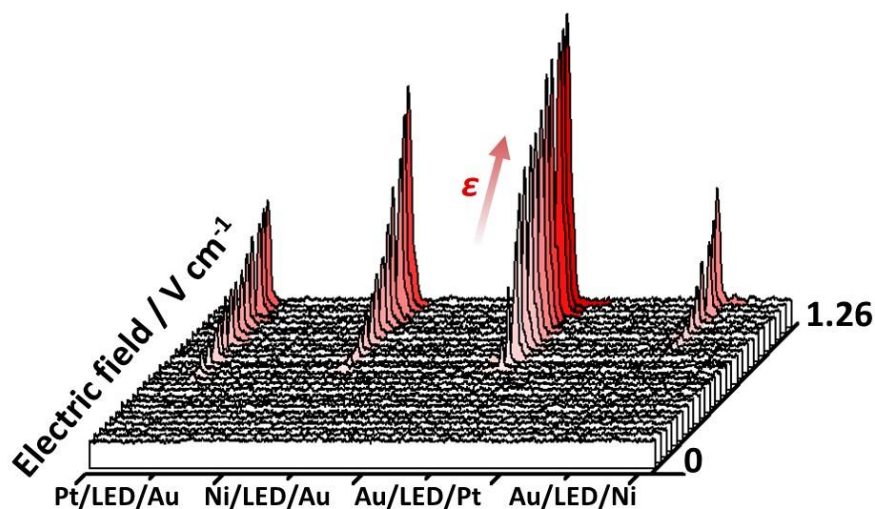


Figure 96 : Représentation 3D des profils d'intensité lumineuse en fonction du champ électrique imposé obtenus en utilisant un réseau de quatre électrodes bipolaires avec différentes compositions d'anode et de cathode dans une solution aqueuse de KOH 5 mM.

D'après les mesures potentiodynamiques, l'électrolyseur formé d'une anode en Ni et d'une cathode en Pt nécessite la valeur  $\Delta E_{\text{seuil}}$  la plus basse. Ainsi, nous avons décidé d'évaluer un tel système au moyen d'un montage bipolaire à émission de lumière. Pour cela, un réseau de deux électrodes bipolaires a été conçu, avec un dispositif composé d'une électrode en Au plaquée Ni et Pt comme anode et cathode de la LED, et un second système avec la configuration électrique opposée des électrodes, c'est-à-dire une Ni/LED/Pt et une Pt/LED/Ni. L'initiation sans fil des réactions OER et HER et leurs émissions de lumière ont été enregistrées en plaçant le réseau d'électrodes au centre d'une cellule bipolaire. Dans ces conditions, aucune émission lumineuse des diodes n'a été observée pour des champs électriques inférieurs à  $0,75 \text{ V cm}^{-1}$  (Figure 97-a et Figure 98). Passé ce seuil, l'OER et l'HER se produisent respectivement à l'anode et à la cathode de la Ni/LED/Pt, allumant ainsi le

dispositif. Avec l'augmentation de l' $\epsilon$  appliqué, les réactions d'oxydoréduction sont induites sur le système avec la configuration opposée (Pt/LED/Ni). Le tracé de l'intensité lumineuse en fonction de  $\epsilon$  appliqué révèle une différence de  $0,41 \text{ V cm}^{-1}$  entre les champs électriques initiaux des deux dispositifs (Figure 97-a), ce qui confirme la bonne activité électrocatalytique de l'électrolyseur Ni/Pt pour l'électrolyse de l'eau.

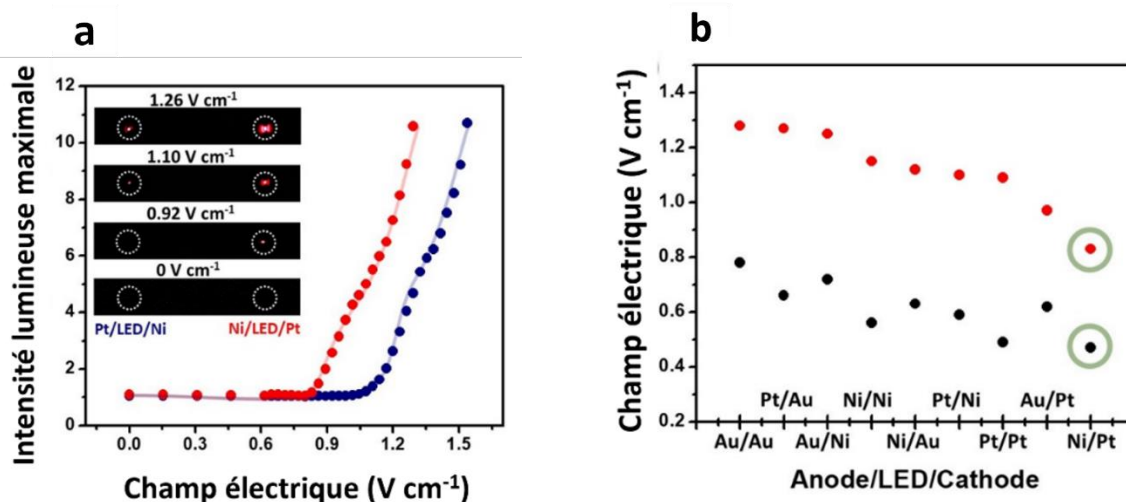


Figure 97 : (a) Intensité lumineuse maximale en fonction du champ électrique imposé, obtenue en utilisant un réseau de deux électrodes bipolaires avec différentes compositions d'anode et de cathode (indiquées sur la figure), dans une solution aqueuse de KOH 5 mM.

En supplément : photos optiques du réseau émetteur de lumière correspondant à différents champs électriques appliqués (indiqués sur la figure). (b) Valeurs du champ électrique seuil pour plusieurs électrolyseurs avec différentes compositions d'anode et de cathode, obtenues à partir des expériences d'émission lumineuse sans fil (points rouges) et calculées par l'équation (33) (points noirs).

Finalement, nous avons comparé l'activité électrocatalytique de tous les dispositifs en termes de champ électrique seuil. Les valeurs de  $\epsilon_{seuil}$  pour toutes les combinaisons anode/cathode montrent que l'électrolyseur constitué de Ni/Pt présente l'activité électrocatalytique la plus élevée pour l'électrolyse de l'eau, alors que le système Au/Au est le moins efficace (Figure 97-b, points rouges). En outre, afin de corroborer ces résultats, nous estimons  $\epsilon_{seuil}$  en utilisant les valeurs potentiodynamiques  $\Delta E_{onset}$ . Selon les principes de l'électrochimie bipolaire, le  $\epsilon$  requis pour déclencher les réactions d'oxydation et de réduction aux extrémités d'une électrode bipolaire est fonction de la longueur de l'objet ( $l$ ) et de la différence de potentiel seuil des réactions redox données, dans ce cas le  $\Delta E_{onset}$  (équation (33)).

$$\epsilon = \frac{\Delta E_{onset}}{l} \quad (33)$$

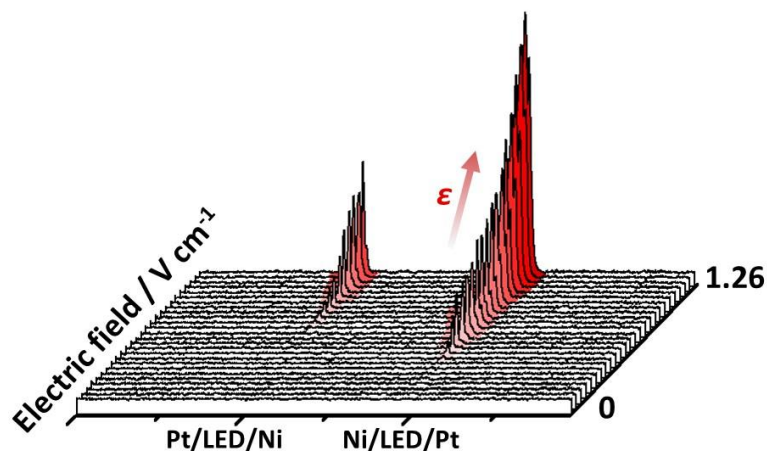


Figure 98 : Représentation 3D des profils d'intensité lumineuse en fonction du champ électrique imposé, obtenue en utilisant un réseau de deux électrodes bipolaires, avec différentes compositions d'anode et de cathode (indiquées dans la figure), dans une solution aqueuse de KOH à 5 mM.

Etant donné que  $l$  est le même pour tous les dispositifs hybrides (3,2 cm), il est possible d'estimer  $\epsilon$  pour les différentes combinaisons d'électrocatalyseurs au sein de l'électrolyseur (Figure 97-b, points noirs). Comme nous l'observons, la tendance des valeurs de  $\epsilon_{seuil}$  obtenues par notre approche basée sur l'électrochimie bipolaire est cohérente avec les résultats obtenus par des mesures potentiodynamiques classiques. Il est important de souligner que des effets résistifs supplémentaires (chute de potentiel interfaciale, résistance de l'électrolyte) sont à l'origine de l'augmentation significative de la force électromotrice nécessaire à l'émission de lumière des LED. Malgré les différences observées, les résultats obtenus par l'approche « sans fil » d'émission de lumière sont en bon accord avec les mesures potentiodynamiques classiques. Cette concordance démontre la fiabilité de la méthode EBP comme une approche à la fois simple et économique pour évaluer simultanément l'activité électrocatalytique de divers matériaux d'électrodes. Son utilisation facilite l'identification de combinaisons optimales d'électrodes anode/cathode, améliorant ainsi l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Ce processus, réalisable à un coût réduit, rend cette méthode particulièrement attractive pour les recherches visant à perfectionner les technologies d'électrolyse.

## IV.4. Conclusion

En conclusion, ce travail présente l'électrochimie bipolaire comme un outil simple et direct pour l'évaluation de l'activité électrocatalytique de différents matériaux d'électrodes pour l'électrolyse de l'eau. L'intégration de LED comme système de lecture optique rapide permet d'évaluer simultanément l'efficacité catalytique d'une combinaison anode/cathode pour les réactions d'électrolyse de l'eau. Des réseaux d'électrodes bipolaires émettant de la lumière ont été conçus en variant le matériau des électrodes et leur position relative dans le circuit électrique de la LED. Les résultats obtenus par les dispositifs émettant de la lumière et exprimés en termes de  $\varepsilon_{seuil}$  sont en bon accord avec les données de la littérature sur l'oxydation et la réduction sur les surfaces de l'Au, du Pt et du Ni. La tendance observée de  $\varepsilon_{seuil}$  démontre que la combinaison Ni/Pt présente une performance supérieure pour la décomposition de l'eau. Cette méthode simple, rapide et non conventionnelle facilite l'analyse simultanée de multiples électrocatalyseurs, accélérant l'évaluation des matériaux d'électrodes pour une production d'hydrogène plus efficace. L'approche présentée peut être considérée comme une alternative complémentaire pour la caractérisation électrocatalytique de nouveaux matériaux par rapport aux méthodes physico-chimiques courantes. Finalement, bien que ces expériences de preuve de principe aient été réalisées avec des métaux classiques et déjà bien caractérisés, il est facile d'imaginer des études similaires avec de nouveaux catalyseurs de diverses compositions pour évaluer leur activité catalytique, non seulement pour la décomposition de l'eau, mais aussi pour une grande variété d'autres réactions d'oxydation et de réduction. Elle pourrait ainsi être avantageusement utilisée comme outil de mesure de la vitesse de corrosion d'un alliage.

## V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre de thèse, nous avons exploré des méthodes intéressantes et efficaces pour optimiser la détection du Cr(VI), mais aussi développé des techniques électrochimiques pour évaluer l'activité électrocatalytique de l'électrolyse de l'eau, afin d'identifier plus rapidement et de façon plus économique des matériaux d'électrodes qui ne polluent pas l'électrolyte avec des contaminants en Cr(VI).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons examiné l'optimisation de la détection du Cr(VI), en mettant en lumière une méthode électrochimique basée sur la voltammétrie cyclique, précise et facile à mettre en place. C'est une technique qui s'est montrée comme une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles grâce à sa haute sensibilité et sa capacité à quantifier le Cr(VI) efficacement, même dans un milieu complexe. Cela valide son utilisation dans des situations industrielles réelles.

La deuxième partie a porté sur l'analyse de l'activité électrocatalytique pour l'électrolyse de l'eau en utilisant des mesures de résistance. Cette partie a mis en exergue l'utilité des polymères conducteurs comme le PXDOT qui, grâce à leur transition isolant/conducteur réversible, peuvent servir de commutateurs à résistance pour l'évaluation du comportement électrocatalytique des métaux tels que l'or, le platine et le nickel.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié l'utilisation de dispositifs lumineux et sans fil basés sur l'électrochimie bipolaire pour évaluer l'activité électrocatalytique des matériaux d'électrodes dans le cadre de l'électrolyse de l'eau. Cette méthode innovante, qui utilise des LED pour visualiser les processus électrochimiques, nous a fourni une approche directe et visuelle pour évaluer l'efficacité des combinaisons anode/cathode dans les électrolyseurs. Cela représente une nouvelle voie qui peut être appliquée dans l'industrie de l'électrolyse de l'eau pour une évaluation.

Globalement, ce chapitre de thèse représente un ensemble d'études que nous avons menées pour améliorer l'efficacité et la rentabilité des électrolyseurs de Logikko. Les méthodes développées ici offrent non seulement une efficacité et une précision élevées dans la détection et la quantification des contaminants et l'évaluation de l'activité électrocatalytique, mais elles ouvrent également la porte à de nouvelles applications dans la recherche et le développement de technologies d'électrolyse plus avancées et respectueuses de l'environnement.

## Références bibliographiques

- (1) Garcia-Miranda Ferrari, A.; Crapnell, R. D.; Adarakatti, P. S.; Suma, B. P.; Banks, C. E. Electroanalytical Overview: The Detection of Chromium. *Sensors and Actuators Reports* **2022**, *4*, 100116. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100116>.
- (2) Wang, H.; Cui, T.; Chen, D.; Luo, Q.; Xu, J.; Sun, R.; Zi, W.; Xu, R.; Liu, Y.; Zhang, Y. Hexavalent Chromium Elimination from Wastewater by Integrated Micro-Electrolysis Composites Synthesized from Red Mud and Rice Straw via a Facile One-Pot Method. *Scientific Reports*. **2022**, *12* (1), 14242. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18598-7>.
- (3) Muazu, R. I.; Sadhukhan, J.; Venkata Mohan, S.; Gadkari, S. Hexavalent Chromium Waste Removal via Bioelectrochemical Systems – a Life Cycle Assessment Perspective. *Environmental Science. (Camb)* **9** (10), 2487–2500. <https://doi.org/10.1039/d3ew00344b>.
- (4) Kabdaşlı, I.; Tünay, O. Hexavalent Chromium Removal from Water and Wastewaters by Electrochemical Processes: Review. *Molecules* **2023**, *28* (5), 2411. <https://doi.org/10.3390/molecules28052411>.
- (5) Welch, C. Reduction of Hexavalent Chromium at Solid Electrodes in Acidic Media: Reaction Mechanism and Analytical Applications. *Talanta* **2004**. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.017>.
- (6) Kachoosangi, R. T.; Compton, R. G. Voltammetric Determination of Chromium(VI) Using a Gold Film Modified Carbon Composite Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *178*, 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.122>.
- (7) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating First Addendum*, 4th ed + 1st add.; World Health Organization: Geneva, 2017.
- (8) NF T90-043. Afnor EDITIONS. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-t90043/essais-des-eaux-dosage-du-chrome-vi-methode-par-spectrometrie-dabsorption-m/fa009379/13526> (accessed 2023-12-26).
- (9) NF T90-043 - Recherche Google. [https://www.google.com/search?q=NF+T90-043&rlz=1C1GCEA\\_enFR992FR992&oq=NF+T90-043&aqs=chrome..69i57.20950j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=NF+T90-043&rlz=1C1GCEA_enFR992FR992&oq=NF+T90-043&aqs=chrome..69i57.20950j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed 2022-06-16).
- (10) Piard, J.; Doré, C.; Placial, J.-P. Discussion Sur Les Limites de Loi de Beer-Lambert. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie* **2022**.
- (11) Ye, J.; Wang, Y.; Xu, Q.; Wu, H.; Tong, J.; Shi, J. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater by Cu/Fe Bimetallic Nanoparticles. *Sci Rep* **2021**, *11* (1), 10848. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90414-0>.
- (12) Kang, S.; Wang, G.; Zhao, H.; Cai, W. Highly Efficient Removal of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions via Chemical Reduction of Plate-like Micro/Nanostructured Zero Valent Iron. *RSC Advances* **2017**, *7* (88), 55905–55911. <https://doi.org/10.1039/C7RA10846J>.
- (13) Rajapaksha, A. U.; Selvasembian, R.; Ashiq, A.; Gunarathne, V.; Ekanayake, A.; Perera, V. O.; Wijesekera, H.; Mia, S.; Ahmad, M.; Vithanage, M.; Ok, Y. S. A Systematic Review on Adsorptive Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions: Recent Advances. *Sci Total Environ* **2022**, *809*, 152055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152055>.
- (14) Hamadeen, H. M.; Elkhatib, E. A.; Moharem, M. L. Optimization and Mechanisms of Rapid Adsorptive Removal of Chromium (VI) from Wastewater Using Industrial Waste Derived Nanoparticles. *Scientific Reports* **2022**, *12* (1), 14174. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18494-0>.

- (15) Mitra, S.; Sarkar, A.; Sen, S. Removal of Chromium from Industrial Effluents Using Nanotechnology: A Review. *Nanotechnology for Environmental Engineering. Eng.* **2017**, *2* (1), 11. <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0022-y>.
- (16) Kulkarni, P. S.; Kalyani, V.; Mahajani, V. V. Removal of Hexavalent Chromium by Membrane-Based Hybrid Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2007**, *46* (24), 8176–8182. <https://doi.org/10.1021/ie070592v>.
- (17) Park, J. E.; Shin, J.-H.; Oh, W.; Choi, S.-J.; Kim, J.; Kim, C.; Jeon, J. Removal of Hexavalent Chromium(VI) from Wastewater Using Chitosan-Coated Iron Oxide Nanocomposite Membranes. *Toxics* **2022**, *10* (2), 98. <https://doi.org/10.3390/toxics10020098>.
- (18) Ramakrishnaiah, C. R. Hexavalent Chromium Removal by Chemical Precipitation Method: A Comparative Study. *International Journal of Environmental Research and Development* **2011**, *1*, 41–49.
- (19) Kerur, S. S.; Bandekar, S.; Hanagadakar, M. S.; Nandi, S. S.; Ratnamala, G. M.; Hegde, P. G. Removal of Hexavalent Chromium-Industry Treated Water and Wastewater: A Review. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *42*, 1112–1121. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.492>.
- (20) Birkmann, J.; Pasel, C.; Luckas, M.; Bathen, D. Development of a Measuring Method for the Determination of Bisulfite and Sulfite in Seawater. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, *91* (11), 1563–1574. <https://doi.org/10.1002/cite.201900004>.
- (21) Reculosa, S.; Heim, M.; Gao, F.; Mano, N.; Ravaine, S.; Kuhn, A. Design of Catalytically Active Cylindrical and Macroporous Gold Microelectrodes. *Advanced Functional Materials.* **2011**, *21* (4), 691–698. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001761>.
- (22) You, B.; Sun, Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research.* **2018**, *51* (7), 1571–1580. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>.
- (23) Zhang, Y.; Liang, C.; Wu, J.; Liu, H.; Zhang, B.; Jiang, Z.; Li, S.; Xu, P. Recent Advances in Magnetic Field-Enhanced Electrocatalysis. *ACS Applied Energy Materials.* **2020**, *3* (11), 10303–10316. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02104>.
- (24) Li, J.; Yue, M.-F.; Wei, Y.-M.; Li, J.-F. Synthetic Strategies of Single-Atoms Catalysts and Applications in Electrocatalysis. *Electrochimica Acta.* **2022**, *409*, 139835. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139835>.
- (25) Tiwari, A. P.; Kim, K.; Jeon, S. Improving Intrinsic Electrocatalytic Activity of Layered Transition Metal Chalcogenides as Electrocatalysts for Water Splitting. *Current Opinion in Electrochemistry.* **2022**, *34*, 100982. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100982>.
- (26) Assavapanumat, S.; Ketkaew, M.; Garrigue, P.; Lapeyre, V.; Reculosa, S.; Wattanakit, C.; Kuhn, A. Hierarchical Multiporous Nickel for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ChemCatChem* **2019**, *11* (24), 5951–5960. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901509>.
- (27) Fang, W.; Lin, Y.; Xv, R.; Shang, X.; Fu, L. Band-Gap and Interface Engineering by Ni Doping and CoPi Deposition of BiVO<sub>4</sub> Photoanode to Boost Photoelectrochemical Water Splitting. *Electrochimica Acta* **2023**, *437*, 141511. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141511>.
- (28) Zeradjanin, A. R.; Narangoda, P.; Spanos, I.; Masa, J.; Schlögl, R. Expanding the Frontiers of Hydrogen Evolution Electrocatalysis—Searching for the Origins of Electrocatalytic Activity in the Anomalies of the Conventional Model. *Electrochimica Acta* **2021**, *388*, 138583. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138583>.
- (29) Eßmann, V.; Barwe, S.; Masa, J.; Schuhmann, W. Bipolar Electrochemistry for Concurrently Evaluating the Stability of Anode and Cathode Electrocatalysts and the Overall

Cell Performance during Long-Term Water Electrolysis. *Analytical Chemistry*. **2016**, *88* (17), 8835–8840. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02393>.

(30) Fosdick, S. E.; Knust, K. N.; Scida, K.; Crooks, R. M. Bipolar Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**, *52* (40), 10438–10456. <https://doi.org/10.1002/anie.201300947>.

(31) Koefoed, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Bipolar Electrochemistry—A Wireless Approach for Electrode Reactions. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *2* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.02.001>.

(32) Karimian, N.; Hashemi, P.; Afkhami, A.; Bagheri, H. The Principles of Bipolar Electrochemistry and Its Electroanalysis Applications. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *17*, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.015>.

(33) Shida, N.; Zhou, Y.; Inagi, S. Bipolar Electrochemistry: A Powerful Tool for Electrifying Functional Material Synthesis. *Accounts of Chemical Research*. **2019**, *52* (9), 2598–2608. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00337>.

(34) Rahn, K. L.; Anand, R. K. Recent Advancements in Bipolar Electrochemical Methods of Analysis. *Analytical Chemistry*. **2021**, *93* (1), 103–123. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04524>.

(35) Salinas, G.; Arnaboldi, S.; Bouffier, L.; Kuhn, A. Recent Advances in Bipolar Electrochemistry with Conducting Polymers. *ChemElectroChem* **2022**, *9* (1). <https://doi.org/10.1002/celec.202101234>.

(36) Fosdick, S. E.; Crooks, R. M. Bipolar Electrodes for Rapid Screening of Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society. Soc.* **2012**, *134* (2), 863–866. <https://doi.org/10.1021/ja210354m>.

(37) Fosdick, S. E.; Berglund, S. P.; Mullins, C. B.; Crooks, R. M. Parallel Screening of Electrocatalyst Candidates Using Bipolar Electrochemistry. *Analytical Chemistry*. **2013**, *85* (4), 2493–2499. <https://doi.org/10.1021/ac303581b>.

(38) Fosdick, S. E.; Berglund, S. P.; Mullins, C. B.; Crooks, R. M. Evaluating Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction Using Bipolar Electrode Arrays: Bi- and Trimetallic Combinations of Co, Fe, Ni, Mo, and W. *ACS Catal.* **2014**, *4* (5), 1332–1339. <https://doi.org/10.1021/cs500168t>.

(39) Termebaf, H.; Shayan, M.; Kiani, A. Two-Step Bipolar Electrochemistry: Generation of Composition Gradient and Visual Screening of Electrocatalytic Activity. *Langmuir* **2015**, *31* (48), 13238–13246. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02945>.

(40) Anderson, T. J.; Defnet, P. A.; Cheung, R. A.; Zhang, B. Electrocatalyst Screening on a Massive Array of Closed Bipolar Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. **2021**, *168* (10), 106502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2acc>.

(41) Ibanez, J. G.; Rincón, Marina. E.; Gutierrez-Granados, S.; Chahma, M.; Jaramillo-Quintero, O. A.; Frontana-Urbe, B. A. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. *Chemical Reviews*. **2018**, *118* (9), 4731–4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00482>.

(42) Lakard, B. Electrochemical Biosensors Based on Conducting Polymers: A Review. *Applied Sciences* **2020**, *10* (18), 6614. <https://doi.org/10.3390/app10186614>.

(43) Alcaraz-Espinoza, J. J.; Ramos-Sánchez, G.; Sierra-Urbe, J. H.; González, I. Supramolecular Assembly of Nanostructured Conducting Polymer Hydrogels by Hydrotropic Agents for Outstanding Supercapacitive Energy Storage. *ACS Applied Energy Materials*. **2021**, *4* (9), 9099–9110. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01385>.

- (44) Salinas, G.; Frontana-Urbe, B. A. Electrochemical Analysis of Heavy Metal Ions Using Conducting Polymer Interfaces. *Electrochem* **2022**, *3* (3), 492–506. <https://doi.org/10.3390/electrochem3030034>.
- (45) Salinas, G.; Frontana-Urbe, B. A. Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in Situ Electrochemical-Conductance Method. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (16), 4105–4117. <https://doi.org/10.1002/celec.201801488>.
- (46) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chemical Reviews*. **2010**, *110* (8), 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>.
- (47) Paulsen, B. D.; Tybrandt, K.; Stavrinidou, E.; Rivnay, J. Organic Mixed Ionic–Electronic Conductors. *Nature Materials*. **2020**, *19* (1), 13–26. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0435-z>.
- (48) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*. **2000**, *12* (7), 481–494. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C).
- (49) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S. m.; Reynolds, J. r. Electrochemistry of Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials*. **2003**, *15* (11), 855–879. <https://doi.org/10.1002/adma.200300376>.
- (50) Salinas, G.; Ibanez, J. G.; Vásquez-Medrano, R.; Frontana-Urbe, B. A. Electrochemical Behavior of Poly-Bithiophene, Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene and Poly-3,4-Ortho-Xylenedioxythiophene in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) Mixture. *Synthetic Metals* **2018**, *237*, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.02.001>.
- (51) Salinas, G.; Del-Oso, J.-A.; Espinoza-Montero, P.-J.; Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A. Electrochemical Polymerization, Characterization and in-Situ Conductivity Studies of Poly-3,4-Ortho-Xylenedioxythiophene (PXDOT). *Synthetic Metals* **2018**, *245*, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.08.020>.
- (52) Nicolini, T.; Marquez, A. V.; Goudeau, B.; Kuhn, A.; Salinas, G. *In Situ* Spectroelectrochemical-Conductance Measurements as an Efficient Tool for the Evaluation of Charge Trapping in Conducting Polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2021**, *12* (42), 10422–10428. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03108>.
- (53) Salinas, G.; Frontana-Urbe, B. A.; Reculosa, S.; Garrigue, P.; Kuhn, A. Highly Ordered Macroporous Poly-3,4-Ortho-Xylenedioxythiophene Electrodes as a Sensitive Analytical Tool for Heavy Metal Quantification. *Analytical Chemistry*. **2018**, *90* (20), 11770–11774. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03779>.
- (54) Frontana-Urbe, B. A.; Heinze, J. Efficient Route for the Synthesis of 3,4-Cycloalkoxy-2,5-Diethoxycarbonyl-Thiophenes Obtained with Bulky Alkyl Dibromides Using Trialkylamines as Base–Solvent. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47* (27), 4635–4640. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.04.134>.
- (55) Cisneros-Pérez, P. A.; Martínez-Otero, D.; Cuevas-Yáñez, E.; Uribe-Frontana, B. A. Diprotodecarboxylation Reactions of 3,4-Dialkoxythiophene-2,5-Dicarboxylic Acids Mediated by Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Microwaves. *Synthetic Communications* **2014**, *44* (2), 222–230. <https://doi.org/10.1080/00397911.2013.800212>.
- (56) Murugappan, K.; Castell, M. R. Bridging Electrode Gaps with Conducting Polymers around the Electrical Percolation Threshold. *Electrochemistry Communications* **2018**, *87*, 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.019>.
- (57) Duval, J. F. L.; Minor, M.; Cecilia, J.; van Leeuwen, H. P. Coupling of Lateral Electric Field and Transversal Faradaic Processes at the Conductor/Electrolyte Solution

Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2003**, *107* (17), 4143–4155. <https://doi.org/10.1021/jp022459g>.

(58) Duval, J. F. L.; Buffle, J.; van Leeuwen, H. P. Quasi-Reversible Faradaic Depolarization Processes in the Electrokinetics of the Metal/Solution Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, *110* (12), 6081–6094. <https://doi.org/10.1021/jp055650+>.

(59) Coustan, L.; Shul, G.; Bélanger, D. Electrochemical Behavior of Platinum, Gold and Glassy Carbon Electrodes in Water-in-Salt Electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.001>.

(60) Singla, M. K.; Nijhawan, P.; Oberoi, A. S. Hydrogen Fuel and Fuel Cell Technology for Cleaner Future: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*. **2021**, *28* (13), 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>.

(61) Fan, L.; Tu, Z.; Chan, S. H. Recent Development of Hydrogen and Fuel Cell Technologies: A Review. *Energy Reports* **2021**, *7*, 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>.

(62) Dincer, I. Green Methods for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.

(63) Lin, K.; Xie, H.; Peng, Q.; Zhang, Y.; Shen, S.; Jiang, Y.; Ni, M.; Chen, B. Hydrogen Production from Seawater Splitting Enabled by On-Line Flow-Electrode Capacitive Deionization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, *183*, 113525. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113525>.

(64) Maeda, K.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2010**, *1* (18), 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>.

(65) Shiva Kumar, S.; Lim, H. An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production. *Energy Reports* **2022**, *8*, 13793–13813. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.

(66) Dotan, H.; Landman, A.; Sheehan, S. W.; Malviya, K. D.; Shter, G. E.; Grave, D. A.; Arzi, Z.; Yehudai, N.; Halabi, M.; Gal, N.; Hadari, N.; Cohen, C.; Rothschild, A.; Grader, G. S. Decoupled Hydrogen and Oxygen Evolution by a Two-Step Electrochemical–Chemical Cycle for Efficient Overall Water Splitting. *Nature Energy*. **2019**, *4* (9), 786–795. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0462-7>.

(67) Bandarenka, A. S.; Ventosa, E.; Maljusch, A.; Masa, J.; Schuhmann, W. Techniques and Methodologies in Modern Electrocatalysis: Evaluation of Activity, Selectivity and Stability of Catalytic Materials. *The Analyst*. **2014**, *139* (6), 1274. <https://doi.org/10.1039/c3an01647a>.

(68) Li, X.; Zhao, L.; Yu, J.; Liu, X.; Zhang, X.; Liu, H.; Zhou, W. Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Letters*. **2020**, *12* (1), 131. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>.

(69) Wang, Y.-L.; Cao, J.-T.; Liu, Y.-M. Bipolar Electrochemistry – A Powerful Tool for Micro/Nano-Electrochemistry. *ChemistryOpen* **2022**, *11* (12), e202200163. <https://doi.org/10.1002/open.202200163>.

(70) Nicolini, T.; Boukarkour, Y.; Reculosa, S.; Sojic, N.; Kuhn, A.; Salinas, G. Resistance Measurements for the Wireless Evaluation of Electrocatalytic Activity. *Electrochimica Acta* **2023**, *458*, 142506. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142506>.

(71) Salinas, G.; Pavel, I.-A.; Sojic, N.; Kuhn, A. Electrochemistry-Based Light-Emitting Mobile Systems. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (24), 4853–4862. <https://doi.org/10.1002/celec.202001104>.

- (72) Cauteruccio, S.; Pelliccioli, V.; Grecchi, S.; Cirilli, R.; Licandro, E.; Arnaboldi, S. Bipolar Electrochemical Analysis of Chirality in Complex Media through Miniaturized Stereoselective Light-Emitting Systems. *Chemosensors* **2023**, *11* (2), 131. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020131>.
- (73) Gupta, B.; Suchomski, P.; Ashwin Melvin, A.; Linfield, S.; Opallo, M.; Nogala, W. Optical Readout of Moisture in Sand Employing Bipolar Electrochemistry. *Electrochemistry Communications*. **2022**, *140*, 107329. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107329>.
- (74) Roche, J.; Carrara, S.; Sanchez, J.; Lannelongue, J.; Loget, G.; Bouffier, L.; Fischer, P.; Kuhn, A. Wireless Powering of e-Swimmers. *Scientific Reports* **2014**, *4* (1), 6705. <https://doi.org/10.1038/srep06705>.
- (75) Dauphin, A. L.; Arbault, S.; Kuhn, A.; Sojic, N.; Bouffier, L. Remote Actuation of a Light-Emitting Device Based on Magnetic Stirring and Wireless Electrochemistry. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (7), 600–604. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000019>.
- (76) Salinas, G.; Bouffier, L.; Sojic, N.; Kuhn, A. Light-Emitting Bipolar Electrochemistry: A Straightforward Way to Illustrate Thermodynamic Aspects to Students. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2023**. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05690-9>.
- (77) Poulpiquet, A. de; Sojic, N.; Bouffier, L.; Kuhn, A.; Zigah, D. Wireless Electronic Light Emission: An Introduction to Bipolar Electrochemistry. *Journal of Chemical Education*. **2023**. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00573>.
- (78) Liu, M.; Salinas, G.; Yu, J.; Cornet, A.; Li, H.; Kuhn, A.; Sojic, N. Endogenous and Exogenous Wireless Multimodal Light-Emitting Chemical Devices. *Chemical Science*. **2023**, *14* (39), 10664–10670. <https://doi.org/10.1039/D3SC03678B>.
- (79) Zhang, X.; Chen, C.; Yin, J.; Han, Y.; Li, J.; Wang, E. Portable and Visual Electrochemical Sensor Based on the Bipolar Light Emitting Diode Electrode. *Analytical Chemistry*. **2015**, *87* (9), 4612–4616. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01018>.
- (80) Salinas, G.; Beladi-Mousavi, S. M.; Gerasimova, L.; Bouffier, L.; Kuhn, A. Wireless Imaging of Transient Redox Activity Based on Bipolar Light-Emitting Electrode Arrays. *Analytical Chemistry*. **2022**, *94* (41), 14317–14321. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c02872>.
- (81) Zhai, J.; Yang, L.; Du, X.; Xie, X. Electrochemical-to-Optical Signal Transduction for Ion-Selective Electrodes with Light-Emitting Diodes. *Analytical Chemistry*. **2018**, *90* (21), 12791–12795. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03213>.
- (82) Lau, K. T.; Shepherd, R.; Diamond, D.; Diamond, D. Solid State pH Sensor Based on Light Emitting Diodes (LED) As Detector Platform. *Sensors* **2006**, *6* (8), 848–859. <https://doi.org/10.3390/s6080648>.
- (83) Zhang, X.; Han, Y.; Li, J.; Zhang, L.; Jia, X.; Wang, E. Portable, Universal, and Visual Ion Sensing Platform Based on the Light Emitting Diode-Based Self-Referencing-Ion Selective Field-Effect Transistor. *Analytical Chemistry*. **2014**, *86* (3), 1380–1384. <https://doi.org/10.1021/ac403312f>.
- (84) Salinas, G.; Arnaboldi, S.; Bonetti, G.; Cirilli, R.; Benincori, T.; Kuhn, A. Hybrid Light-Emitting Devices for the Straightforward Readout of Chiral Information. *Chirality*. **2021**, *33* (12), 875–882. <https://doi.org/10.1002/chir.23370>.
- (85) Salinas, G.; Bonetti, G.; Cirilli, R.; Benincori, T.; Kuhn, A.; Arnaboldi, S. Wireless Light-Emitting Device for the Determination of Chirality in Real Samples. *Electrochimica Acta* **2022**, *421*, 140494. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140494>.



## Conclusion générale

En conclusion de cette thèse, nous soulignons l'importance de l'innovation et de l'optimisation dans le domaine de l'électrolyse de l'eau et de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique propre. En effet, c'est une voie prometteuse pour répondre efficacement aux défis environnementaux actuels. Chaque chapitre de cette recherche a contribué à l'avancement des connaissances et des technologies liées à la production d'hydrogène au sein de l'entreprise Logikko.

Dans le premier chapitre, nous avons établi une base solide en explorant l'état de l'art de l'électrolyse de l'eau et l'intégration de l'hydrogène dans les moteurs à combustion interne. Cette étude met en évidence le rôle que peut avoir l'hydrogène dans la transition énergétique, ainsi que la réduction des émissions polluantes issues des MCI et l'amélioration de leur efficacité énergétique.

Nous avons pu améliorer la résistance à la corrosion des électrolyseurs Logikko, comme présenté dans le chapitre 2 de cette thèse. Nous avons démontré l'efficacité de l'utilisation du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme électrolyte alternatif au KOH. Cela a permis de minimiser la corrosion dans l'électrolyseur GreenPerformer<sup>®</sup>. Nous avons aussi proposé des matériaux comme l'acier inoxydable 316 L, l'alliage nickel/chrome/fer et le nitinol comme matériaux d'électrodes avec de bonnes performances électrochimiques et une bonne résistance à la corrosion.

Un autre aspect que nous avons amélioré lors de ce travail est la conception de l'électrolyseur, un travail collaboratif mené avec le bureau R&D de l'entreprise. Le chapitre 3 présente le développement de cette nouvelle conception qui nous a permis de mieux appréhender le rôle des plaques neutres et leur impact sur l'efficacité de l'électrolyseur et la production de gaz, en comparaison avec les anciens électrolyseurs de Logikko.

Le quatrième chapitre a exploré l'utilisation de la magnétoélectrochimie pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène. L'application d'un champ magnétique externe a montré une augmentation significative de la performance électrochimique, particulièrement avec l'anode en acier inoxydable 316 L. Cette

avancée souligne l'importance de l'innovation dans la conception des électrolyseurs pour une production d'hydrogène plus efficace et moins énergivore.

Enfin, le cinquième chapitre a intégré des méthodes avancées pour la détection du Cr(VI) en utilisant l'électrochimie. Un autre aspect de ce chapitre est l'évaluation de l'activité électrocatalytique des matériaux d'électrodes, mettant en avant l'efficacité des polymères conducteurs et des dispositifs lumineux sans fil. Ces innovations facilitent non seulement la surveillance des contaminants, mais ouvrent également de nouvelles voies pour optimiser les performances des électrolyseurs.

### **Perspectives :**

Le domaine des électrolyseurs pour la production d'hydrogène présente d'énormes perspectives de développement et d'innovation. La quête de matériaux d'électrodes et d'électrolytes novateurs, exploitant les méthodes élaborées dans le cinquième chapitre, constitue une voie prometteuse pour dépasser les limitations actuelles en termes de ressources et de temps consommés pour les analyses. En particulier, l'intégration de dispositifs lumineux sans fil peut permettre une évaluation rapide et visuelle de l'activité électrocatalytique de ces matériaux.

Les résultats préliminaires obtenus par l'application de la magnétoélectrochimie ont révélé un potentiel pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène. Toutefois, une exploration plus approfondie à travers des expériences supplémentaires et des analyses statistiques robustes est nécessaire pour confirmer ces résultats prometteurs et comprendre pleinement les mécanismes sous-jacents.

Une perspective passionnante pour l'avenir réside dans l'utilisation accrue de simulations et de modélisations. Cette approche peut permettre une économie significative de temps et de ressources, offrant la possibilité de prédire le comportement des matériaux et des systèmes d'électrolyse sans recourir à de coûteuses et longues expérimentations. La modélisation offre également l'avantage de pouvoir tester virtuellement une large gamme de conditions expérimentales et de configurations de systèmes, ce qui peut aider à optimiser les designs des électrolyseurs et à identifier les combinaisons de matériaux les plus prometteuses avant la fabrication et les tests en laboratoire.

Ces perspectives illustrent le potentiel et les défis essentiels qui caractérisent le domaine de l'électrolyse de l'eau. À travers une recherche continue et innovante, il est possible de contribuer significativement à la transition énergétique vers des sources plus propres et durables, jouant ainsi un rôle clé dans la lutte contre le changement climatique et la dépendance aux combustibles fossiles.

