

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°:



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par : -MADI Tarek

-TALBAOUI Abdelhalim

Intitulé

**Utilisation de membranes à base de PVA
pour électrolyse de l'eau dans une cellule à
double électrolyte**

Soutenu devant le jury composé de :

Pr. MERROUCHE Abdallah	Université de M'sila	Président
Pr. TELLI Laid	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. NOUFEL Kamel	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 /2023

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions ALLAH tout puissant Qui nous a guidés tout au long de notre vie, Qui nous a donnés le courage et la patience pour surmonter les moments difficiles et Qui nous a permis d'achever ce travail et de pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.

Réaliser nous remercions très sincèrement le professeur Pr. L. TELLI d'avoir accepté de nous encadrer et nous a initiés à la recherche au sein du laboratoire des Matériaux Inorganiques. Merci pour votre présence et vos conseils judicieux tant sur le plan scientifique que moral. Nous tenons également à remercier les membres de jury : Pr. A. MERROUCHE et Dr. K. NOUFEL pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit, ainsi que pour leurs commentaires et suggestions. Toutes nos sincères gratitude vont à Mme KALON Amina, Mr TAYEBI Abdelmalek et Mr HIRI Abderrahman pour leur aide précieuse.

Toutes nos reconnaissances envers les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
Table des matières	II
Introduction	I
Chapitre I Électrolyse de l'eau	3
I.1 Fondamentaux de l'électrolyse de l'eau	4
I.2 Electrolyse de l'eau en milieu alcalin	6
I.3 Electrolyse de l'eau en milieu acide	9
I.4 Électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons	10
I.5 Electrolyse de l'eau par membrane échangeuse d'anions	12
I.6 Double électrolyte	14
I.7 Membrane bipolaire	15
Chapitre II Protocole expérimental	18
II.1. Produits chimiques utilisés	19
II.2. Préparation des films à base de PVA	19
II.2.1 Préparation de la membrane PVA-KOH	19
II.2.2 Préparation de la membrane PVA-H ₂ SO ₄	20
II.3. Matériel utilisé	20
II.3.1. Electrodes	20
II.3.2. Cellule	21
II.4. Appareillage	22
II.5. Techniques d'étude	22
II.5.1. Voltampérométrie	22
II.5.2. Chronopotentiométrie	23
II.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	24
<i>Conditions d'enregistrement</i>	25
Chapitre III Résultats et discussion	26
III.1 Etude par spectroscopie d'impédance	27
III.2 Etude par voltampérométrie	28
III.2.1 Comportement du carbone en milieu H ₂ SO ₄	29
III.2.2 Comportement du carbone dans KOH	29
III.2.3 Comportement du carbone dans une cellule à double électrolyte	30
III.3 Electrolyse de l'eau sans membrane	32
III.3.1 Electrolyse de l'eau dans H ₂ SO ₄	32
III.3.2 Electrolyse de l'eau dans KOH	33
III.4 Electrolyse de l'eau avec membrane et double électrolytes	34
III.4.1 Electrolyse de l'eau avec membrane PVA-KOH	34

III.4.2. Electrolyse de l'eau avec membrane bipolaire.....	35
III.4. Etude de l'effet de la concentration	37
III.5. Etude de l'effet du courant d'électrolyse	39
III.6. Rendement énergétique de l'électrolyse de l'eau.....	40
Conclusion.....	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	44
Références	45

Introduction

L'utilisation massive de combustibles fossiles et nucléaires représente de graves menaces, telles que l'épuisement des ressources naturelles, l'émission de gaz polluants, la production de déchets et le changement climatique. Suite à la prise de conscience de cette réalité par le public, une nouvelle ressource propre, durable et renouvelable doit être mise au point pour surmonter les défis cités auparavant. Il est nécessaire donc de mettre en place un système énergétique basé sur les énergies propres et renouvelables. Cependant, les intermittences temporelles et spatiales de l'énergie produite à partir des ressources renouvelables actuelles telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie géothermique exigent le développement des systèmes de stockage de cette énergie. Dans ce cadre, la conversion de l'énergie issue de ces ressources énergétiques en combustibles chimiques pouvant être facilement stockés et transportés, constitue une solution prometteuse. En effet, l'hydrogène peut être produit à partir de l'énergie électrique générée par l'hydroélectricité, les systèmes éoliens et ou par les cellules photovoltaïques. Ainsi, il peut constituer un bon choix dans de nombreuses applications différentes, qui peuvent être facilement mises en œuvre couplés à des procédés d'électrolyse de l'eau produisant de l'hydrogène propre (hydrogène vert) et durable [1].

Pour la production d'hydrogène, l'électrolyse de l'eau peut être réalisée dans une cellule d'électrolyse, qui peut directement convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Cette technologie est importante pour étudier la conversion mutuelle de l'énergie électrique et de l'énergie chimique. Les technologies d'électrolyse de l'eau peuvent être classées en fonction de l'électrolyte utilisé, qui sépare les deux demi-réactions à l'anode (réaction de dégagement de l'oxygène) et à la cathode (réaction de dégagement de l'hydrogène) de l'électrolyseur.

L'électrolyse alcaline représente une technologie mature (jusqu'à mégawatt) au niveau commercial, qui a été appliquée pour la production d'hydrogène à grande échelle. Il est le plus courant car ce processus ne nécessite pas de matériaux très coûteux. En effet, les conditions alcalines permettent l'utilisation des métaux abordables tels que le nickel au lieu de ceux du groupe du platine. Cependant, dans ce type d'électrolyseurs, l'hydrogène et l'oxygène, produits par électrolyse, peuvent arriver en contact en provoquant leur recombinaison. Ceci engendre au moins une diminution de l'efficacité faradique ou même des réactions incontrôlables. De même, d'autres inconvénients subsistent dans ce système, car le diaphragme entraîne des pertes ohmiques élevées et limite la densité maximale du courant [2].

L'électrolyse acide, basée sur l'utilisation des membranes échangeuses de protons (PEM pour l'anglais : proton exchange membrane), est considérée comme une alternative fiable à électrolyse alcaline. Une PEM se compose généralement d'un copolymère perfluoré, tel que le Nafion, qui permet une conduction des ions H^+ élevée via des groupes terminaux d'acide sulfonique. Le principal avantage de cette technologie est qu'elle permet des densités de courant élevées [2].

Lors de la production de l'hydrogène par voie électrochimique, l'énergie consommée dépend directement de la tension aux bornes de l'électrolyseur. Le plus souvent, elle se fait à densité de courant imposée pendant un temps donné. Dans ce cas, l'énergie consommée est proportionnelle à la tension entre l'anode et la cathode. De point de vue thermodynamique, quel que soit le pH de l'électrolyte (unique) utilisé, cette tension est de 1,23 V. Pour des électrodes industrielles, cette tension est supérieure suite aux surtensions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Pour réduire l'énergie nécessaire à la production d'une même quantité d'hydrogène (même Q), une nouvelle approche est envisageable. Elle consiste à utiliser deux électrolytes de pH différents séparés par une membrane. En effet, si le catholyte est un acide à $pH \approx 0$ et l'anolyte est une base de $pH \approx 14$, la tension entre les électrodes pourrait être réduite de plusieurs centaines de mV. Ceci entraîne une diminution dans l'énergie consommée par rapport à celle utilisée dans une cellule traditionnelle. Ce travail vise une contribution dans ce domaine en utilisant des membranes de faible coût, à base de PVA, préparées au laboratoire. Afin d'aboutir à cet objectif, le présent travail se structure comme suit :

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons des notions de base sur l'électrolyse de l'eau indispensables à la compréhension du sujet.

Ensuite, le deuxième chapitre comportera le protocole expérimental, ainsi que les techniques électrochimique employées.

Enfin, dans le dernier chapitre, les principaux résultats obtenus et leur discussion seront présentés suivi d'une conclusion qui résume l'essentiel du présent travail.

Chapitre I

Électrolyse de l'eau

Chapitre I

L'électrolyse de l'eau est un processus qui consiste à décomposer les molécules de l'eau en dihydrogène et dioxygène gazeux en utilisant de l'énergie électrique. Le processus est conceptuellement et pratiquement simple et pratiqué aux laboratoires comme à l'échelle industrielle depuis de nombreuses décennies [3]. L'électrolyte utilisé dans l'électrolyse de l'eau peut participer directement à la réaction, affectant la stabilité des électrodes et/ou avoir un impact indirect sur les performances en influençant les surtensions de concentration [4]. Les progrès récents en matière de production d'énergie à partir de ressources renouvelables nécessitent une conversion efficace de l'électricité en produits chimiques et en combustibles. L'efficacité de l'électrolyse de l'eau peut être améliorée en augmentant la température, ce qui diminue les surtensions de polarisations réversibles et d'activation, tout en augmentant les surtensions de polarisations ohmique et de concentration [5]. L'utilisation de modules photovoltaïques et d'un électrolyseur à membrane d'échange protonique pour transformer l'eau en oxygène et en de hydrogène avec une efficacité supérieure à 12%, comprenant une cathode et une anode dont elle est séparée par une membrane qui divise la chambre électrolytique en une sous-chambre d'anode et en une sous-chambre de cathode[6]. La séparation électrocatalytique de l'eau est l'une des technologies les plus puissantes et les plus répandues [4].)

1.1 Notion fondamentaux de l'électrolyse de l'eau

Une cellule d'électrolyse de l'eau se compose de deux électrodes, cathode et anode, ils sont séparés par une solution électrolytique et alimentées par un générateur électrique. Un courant continu (CC) est appliqué pour forcer la circulation des particules chargées dans le système ce qui permet la réalisation des réactions relatives à l'électrolyse aux électrodes selon la nature de l'électrolyte, subissent une réduction à l'électrode négative (la cathode) pour produire du dihydrogène et une oxydation au niveau de l'électrode positive (anode) en formant du dioxygène. Électrons circulent de la borne négative de la source CC à la cathode à laquelle les électrons sont consommés par les ions hydrogène (protons) pour former de l'hydrogène. En maintenant la charge électrique (et la valence) en équilibre, les ions hydroxyde (anions) sont transférés à travers le solution d'électrolyte à l'anode, à laquelle les ions hydroxyde cèdent des électrons et ces électrons retournent à la borne positive de la source de courant continu. Afin d'améliorer la conductivité de la solution, des électrolytes qui sont généralement constitués d'ions à haute mobilité sont appliqués dans l'électrolyseur. L'hydroxyde de potassium (milieu alcaline) ou acide sulfurique (milieu acide) est le plus

Chapitre I

couramment utilisé dans l'électrolyse de l'eau, (Le nickel est un matériau d'électrode populaire en raison de sa grande activité et de sa disponibilité ainsi que de son faible coût[7]. Cependant, l'introduction de ces composants conducteurs pourrait également entraîner certains effets secondaires. Au cours du processus d'électrolyse de l'eau, les ions hydrogène se dirigent vers la cathode et les ions hydroxyde se dirigent vers l'anode. Grâce à l'utilisation d'un diaphragme, les récepteurs de gaz peuvent collecter de l'hydrogène et de l'oxygène, qui se forment sur et partent de la cathode et de l'anode respectivement[8].)

Les demi-réactions se produisant respectivement sur la cathode et l'anode peuvent s'écrire :

	Acide	Alcaline
Anode	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
Cathode	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

La réaction chimique globale de l'électrolyse de l'eau peut être écrite comme

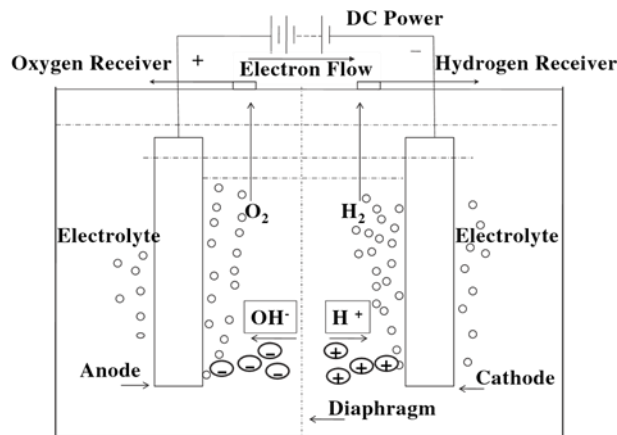
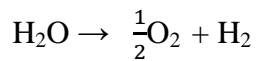
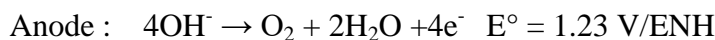


Figure I-1 Illustration schématique d'un système d'électrolyse de l'eau de base

1.2 Electrolyse de l'eau en milieu alcalin

1.2.1 Description générale

Le principal avantage de l'électrolyse alcaline de l'eau par rapport aux autres technologies d'électrolyse de l'eau réside dans le fait que les électrolyseurs alcalins peuvent être constitués de matériaux abondants et peu coûteux : de simples électrodes en fer ou en acier au nickel sont utilisées pour produire de l'hydrogène et du nickel utilisé pour la production d'oxygène. Les électrodes sont immergées dans une solution aqueuse alcaline très concentrée en hydroxyde de potassium concentré (habituellement proche de 6 mol l^{-1}). Un matériau solide poreux (diaphragme) qui permet le transport des ions hydroxyle (OH^-) entre les électrodes et présente une très faible perméabilité à l'oxygène et à l'hydrogène (à la fois aux bulles de gaz et aux gaz dissous dans l'électrolyte) est placé entre l'anode et la cathode pour séparer efficacement les gaz produits et éviter les mélanges qui pourraient conduire à risques pour la sécurité et de faibles rendements faradiques. La réaction nécessite l'apport d'énergie électrique par une différence de potentiel entre les deux électrodes. En pratique, la tension de la cellule se situe dans la plage de 1,3 à 2,0 V. Lorsqu'une différence de potentiel suffisante est appliquée entre les électrodes, des réactions anodiques (oxydation de l'eau) et cathodiques (réduction de l'eau) ont lieu simultanément sur l'anode et la cathode, respectivement. A l'anode, qui est polarisée à un potentiel proche de 1,8-2,0 V ENH (électrode à hydrogène réversible),



Les deux réactions électrochimiques se produisent à la surface de l'électrode : le contact point entre l'électrolyte (H_2O et OH^-) et l'électrode métallique qui conduit des électrons. Et La quantité de gaz produite est directement proportionnelle au courant circulant à travers le circuit électrique (loi de Faraday): chaque fois que quatre électrons passent à travers L'alimentation, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont produites simultanément

L'électrolyseur d'eau alcaline fonctionne généralement à B60–80 1C avec une tension thermodynamique correspondante pour le fractionnement de l'eau de 1,20 à 1,18 V. La

Chapitre I

tension de la cellule terminale d'une eau alcaline L'électrolyseur est de 1,8 à 2,4 V à la densité de courant opérationnelle typique

de 0,2 à 0,4 A cm⁻² [9]

1.2.2 Matériaux des électrodes et d'électrolyte

Pour les matériaux d'anode, les oxydes avec un structure spinelle, telle que NiCo₂O₄ ou Co₃O₄ dopé au Li, ou oxydes avec une structure de pérovskite, telle que SrFeO₃ ou La_{1-x}Sr_xCoO₃, ou des oxydes métalliques mixtes, tels que le (Ni, Fe)O_x[10], ont été largement étudiés et utilisés comme électrocatalyseurs REL dans les milieux alcalins.[10]

Les électrodes sont généralement en nickel en raison de sa stabilité. Cependant, il est nécessaire de contrer le mécanisme de désactivation. Certaines solutions sont le revêtement de fer ou la dissolution de vanadium

D'autre part, l'utilisation d'électrocatalyseurs permet, en plus de Stabiliser les électrodes, de réduire la surtension ohmique. présente quelques exemples d'anode (tableau 1) et de cathode (Tableau 3) de matériaux utilisés dans les électrolyseurs commerciaux

À leur tour, il y a ceux qui prétendent que, pour la capacité globale estimée des électrolyseurs, il sera nécessaire de se passer de métaux nobles. Par conséquent, il existe des expériences d'utilisation de l'acier inoxydable comme électrodes cherchant à améliorer leur efficacité électrique. En outre Cruden et coll. comparer les électrodes à base de nickel avec le molybdène-résorcinol-formaldéhyde (Mo RF) et d'autres Ni-C-Pt fabriqués Électrodes. Il est à noter que le Ni-Mo RF proposé peut remplacer les électrodes Ni-C-Pt existantes, ces dernières étant plus cher

Tableau 1

Surtension d'oxygène de différents matériaux d'électrode [9]

Composition formula	Method	T (°C)	Electrolyte	C(mol dm ⁻³)	j (Am ⁻²)	η _{oxygen} (mV)
Ni+Spinel type Co ₃ O ₄	Thermo-decomposition	25	KOH	1	1000	235 ± 7
Ni+La doped Co ₃ O ₄	Thermo-decomposition	25	KOH	1	1000	224 ± 8
MnOx modified Au	Electro-deposition	25	KOH	0.5	100	300
Li10% doped Co ₃ O ₄	Spray pyrolysis	RT	KOH	1	10	550
Ni	N/A	90	KOH	50 wt%	1000	300
La0.5Sr0.5CoO3	Spray-stiner	90	KOH	50 wt%	1000	250
Ni0.2Co0.8LaO3	Plasma jet projection	90	KOH	50 wt%	1000	270

Chapitre I

Tableau 2

Paramètres cinétiques de production d'oxygène sur différents métaux.[8]

Métal	Électrolyte	Température (°C)	$j_{e0}(\text{Suis2})$	Pente du tableau (mV)
Pt	30% KOH	80	$1.2 * 10^5$	46
Et	1 N NaOH	N / A	$1.0 * 10^7$	40
Rh	1 N NaOH	N / A	$6.0 * 10^8$	42
Ni	50% KOH	90	$4.2 * 10^2$	95
Co	30% KOH	80	$3.3 * 10^2$	126
Fe	30% KOH	80	$1.7 * 10^1$	191

Tableau 3

Surtension d'hydrogène de différents matériaux d'électrode [9]

Composition formula	Method	T (°C)	Electrolyte	C(mol dm ⁻³)	j (Am ⁻²)	η_{hydrogen} (mV)
Ni-Fe-Mo-Zn	Co-deposition	80	KOH	6	1350	83
Ni-S-Co	Electro-deposition	80	NaOH	28 wt%	1500	70
Ni50%-Zn	Electro-deposition	N/A	NaOH	6.25	1000	168
MnNi3.6Co0.75Mn0.4Al0.27	Arc melting	70	KOH	30 wt%	1000	39
Ti ₂ Ni	Arc melting	70	KOH	30 wt%	1000	16
Ni50%Al	Fusion	25	NaOH	1	1000	114
Ni75%Mo25%	Co-deposition	80	KOH	6	3000	185
Ni80%Fe18%	Co-deposition	80	KOH	6	3000	270
Ni73%W25%	Co-deposition	80	KOH	6	3000	280
Ni60%Zn40%	Co-deposition	80	KOH	6	3000	225
Ni90%Cr10%	Co-deposition	80	KOH	6	3000	445

Chapitre I

Tableau 4

Paramètres cinétiques de la production d'hydrogène sur différents métaux d'électrode [8]

Métal	Chaleur de H ₂ adsorption (kJ mol ⁻¹)	Électrolyte	Température (C)	je0(Suis2)	Pente du tableau (mV)
Ni	105	NaOH 1 M	20	1.1 *10 ⁻²	121
Fe	109	NaOH 2M	20	9.1 *10 ⁻²	133
Pb	N / A	6N NaOH	25	4 *10 ⁻²	121
Zn	N / A	6N NaOH	25	8.5 *10 ⁻⁶	124
Co	N / A	NaOH 0,5 M	25	4.0 *10 ⁻³	118
Pt	101	0.1N NaOH	22	4.0	105
Au	N / A	0.1N NaOH	25	4.0 *10 ⁻²	120

1.3 Electrolyse de l'eau en milieu acide

1.3.1 Description générale

Les électrolyseurs d'eau fonctionnent via deux réactions électrochimiques à demi-cellules : la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) à la cathode et la réaction de dégagement d'oxygène (REL) à l'anode. En particulier, les REL, qui sont une oxydation de l'eau La réaction impliquant g un transfert à quatre électrons couplé à protons, est cinétiquement plus lent et nécessite un surtension plus important par rapport à la contre-réaction, HER [11] Par conséquent, pour fermer la boucle dans les systèmes de production d'hydrogène, le développement de Les électrocatalyseurs REL hautement actifs sont essentiels à l'application plus large de l'électrolyse de l'eau.[12]

Récemment, des études de catalyse sur REL en milieu acide ont attiré attention par le surtension plus faible et la cinétique plus rapide dans l'acide par rapport à ceux en milieu alcalin ou neutre[13] En outre, la fabrication d'électrolyseurs à cellule unique est plus simple en le milieu acide que pour d'autres environnements, grâce aux membranes échangeuses de protons (PEM) bien établies (par exemple, Nafion). Par rapport à l'électrolyseur alcalin

techniquement mature actuel systèmes utilisant un diaphragme, les électrolyseurs PEM offrent des avantages de faibles pertes ohmiques, de densités de courant élevées, d'efficacité haute tension, de pureté élevée du gaz, de configuration compacte, de rapidité Réponse du système et large gamme de charge des appareils[14]

1.3.2 Electrodes et électrolytes

Dans ce qui suit, les électrocatalyseurs adaptés à l'anode et à la cathode dans les électrolyseurs à eau sont élucidé. Comme indiqué ci-dessus, les activités des métaux purs sous la forme de l'échange courant ont été signalées. Les métaux du groupe du platine (PGM) montrent la meilleure activité pour le HER, suivi de Ni et Co Dans l'électrolyte acide, les catalyseurs à base de Ni et de Co ont été signalés comme instables, pour lesquels les métaux de platine sont généralement utilisés dans les électrolyseurs d'eau acide pour le HER. Dans les électrolytes alcalins, les PGM montrent également l'activité la plus élevée pour le HER[15].

Dans le cas des REL, la dissolution et les résistances élevées sont des disqualifiant majeurs pour de nombreux métaux ou oxydes métalliques. La stabilité thermodynamique et l'abondance des métaux selon le tableau périodique ont été représentées graphiquement. Les métaux Ir, Pt, Rh, Ti, Ta, Nb, W et Si présentent une phase d'oxyde thermodynamiquement stable aux potentiels qui se produisent pendant les REL. Les oxydes des métaux de la série de transition précoce et de Si montrent cependant une faible conductivité et une faible activité vers les REL. Parmi les métaux mentionnés, Ir montre l'activité la plus élevée vers la réaction d'évolution de l'oxygène[16] et est donc le plus fréquemment utilisé comme catalyseur REL. Un autre avantage de l'Ir est que son oxyde IrO₂ montre une conductivité élevée[17]. Cependant, la rareté de l'IR et les coûts des autres métaux du platine pourraient présenter un goulot d'étranglement lorsque l'on vise une électrolyse de l'eau à grande échelle avec des électrolytes acides[18].

1.4 Électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons

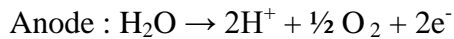
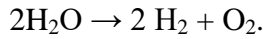
1.4.1 Principes

Le développement d'une pile à combustible est de la plus haute importance pour relever le défi... L'hydrogène est un élément essentiel pour résoudre les problèmes de production, de conversion et de stockage d'énergie propre[19]. L'hydrogène est un vecteur

Chapitre I

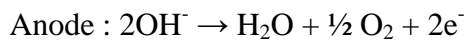
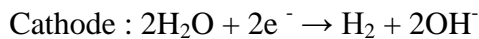
d'énergie durable qui promet une alternative respectueuse de l'environnement pour répondre à la demande de la future énergie mondiale en térawatts. La production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, de préférence à l'énergie solaire, nécessite une grande capacité d'absorption de l'énergie. Le matériau de catalyse est efficace et robuste[20], [21].

Réaction totale :



En milieu acide :

Dans les solutions neutres et alcalines :



Théoriquement, la tension thermodynamique de l'électrolyse de l'eau est de 1,23 V à 25°C et de 2,5 V pour la température de l'eau. 1 atm, qui dépend de la température. Cependant, en fait, nous devons appliquer beaucoup plus de potentiel une potentiel plus important de polarisation pour réaliser un fractionnement électrochimique de l'eau à un niveau appréciable.

La surtension (η) est principalement attribuée au dépassement de l'activation Les barrières de torsion sont présentes à la fois sur l'anode (η_a) et sur la cathode (η_b). Par conséquent, La tension de fonctionnement peut être décrite comme suit : $E = 1,23 \text{ V} + \eta_a + \eta_b$. Nous pouvons réduire la surtension de séparation de l'eau par la conception d'un système très actif d'évolution de l'hydrogène et d'un système de séparation de l'eau par la vapeur d'eau. Les catalyseurs de dégagement d'oxygène, respectivement. Par conséquent, la mise au point de catalyseurs économiques pour l'eau est hautement souhaitable pour promouvoir l'application à grande échelle des catalyseurs de fractionnement de l'eau de mer. La séparation globale de l'eau. Afin de concevoir rationnellement les catalyseurs en vue de la séparation de l'hydrogène et de l'eau, il est nécessaire de mettre au point un modèle de catalyseur. De la réaction d'évolution (HER) et de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), il faut pour explorer en profondeur leurs mécanismes de réaction.

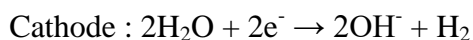
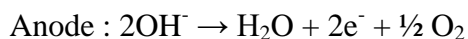
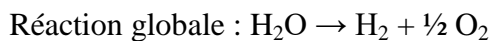
1.5 Electrolyse de l'eau par membrane échangeuse d'anions

1.5.1 Principe de fonctionnement

Avec l'augmentation constante de la pollution de l'environnement et du réchauffement climatique, l'hydrogène, en tant qu'un vecteur d'énergie verte et durable a fait l'objet d'une grande attention ces dernières années. Depuis plusieurs décennies, l'hydrogène est devenu un produit de consommation courante et a permis à notre société d'entrer dans l'ère de l'économie de l'hydrogène"[22]. En Jusqu'à présent, diverses voies de production d'hydrogène ont été étudiées, y compris la chimiothérapie et l'hydrogénéothérapie. Les méthodes de traitement de l'eau peuvent être de nature chimique, électrochimique, catalytique ou biologique, etc[23]. L'électrolyse de l'eau trolley par scission des molécules d'eau en hydrogène et oxygène gazeux représente une technologie prometteuse pour produire de l'hydrogène de manière propre et durable. De la manière la plus efficace possible[24]. Au cours des dernières décennies, les membranes d'échange d'anions (MEA) ont été utilisées pour l'épuration de l'eau. La technologie de l'électrolyse a connu plusieurs étapes importantes et, à l'heure actuelle, cette technologie est utilisée dans le monde entier. Le processus d'électrolyse domine le marché des électrolyseurs d'eau[25]. En particulier, les lorsqu'ils sont associés à des sources d'énergie naturellement disponibles, telles que l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie solaire. Et l'énergie marémotrice, l'électrolyse peut constituer une voie propre et durable pour la production d'électricité. La production d'hydrogène. Par rapport à l'électrolyseur à membrane échangeuse de protons et l'électrolyseur à oxyde solide, l'électrolyse de l'eau AEM est presque la seule méthode d'électrolyse. La technologie de l'hydrogène qui produit de l'hydrogène à l'échelle industrielle est bien établie. Dans de nombreux pays[26]. Le principal avantage de cette technologie réside dans la le fait que l'électrode peut être fabriquée à partir de matériaux abondants et bon marché (par exemple, du fer ou de l'acier). Électrodes à base d'acier au nickel pour la production d'hydrogène et nickel utilisé pour l'oxygène)[27]. En raison de l'intérêt croissant pour l'électrolyse de l'eau de l'AEM, ce chapitre est consacré à l'électrolyse de l'eau. Pour présenter une technologie aussi importante. Au début du chapitre, le fun- Les principes fondamentaux du processus d'électrolyse sont examinés, puis le composant de la cellule, en particulier les éléments de l'électrolyse, sont examinés. En particulier, les matériaux d'électrodes sont examinés et discutés en détail. En outre, les différentes membranes d'échange d'anions en fonction des

différents squelettes de polymères et de l'utilisation de l'eau. Les groupes fonctionnels sont passés en revue. Ensuite, les aspects relatifs à la performance des cellules seront ainsi que quelques considérations pratiques sur l'utilisation de l'électrolyse de l'eau AEM technologie.

Comme l'illustre la Figure 0-3, une cellule d'électrolyse de l'eau AEM typique se compose d'une cellule d'électrolyse de l'eau. Anode, une cathode, une alimentation électrique, un diaphragme et l'électrolyte, où les deux électrodes sont en contact. Les électrodes sont immergées dans un électrolyte, tel que de l'hydroxyde de potassium (KOH) aqueux ou de l'acide sulfurique. De l'hydroxyde de sodium (NaOH). La température de fonctionnement de la cellule est généralement inférieure à 80°C. Lorsqu'une tension est appliquée à la cellule à membrane anionique, les électrons circulent de l'anode à l'anode. À la cathode, qui s'accompagnent des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau sur les deux électrodes, l'anode, les ions hydroxydes (OH⁻) de l'électrolyte sont oxydés en oxygène gazeux (O₂), appelée la réaction d'évolution de l'oxygène (OER). À la cathode, la production d'hydrogène a lieu en réduisant l'eau en hydrogène gazeux (H₂) et en ions OH⁻, qui est appelée réaction de dégagement de l'hydrogène (HER). Le diaphragme entre les deux électrodes permet le transport de OH⁻ d'un côté à l'autre, en particulier dans les cas où les deux électrodes sont en contact. Il peut empêcher efficacement les mélanges de gaz produits en raison de sa très faible teneur en oxygène. La perméabilité à l'oxygène et à l'hydrogène, ainsi qu'aux gaz dissous dans l'électrolyte, et évite ainsi les problèmes de sécurité et de faible efficacité faradique[28].



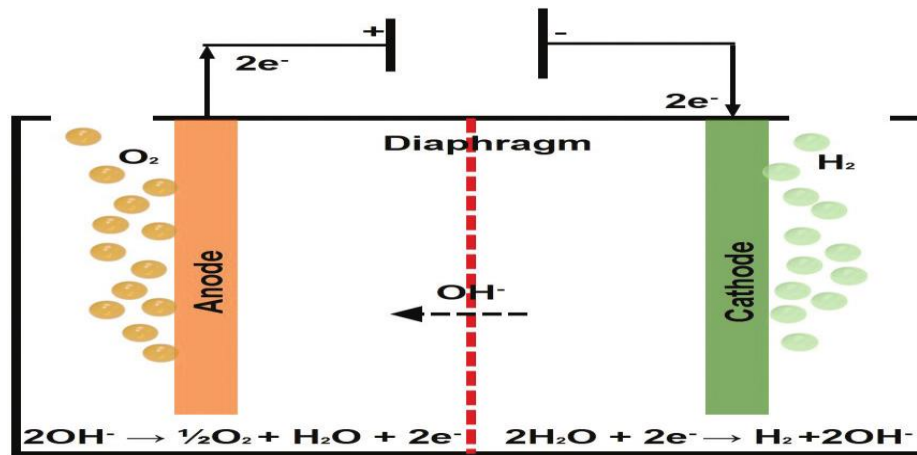


Figure I-2 Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'eau AEM typique

1.6 Cellules a double électrolyte

Un problème important dans tous les électrolyseurs d'eau est que H_2 et O_2 évoluent invariablement à proximité l'un de l'autre, de sorte que le transport de gaz à travers l'électrolyte, et dans l'espace de tête des électrolyseurs à haute pression, peut se produire, entraînant potentiellement la formation de mélanges explosifs H_2 / O_2 . Le mélange de H_2 et d' O_2 en présence de particules catalytiques peut également conduire à la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) qui dégradent les PEM[28]. Bien que les PEM soient plus résistants que les électrolytes alcalins liquides au croisement gazeux, le croisement des gaz à travers les PEM peut se produire, en particulier pendant le fonctionnement à haute pression. Le taux de gaz le croisement peut être réduit en augmentant l'épaisseur des PEM ou en utilisant des PEM composites, mais chaque approche diminue la conductivité membranaire[29]. Les efforts récents pour empêcher le mélange de gaz dans les électrolyseurs PEM comprennent le développement d'électrolytes céramiques conducteurs de Li^+ imperméables aux gaz,[30] qui transportent les ions Li^+ entre deux moitiés de la cellule électrochimique pendant l'électrolyse. L'effet Segré Silberberg a également été utilisé pour contrôler le mouvement de la bulle de gaz pendant l'électrolyse, minimisant le mélange de gaz à des courants élevés, même en l'absence de membrane, mais un mélange de gaz important s'est produit à de faibles courants[31]. Une stratégie alternative consiste à découpler complètement l'évolution H_2 et l'évolution O_2 , et une nouvelle approche a été rapportée par Cronin et ses collègues qui ont évolué H_2 et O_2 séquentiellement, en utilisant le

Chapitre I

polyoxométallate (POM) $H_3PMo_{12}O_{40}$ comme tampon protonique. Le POM a absorbé les protons libérés lors de l'évolution de l' O_2 , puis les a libérés au cours de l'évolution H_2 [32] Un autre système d'électrolyse en deux étapes a été conçu par Xia et al., qui ont couplé l'évolution H_2 et O_2 à oxydation/réduction d'une électrode $Ni(OH)_2$ [33]. La réduction de H_2O en H_2 s'est accompagnée d'une oxydation de l'électrode $Ni(OH)_2$ en $NiOOH$, et l'étape suivante d'évolution d' O_2 s'est accompagnée d'une réduction de $NiOOH$ en $Ni(OH)_2$ Chacun de ces systèmes offre une approche unique de la séparation temporelle de l'évolution H_2 et O_2 , mais le temps nécessaire à un cycle d'électrolyse complet et à la régénération du système d'électrolyse est évidemment plus long que pour un système dans lequel une évolution simultanée de H_2 et d' O_2 peut se produire[34].

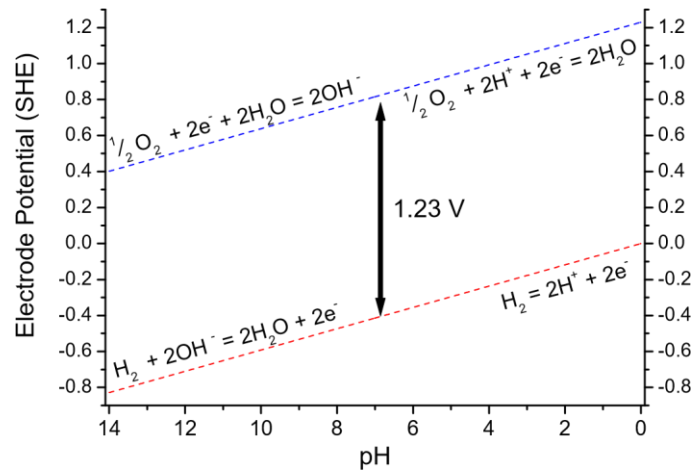
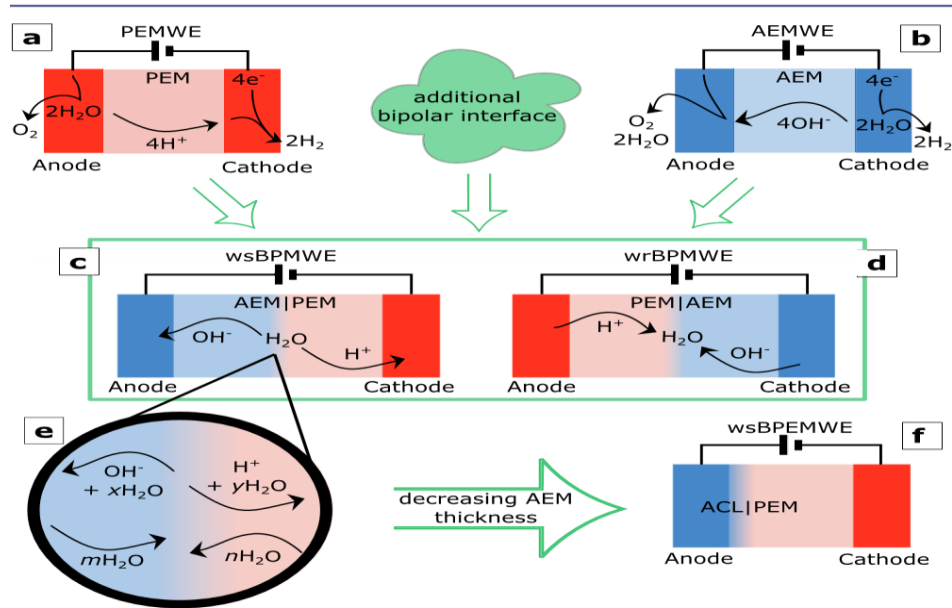


Figure 0-3 Diagramme de Pourbaix de l'eau en équilibre avec l'hydrogène et l'oxygène

1.7 Membrane bipolaire

L'introduction d'une interface bipolaire dans les systèmes PEMWE et AEMWE bien compris conduit à un gradient de pH local dans le MEA (en considérant le PEM pour créer une condition acide et l'AEM pour créer un état alcalin) et ouvre davantage la possibilité de faire fonctionner chaque électrode dans des conditions de pH optimales.



Deux configurations dipolaires peuvent être utilisées : dans le cas d'un environnement à faible pH (rouge) côté anode et d'un environnement à pH élevé (bleu) côté cathode, H^+ et OH^- seront formés respectivement à la cathode et à l'anode. Les ions se combinent et forment de l'eau dans l'interface dipolaire après avoir migré à travers la membrane le long du champ électrique. Il existe un certain nombre de travaux pionniers sur les piles à combustible à membrane électrolytique polymère qui montrent le potentiel de cette composition: développé des piles à combustible auto-humidifiantes avec des interfaces bipolaires entre l'électrode et la membrane ainsi qu'à l'intérieur de la membrane[35].

Nous nous attendons à ce que la configuration de polarisation inverse soit plus utile pour l'électrolyse de l'eau en raison de la possibilité de matériaux d'anode à faible coût et d'une technologie PEM mature et durable pour le côté cathode. Les interfaces bipolaires entre un anion et un polymère échangeur de protons catalysent la dissociation de l'eau dès qu'une tension proche ou supérieure au potentiel thermodynamique de dissociation de l'eau est appliquée[36]. Les protons et les ions hydroxyde migrent le long du champ électrique vers les électrodes correspondantes et sont consommés en formant de l'hydrogène et l'oxygène.

Ainsi, un déséquilibre de charge se produit dans l'ionomère, provoquant un fort champ électrique local à l'interface bipolaire, capable d'augmenter le taux de dissociation de l'eau d'un facteur allant jusqu'à 50 millions[37]. La formation de protons et d'ions hydroxyde à partir de molécules d'eau neutralise les charges fixes de polymère et contrecarre donc le chap

Chapitre I

électrique local à l'interface bipolaire. Dans la littérature, ce phénomène est appelé le deuxième effet de Vienne. De plus, des catalyseurs de dissociation de l'eau peuvent être incorporés dans l'interface bipolaire pour accélérer davantage le taux de dissociation de l'eau. Ici, le champ électrique local est diminué et la dissociation de l'eau suit des mécanismes de réaction chimique plutôt que des voies électrostatiques[38]. La tension de la cellule est donnée comme la somme des potentiels d'électrode respectifs (2a et 3b) pour les limites de pH idéalisées de $\text{pH} = 0$ à la cathode et $\text{pH} = 14$ à l'anode) et le potentiel requis pour l'eau

Chapitre II

Protocole expérimental

Ce chapitre portera sur les produits et le matériel utilisés, le mode opératoire relatif à la préparation des membranes échangeuses protonique à base PVA et les techniques utilisées pour mener à bien ce travail.

II.1. Produits chimiques utilisés

Les membranes ont été élaborées au laboratoire à partir de l'alcool polyvinylique (PVA) de type Prolabo et de poids moléculaire moyen 72.000. Le PVA est utilisé sans aucune purification ou modification. Les additifs au PVA dans les membranes sont : l'acide sulfurique de type Sigma Aldrich, **de pureté égale à 96% et de densité de 1,84** et l'hydroxyde de potassium de type Prolabo, Normapur pour analyse

Les solutions électrolytiques ont été préparées par dilution de la solution mère. Toutefois, une quantité appropriée, prise par micropipette, d'acide sulfurique est diluée par l'eau distillée afin d'avoir une solution H₂SO₄ de concentration voulue. Ainsi, nous avons préparé des solutions d'acide sulfurique 0.5, 1, 2 et 4 M. Les solutions d'hydroxyde de potassium ont été obtenues par dissolution d'une quantité adéquate, prise par pesée à l'aide d'une balance de précision, dans de l'eau distillée. De même, des solutions de 0.5, 1, 2 et 4 M en KOH ont été préparées pour l'étude électrochimique.

II.2. Préparation des films à base de PVA

II.2.1 Préparation de la membrane PVA-KOH

Dans un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'eau, une masse de 0.54 g de PVA a été introduite et soumise à une agitation rigoureuse à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température de chauffe a été réglée à 85°C. Afin de minimiser l'évaporation de l'eau et réduire les pertes de chaleur, un couvercle en verre est placé sur le bécher. Cette opération, de chauffage sous agitation, est poursuivie jusqu'à la dissolution complète du PVA. Ensuite, une masse de 0,06 g de KOH, qui représente 10 % massique du mélange PVA-KOH, a été ajoutée à la solution précédente. Cette nouvelle solution est maintenue à 50°C pendant 16 heures sous agitation.

Ensuite, le couvercle est enlevé et le système subit une agitation à une température de 85°C jusqu'à ce que le volume soit réduit à 20 mL. Ainsi, le gel obtenu est transféré à une boîte de Petri pour élaborer les membrane après séchage. Le gel est laissé à l'évaporation, en

éliminant éventuellement les bulles d'air, à l'air ambiant pendant environ 5 jours. En fin, un film détachable de la boîte de Petri de quelques dizaines de micromètre est obtenu. Le film est stocké, pour utilisation ultérieure, dans un flacon hermétique pour maintenir son état d'hydratation. Juste avant son utilisation, un disque de ce film, de 3 cm de diamètre, est coupé et placé entre les deux compartiments qui seront par la suite remplis de solutions acide et basique à séparer.

II.2.2 Préparation de la membrane PVA-H₂SO₄

De manière analogue, une masse de 0,706 g de PVA a été insérée dans un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'eau, et soumise à une agitation intense à l'aide d'un agitateur magnétique et à température de chauffage égale à 85°C. Ce processus est effectué jusqu'à la dissolution complète du PVA en formant une solution homogène et visqueuse. A cette solution, 100 µL de H₂SO₄ concentré (96%), ce qui représente 20% en poids du mélange PVA-H₂SO₄, est ajouté toujours sous agitation. La nouvelle solution est maintenue à 50°C pendant 16 heures sous agitation.

Ensuite, le système est porté à une température de 85°C jusqu'à ce que le volume atteigne 20 mL. Ainsi, le gel résultant est transféré dans une boîte de Pétri après lequel on s'assure de l'élimination des bulles d'air de la surface du gel. Le gel est laissé à l'air ambiant pendant environ 5 jours jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Enfin, un film détachable de boîte de Pétri, de quelques dizaines de micromètres, est obtenu. Le film est stocké, pour utilisation ultérieure, dans un flacon hermétique pour éviter son déshydratation. Juste avant son utilisation, un disque de ce film, de 3 cm de diamètre, est coupé pour servir comme séparateur des deux compartiments électrolytique des cellules à double électrolytes.

II.3. Matériel utilisé

II.3.1. Electrodes

L'électrode de travail est un disque, de 5 mm de diamètre, de graphite enrobée d'une résine inerte vis-à-vis les solutions d'acide sulfurique et de potasse utilisées.

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le

potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. De ce fait, il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. L'électrode de référence au sulfate saturé a été utilisée dans ce travail puisqu'elle présente un bon fonctionnement dans le milieu électrolytique utilisé. Sa tension, constante et reproductible, est de 0.651 V/ESH.

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure. Elle est également en carbone de 5 mm de diamètre.

II.3.2. Cellule

La cellule utilisée dans ce travail est une cellule en plexiglass de type : MFC Microbial Fuel Cell Box Electrolyzer Zinc Air. Elle est formée de plusieurs (deux ou trois) éléments identiques (figure II.1) placés côte à côte et assemblés à l'aide de quatre vis en acier inoxydable 304 (X5CrNi18-9). Ainsi, entre les éléments, un joints en silicone est placé pour assurer l'étanchéité. Le volume de chaque chambre est de 7 mL soit de dimensions 50x50x22 mm³.



Figure II.1 Les éléments constitutifs de la cellule (à gauche) avec les accessoires d'assemblage de ces éléments et une photo de la cellule assemblée (à droite).

II.4. Appareillage

Le montage utilisé pour mener les différentes parties de ce travail comprend essentiellement un Potentiostat de type Solartron 1287 couplé à un Impédancemètre de type 1260. L'interface 1287A est dotée de deux voltmètres numériques de haute résolution permettant de réaliser des mesures simultanées de la tension et du courant. En effet, elle a une excellente résolution de mesure permettant une précision allant jusqu'à $1 \mu\text{V}$ pour les électrodes de référence et 1 pA pour l'électrode de travail, ce qui en fait un choix idéal pour les mesures où les niveaux de signal sont extrêmement faibles.

L'impédancemètre Solartron (1260) utilise un algorithme de corrélation monosinusoidale qui offre un excellent bruit et un rejet harmonique. La technique FRA est particulièrement puissante pour les applications électrochimiques puisque les niveaux du signal sont généralement très faibles (de l'ordre du millivolt), et sont inévitablement enfouis dans le bruit. Avec la combinaison 1287A/1260A, il est possible de caractériser des cellules avec une très large plage d'impédance.

Les logiciels d'exploitation CorrWare et ZPlot sont spécialement conçus pour exécuter une large gamme d'essais électrochimiques, nécessaires à toute étude électrochimique. Ainsi, les données acquises peuvent être valorisées par les logiciels : CorrView et ZView. Ces logiciels permettent des analyses en contrôlant les courbes résultantes en temps réel.



Figure II.2 Potentiostat Solartron 1287

II.5. Techniques d'étude

II.5.1. Voltampérométrie

En voltampérométrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant I est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes. La variation du potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant I dans le

circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c . La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant (Figure II.5) La courbe de polarisation $I = f(E)$ peut caractériser les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée [39].

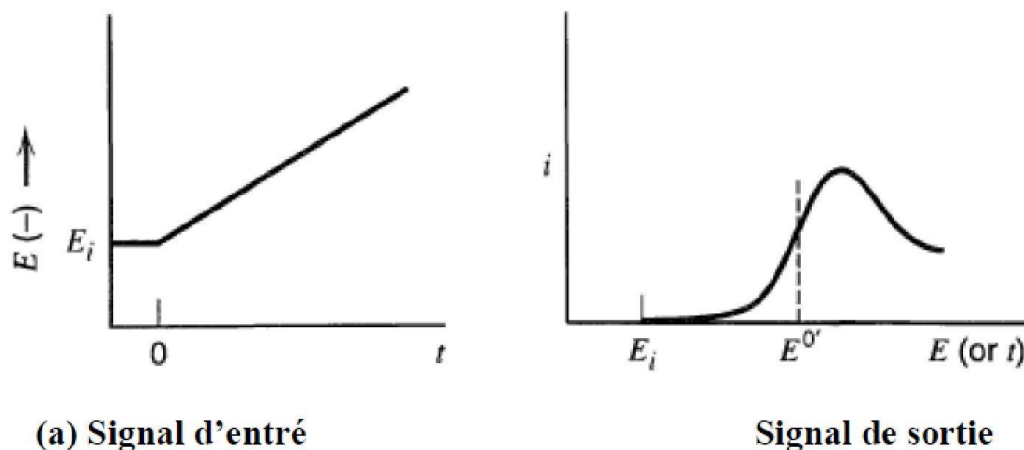


Figure II.3 Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire

Conditions d'enregistrement

Les voltampérogrammes sont enregistrés en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail dans l'intervalle des deux limites E_{\min} et E_{\max} avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. La limite inférieure E_{\min} est prise égale à -1.9 V/ESS pour l'étude dans H_2SO_4 et dans le cas de l'utilisation d'un double électrolyte et de $-2.4/\text{ESS}$ pour l'électrolyte alcalin. Cependant, la limite supérieure E_{\max} est de 1.6 V/ESS pour le milieu acide et de 0.8 V/ESS si la cellule contient du KOH ou un double électrolyte.

II.5.2. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électroanalytique dans laquelle une solution non agitée d'une espèce électroactive, en présence d'un excès d'électrolyte de support, est étudiée à une densité de courant imposée traversant l'électrode indicatrice. Le signal de sortie est une tension mesurée entre l'électrode indicatrice et une référence appropriée.

C'est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques et des électrolyseurs. En effet, c'est une technique très efficace pour la évaluer les échanges énergétiques lors des électrolyses de l'eau. Ainsi, l'énergie électrique expérimentale consommée au cours d'une électrolyse peut être déduite directement des diagrammes chronopotentiométriques par intégration de la surface.

Conditions d'enregistrement

Dans la partie d'étude, effectuée par chropotentiométrie, les courant d'électrolyse appliqués sont de 4, 2, 1 et 0.5 mA. Le courant I est appliqué pendant une durée t (0.25, 0.5, 1 et 2 h) de sorte que le produit It soit constant et de 1 mAh.

II.5.3 Spectroscopie d'impudence électrochimique

Les systèmes électrochimiques sont en générales des systèmes non linéaires et non stationnaires, on ne peut donc mesurer leur fonction de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement considéré stationnaire pendant la durée de mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le système étudié se comporte comme un système linéaire invariant dans le temps.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Ainsi, la spectroscopie d'impédance présente l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Elle est par conséquent largement utilisée pour évaluer la contribution des membranes et des électrolytes solides dans les systèmes électrochimiques. En effet, ceci est possible surtout lorsque le système est formé d'électrodes dites « bloquantes ».

Dans le présent travail, l'impédancemétrie a été utilisée pour déterminer le comportement des électrodes, dans les différents électrolytes, mais au voisinage de la tension à l'abandon. Dans ces conditions, les électrodes sont bloquantes et les résistances dues aux électrolytes et membranes sont accessibles.

Conditions d'enregistrement

Les diagrammes d'impédances électrochimiques ont été obtenus, à l'abandon, dans le domaine de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz en raison de 10 points par décade. L'amplitude du signal ac est de 10 mV.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Etude par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer la résistance des membranes dans les cellules d'électrolyse d'eau. La figure III.1 montre des spectres typiques relatifs à trois cellules choisies pour mettre en évidence la contribution des membranes dans l'impédance des cellules. Ces diagrammes ont été enregistrés au potentiel d'abandon en utilisant une électrode de travail inattaquable (carbone) et une référence au sulfate saturé. La première cellule, étudiée par spectroscopie d'impédance, est une cellule à deux compartiments identiques contenant H_2SO_4 2 M séparés par la membrane PVA- H_2SO_4 . Cette cellule peut être schématisée par la chaîne : C/ H_2SO_4 /PVA- H_2SO_4 / H_2SO_4 /C. Le diagramme relatif à l'électrode de travail de cette cellule, représenté dans le plan de Nyquist (figure III.1 (a)), montre un arc de cercle qui traduit l'impédance de la membrane solide et une droite quasi-vertical typique d'une réponse d'une électrode bloquante. L'intersection du spectre avec l'axe des réels à hautes fréquence donne la résistance de l'électrolyte (H_2SO_4) et la membrane. Etant donné que l'acide sulfurique est un acide fort et concentré, la valeur tirée de cette intersection peut être confondue avec la résistance de la membrane PVA- H_2SO_4 qui est de 7.3Ω . Cette résistance peut être utilisée lors de l'évaluation de la contribution de la chute ohmique qui est dans ce cas de l'ordre de 30 mV.

De même, le diagramme d'impédance de l'électrode de travail, enregistré dans la cellule de schémas : C/KOH/PVA-KOH/KOH/C, est représenté sur la figure III.1 (b). Il montre une réponse exactement identique à celle de (a) avec un petit décalage vers les valeurs supérieures des résistances. En effet, la résistance de la membrane, en négligeant la contribution de la solution KOH concentrée, est de 8.7Ω . Cette valeur légèrement supérieure par rapport à celle de (a) ; ceci est logique puisque la teneur en KOH (10%) dans la membrane PVA-KOH est inférieure à celle de H_2SO_4 dans la première membrane (20%).

La courbe (c) du diagramme précédent montre la réponse obtenue sur l'électrode de travail placé dans le compartiment contenant H_2SO_4 de la cellule de schéma :



La valeur de la résistance à l'intersection du diagramme avec l'axe des abscisses donne une valeur de 18.1Ω . Cette valeur représente la somme des résistances des deux membranes utilisées (PVA-KOH et PVA- H_2SO_4) et celles des solutions électrolytiques

(K_2SO_4 , KOH et H_2SO_4). Tenant compte des résistances négligeables de KOH et H_2SO_4 et la somme des résistances des deux membranes (16.0Ω) déterminées ci-dessus, le K_2SO_4 peut contribuer par une résistance de l'ordre de 2Ω . Ceci semble être très logique et montre également que les résultats sont reproductibles.

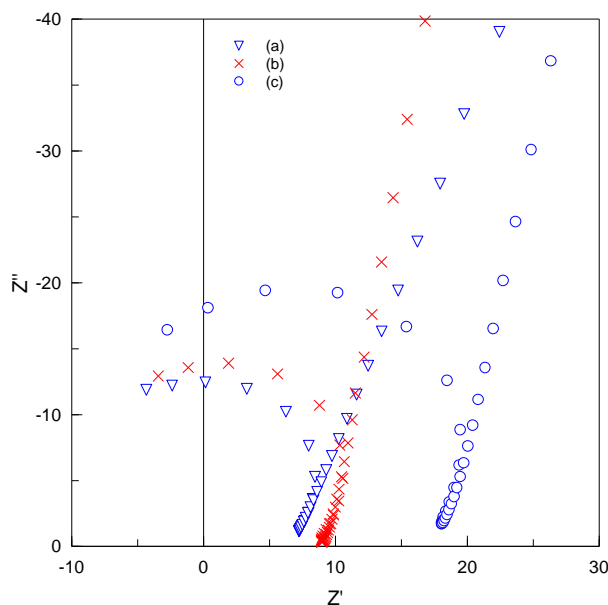


Figure III.1 diagramme spectroscopie d'impédance montrant la valeur de résistance pour les membranes : a) PVA- H_2SO_4 , b) PVA-KOH, c) bipolaire

III.2 Etude par voltampérométrie

les électrodes destinées à être utilisées dans l'électrolyse de l'eau, dans ce travail, ont été étudiées par voltampérométrie dans les deux électrolytes choisis en utilisant une référence au sulfate saturé. En effet, dans cette partie, nous allons étudier le comportement d'une électrode de carbone en milieux acide sulfurique ($pH \approx 0$) et fortement alcalin (KOH, $pH \approx 14$). Le but de cette partie d'étude est de déterminer les conditions d'électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte. Ainsi, nous visons mettre en évidence la possibilité et l'utilité de l'électrolyse en utilisant deux électrolytes de pH très différents séparés par une membrane à conduction protonique.

III.2.1 Comportement du carbone en milieu H₂SO₄

Dans une cellule à un seul compartiment (un seul électrolyte), le comportement du carbone (charbon) est étudié tout d'abord en milieu H₂SO₄ 2 M. La figure III.2 montre un voltampérogramme enregistré dans cet électrolyte à une vitesse de balayage de 20 mV/s à température ambiante. Elle montre l'apparition de deux branches, cathodique et anodique, séparées par une région relativement large caractérisée par le passage d'un faible courant capacitif. Les deux branches sont relatives au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, sur la surface de l'électrode de travail. La largeur de cette région, qui est de 3.08 V, traduit les fortes surtensions de dégagement de H₂ et O₂ sur carbone dans ce milieu.

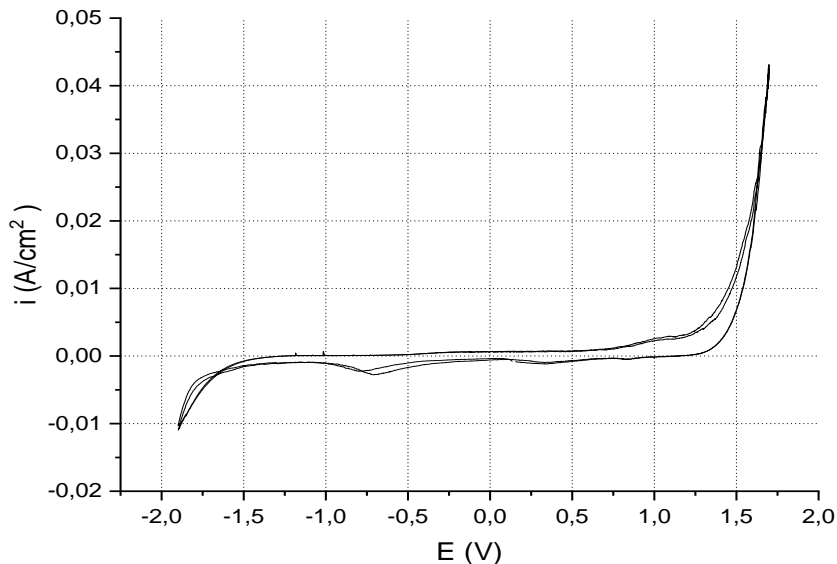


Figure III.2 Comportement électrochimique d'une électrode en carbone (charbon) en milieu H₂SO₄, $v_b = 20$ mV/s.

III.2.2 Comportement des électrodes en carbone dans KOH

De la même manière, le comportement du carbone est étudié en milieu fortement alcalin (KOH 2M). La figure III.3 montre l'évolution du courant traversant l'électrode de travail en fonction de la tension appliquée avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'allure de la courbe est comparable à celle de la figure III.2 avec une variation dans la position et l'amplitude des branches cathodique et anodique. En effet, le pH de l'électrolyte influe sur les

potentiels redox et sur les surtensions de dégagement de H₂ et O₂ d'une part et sur la cinétique de ces réactions d'autre part. Il est visible que les courants faradiques enregistrés ici sont nettement inférieurs par rapport à ceux enregistrés en milieu acide. Cependant, le domaine de tension séparant les deux branches (2.11 V) est largement inférieur à celui observé dans H₂SO₄.

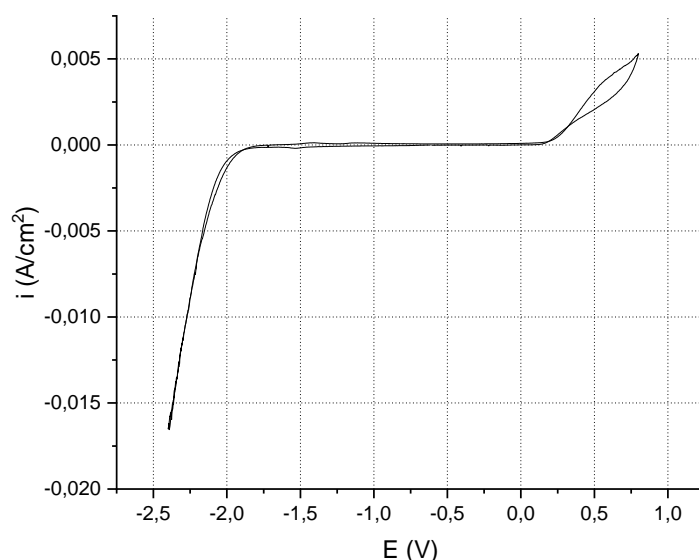


Figure III.3/ Comportement cathodique et anodique du carbone dans KOH à température ambiante et à $v_b = 20$ mV/s.

III.2.3 Comportement des électrodes en carbone dans une cellule à double électrolyte

Après avoir étudié le comportement électrochimique de l'électrode de travail dans H₂SO₄ et dans KOH séparément, une cellule à double électrolytes est utilisée. La cellule est formée de deux compartiments : une contient H₂SO₄ 2 M et l'autre du KOH 2M séparés par une membrane à conduction par H⁺, OH⁻ ou les deux (membrane bipolaire). L'électrode de référence ESS est toujours placée dans le compartiment contenant l'acide sulfurique. L'électrode de travail peut être placée dans l'un des deux compartiments ou dans l'autre. En effet, lorsque l'électrode de travail est émergée dans H₂SO₄, la branche cathodique relative au dégagement d'hydrogène est enregistrée. Cependant la branche relative au dégagement d'oxygène est enregistrée sur l'électrode plongeant dans KOH. Ceci constitue l'avantage de l'utilisation de la cellule à double électrolyte.

La figure III.4 représente l'évolution du courant, anodique et cathodique enregistrés séparément, en fonction de la tension de l'électrode enregistrée à $v_b = 20$ V/s à température ambiante dans la cellule : C/KOH/ PVA-KOH/ K₂SO₄/PVA-H₂SO₄/ H₂SO₄/C. Elle montre un comportement cathodique comparable à celui déjà observé pour l'étude dans H₂SO₄ seul. Elle montre également une branche anodique sensiblement analogue à celle du KOH seul. D'autre part, ces deux branches sont séparées par une région capacitive de largeur égale à 1.83 V. Cette valeur est inférieure à celles obtenues sans membrane. Ceci constitue un avantage de l'électrolyse dans une cellule à double électrolyte.

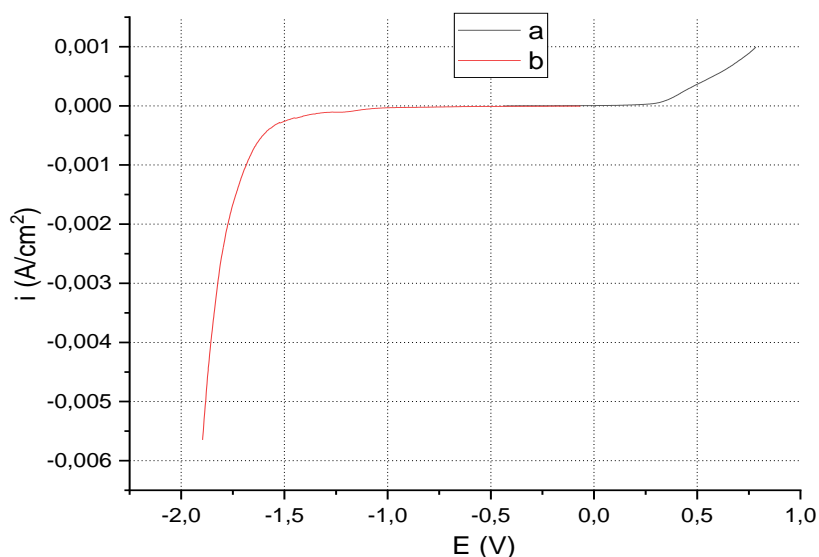


Figure III.4 Comportement électrochimique d'une électrode de carbone, enregistré à 20 mV/s, dans : a)KOH et b)H₂SO₄ de la cellule :



Suite à l'étude par voltampérométrie, une étude comparative concernant l'électrolyse de l'eau, en présence et en absence de membrane, a été réalisée. Dans un premier temps, le courant et le temps de l'électrolyse sont fixés, respectivement, à 4 mA et 15 min. Ensuite, le courant d'électrolyse et la concentration de l'électrolyte sont modifiés et leurs effets sont étudiés. Au cours de cette partie du travail, l'électrolyse de l'eau a été réalisée en utilisant deux électrodes de carbone de mêmes surfaces, sans électrode de référence.

III.3 Electrolyse de l'eau sans membrane

L'étude de l'électrolyse de l'eau sans membrane a été faite pour mettre en évidence l'utilité de l'utilisation des membranes. De ce fait et pour évaluer l'apport surtout énergétique de l'électrolyse à double électrolyte, l'électrolyse de l'eau a été étudié en milieu H_2SO_4 ou KOH dans une cellule à un seul compartiment.

III.3.1 Electrolyse de l'eau dans H_2SO_4

Pour l'étude de l'électrolyse de l'eau en milieu H_2SO_4 2M, l'évolution de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire a été enregistrée (figure III.5) lorsqu'un courant de 4 mA est appliqué. Juste après le passage du courant dans la cellule, la différence de potentiel (ddp) aux bornes de la cellule augmente brusquement. Cette variation est due à la chute ohmique de la tension et à la polarisation des électrodes. Ensuite, la ddp tend à être plus ou moins stable autour de 3 V. Cette dernière valeur est largement supérieure à la ddp prévue théoriquement (1.23 V). Ceci est attribuable aux fortes surtensions aux niveaux des deux électrodes. Ce comportement est déjà discuté ci-dessus lors de l'étude par voltampérométrie.

Ainsi, l'intégration de cette courbe permet la détermination de l'énergie consommée au cours de cette électrolyse. En effet, cette énergie (W) peut être donnée par la relation :

$$W = \int_{t_0}^{t_f} I E dt$$

où t_0 et t_f désignent les instants initial et final de l'électrolyse, respectivement. Pour l'électrolyse effectuée dans cette partie, l'énergie déterminée par intégration de la courbe de la figure III.4 est de 10.8 Joules. Cette valeur correspond à l'énergie totale consommée par les réactions de l'électrolyse. Toutefois, les pertes d'énergie dues au courant capacitif ou autres ne sont pas considérées. Les valeurs des énergies obtenues lors des différentes électrolyses sont regroupées, à titre de comparaison, dans le tableau III.1

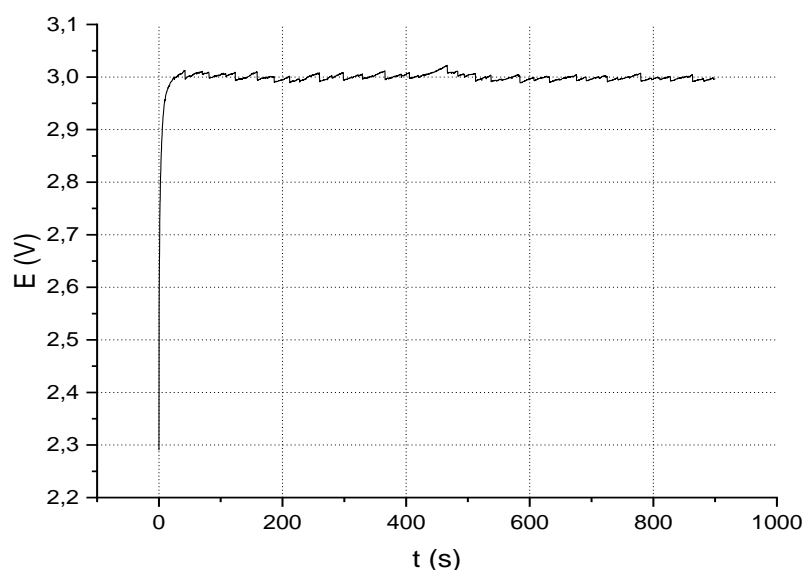


Figure III.5 Evolution de la tension aux bornes de la cellule enregistrée dans H_2SO_4 2 M sous un courant d'électrolyse de 4 mA

III.3.2 Electrolyse de l'eau dans KOH

De manière analogue à l'étude effectuée dans H_2SO_4 , l'électrolyse de l'eau en milieu KOH 2M est étudiée à l'aide d'une cellule à deux électrodes en carbone et un seul compartiment sous un courant de 4 mA. La figure III.6 montre une courbe typique de l'évolution de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire en fonction du temps de l'électrolyse. Après un saut brusque de la tension d'électrolyse durant les premiers instants, cette tension évolue lentement pour finir à une valeur approximativement constante autour de 2.6 V. Cette valeur est suffisamment inférieure à celle obtenue lors de l'électrolyse en milieu H_2SO_4 . Cette différence est principalement due aux surtensions aux électrodes des deux réactions. Ce même résultat est déjà vu et commenté lors de l'étude par voltampérométrie. Ceci conduit à une consommation d'énergie d'électrolyse inférieure à celle utilisée en milieu acide pour une même quantité d'électricité utilisée. En effet, la valeur de cette énergie est de 9.36 Joules, ce qui correspond à un gain d'énergie, lors d'une électrolyse alcaline, de 13.3% est observé par rapport à l'électrolyse acide (voir également le tableau III.1).

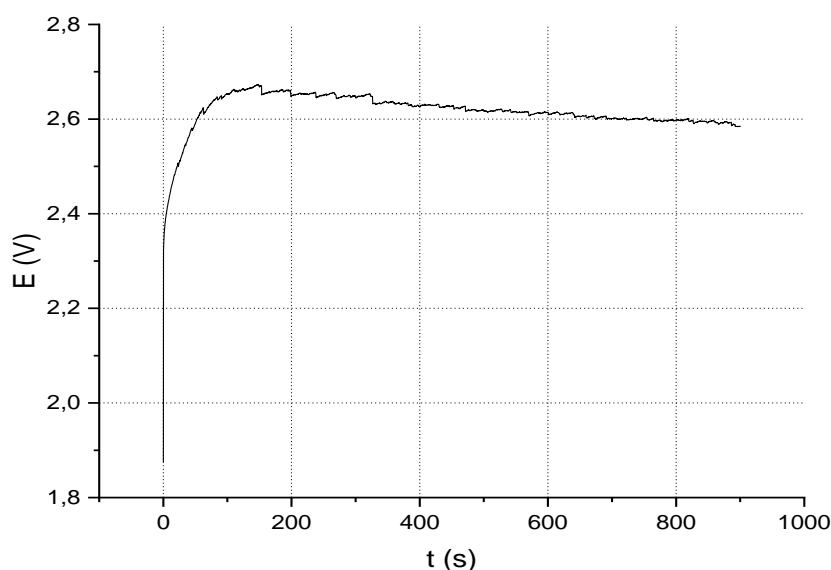


Figure III.6 Evolution de la tension d'électrolyse de l'eau sur carbone dans KOH 2 M sous 4 mA.

III.4 Electrolyse de l'eau avec membrane et double électrolytes

Afin d'aboutir aux objectifs visés par ce travail, l'électrolyse de l'eau en présence de membrane échangeuse de proton (ou OH^-) à base de PVA a été étudié. Dans ce cadre, la cellule d'électrolyse doit contenir au moins deux compartiments une pour chaque électrode de carbone. Ainsi, le catholyte et l'anolyte seront séparés par une membrane monopolaire (mono-ionique) : PVA-KOH ou une membrane bipolaire : KOH-PVA- H_2SO_4 . La membrane PVA- H_2SO_4 n'a pas été retenue puisqu'elle a été moins performante par rapport aux deux autres membranes. Les résultats obtenus pour chaque membrane sont développés ci-dessous.

III.4.1 Electrolyse de l'eau avec membrane PVA-KOH

L'électrolyse dans une cellule à double électrolytes (KOH 2 M et H_2SO_4 2M), séparés par une membrane PVA-KOH, a été étudié sur carbone à température ambiante tout d'abord sous un courant d'électrolyse de 4 mA. La figure III.7 montre une courbe de l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps de l'électrolyse. Après une variation rapide de la tension d'électrolyse, cette dernière varie progressivement et atteint une valeur de 2.18 V environ en fin d'électrolyse. Cette valeur est la plus basse obtenue dans cette série d'expériences ($C = 2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ mA}$). En effet, l'énergie dépensée lors de cette électrolyse est

de 7.85 Joules ; elle est bien inférieure à celles consommées, pour une même quantité d'électricité, au cours d'électrolyses sans membranes. Ceci correspond approximativement à une diminution de l'énergie consommée par : 16% et 27% respectivement par rapport à l'électrolyse sans membrane en milieu alcalin et acide. Bien que ce résultat reste inférieur à celui prédit par les calculs thermodynamiques, de nettes améliorations peuvent être espérés si les conditions d'électrolyse sont optimisées.

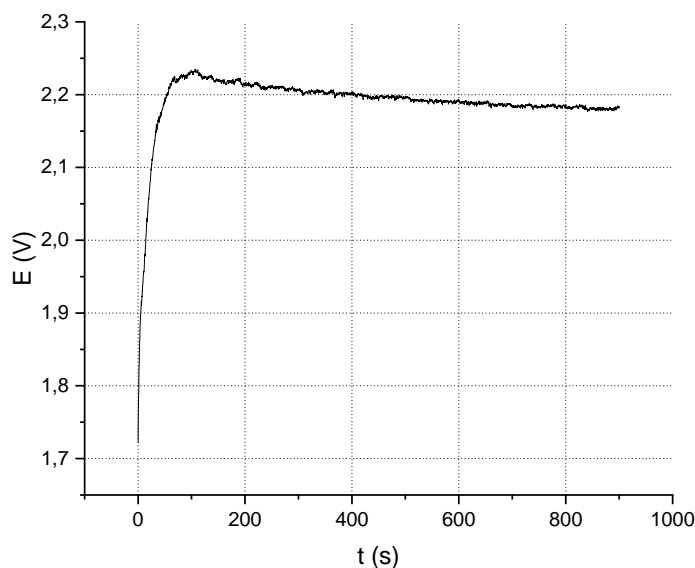


Figure III.7 Evolution de la tension d'électrolyse dans KOH 2M sous 4 mA avec membrane PVA-KOH.

III.4.2. Electrolyse de l'eau avec membrane bipolaire

La membrane bipolaire KOH-PVA-H₂SO₄ est utilisée pour séparer l'anolyte (KOH 2 M) du catholyte (H₂SO₄ 2M) lors de l'électrolyse de l'eau. Les résultats de cette électrolyse, sous 4 mA à température ambiante, sont portés sur la figure III.8. La courbe de l'évolution de la tension aux bornes de cette cellule avec le temps montre un comportement analogue à ceux rencontrés auparavant. La membrane bipolaire a donc joué son rôle en empêchant la diffusion des ions tout le temps de l'électrolyse. Ainsi, elle permet la migration des espèces mobiles nécessaires au déroulement de l'électrolyse. La tension de cette électrolyse est d'environ 2.37 V. Cette dernière tension est légèrement inférieure à celle obtenue avec PVA-KOH mais largement supérieure à celle du PVA-H₂SO₄. Ainsi, l'énergie consommée lors de cette électrolyse est de 8.53 Joules. Ceci correspond à une réduction par rapport aux électrolyses

sans membranes de 9% et 21%. Toutefois, cette énergie est un peu supérieure à celle consommée lors de l'électrolyse avec PVA-KOH. Ce résultat montre que les performances de l'électrolyse sont limitées plutôt par la cinétique des réactions aux électrodes, et particulièrement celle de la cathode et non pas par le transport de quoi à travers la membrane.

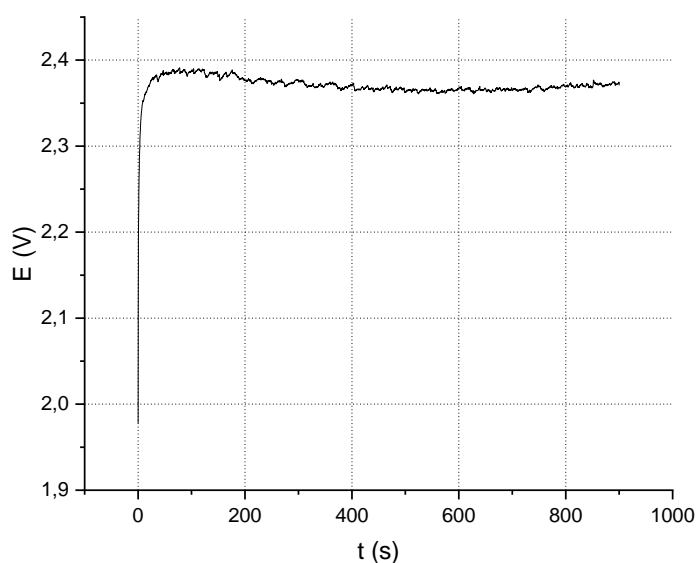


Figure III.8 Variation de la tension entre les électrodes, en fonction du temps, au cours de l'électrolyse dans la cellule : KOH 2M /KOH-PVA-H₂SO₄/ H₂SO₄ 2M, sous 4 mA et à température ambiante.

L'ensemble des résultats de ce paragraphe (& III.4) met en évidence la possibilité de l'utilisation d'une membrane à base du PVA ainsi que son utilité au cours de l'électrolyse de l'eau. En effet, l'électrolyse avec une membrane PVA-KOH ou KOH-PVA- H₂SO₄ est plus performante que celles réalisées sans membrane ou avec PVA- H₂SO₄. Bien que la membrane bipolaire permette d'obtenir des résultats similaires à ceux de la membrane PVA-KOH, nous préférons l'utilisation de cette dernière (PVA-KOH) pour évaluer l'effet de la concentration des solutions électrolytiques sur les performances de l'électrolyse l'eau. Ce choix est fait à cause des problèmes techniques rencontrés au cours de l'élaboration des membranes bipolaires.

III.4. Etude de l'effet de la concentration

Une première série d'expériences a été effectuée pour voir l'effet de la concentration de l'électrolyte lors des électrolyses dans H_2SO_4 et KOH sans membrane. Les valeurs de la concentration choisies sont : 0.5, 1, 2 et 4 M dans les deux cas en gardant les valeurs de l'intensité du courant (4 mA) et la température (ambiante) sans modifications.

La figure III.9 regroupent les courbes $E = f(t)$ relatives à l'électrolyse de l'eau effectuées en utilisant les quatre concentrations choisies. Ces courbes sont similaires à celles rencontrées auparavant avec des amplitudes variables. Nous pouvons constater que la tension d'électrolyse diminue avec l'augmentation de la concentration entre 0.5 et 2 M. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la conductivité de la solution électrolytique avec l'augmentation de la concentration. Ainsi, les énergies consommées lors de ces électrolyses diminuent également dans le même sens de l'élévation de la concentration. Cependant, la réponse enregistrée pour 4 M est au-dessus de celle de 2 M indiquant, probablement, une diminution de la conductivité de la solution électrolytique lorsqu'elle devient très concentrée. Ce comportement dû à l'encombrement stérique est souvent observé dans les électrolytes forts.

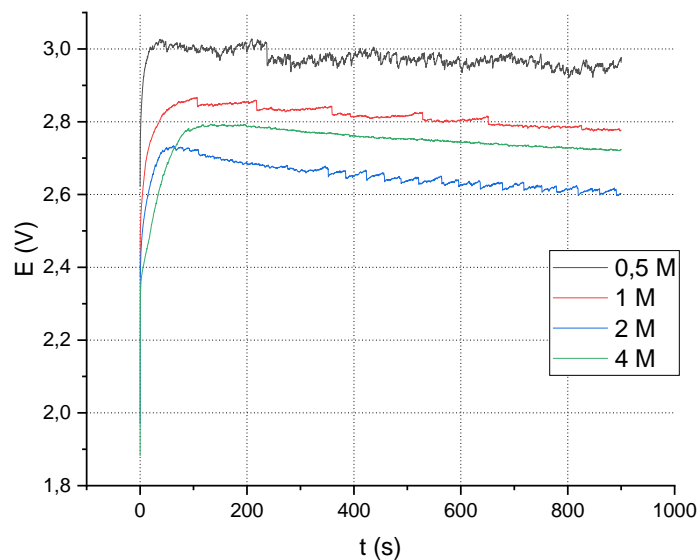


Figure III.9. Evolution de la tension au cours de l'électrolyse de l'eau, sans membrane, dans KOH a différentes concentrations de l'électrolyte.

Une deuxième série d'expériences a été faite dans une cellule à double électrolyte (de concentrations identiques pour chaque expérience) pour évaluer l'effet de la concentration sur le rendement énergétique de l'électrolyse avec membrane (PVA-KOH) sous 4 mA et à température ambiante. La figure III.10 montre une réponse typique analogue à celle de la série précédente avec des tensions d'électrolyse bien inférieures à leurs homologues obtenues sans membrane. Dans cette série d'expérience, l'énergie d'électrolyse minimale est d'environ 7.9 Joules obtenue à 2 M qui est très proche à celle observée ci-dessus (& III.4.1). La courbe relative à la concentration 4 M est au-dessus de celle de 2 M pour les mêmes raisons mentionnées dans le paragraphe précédent.

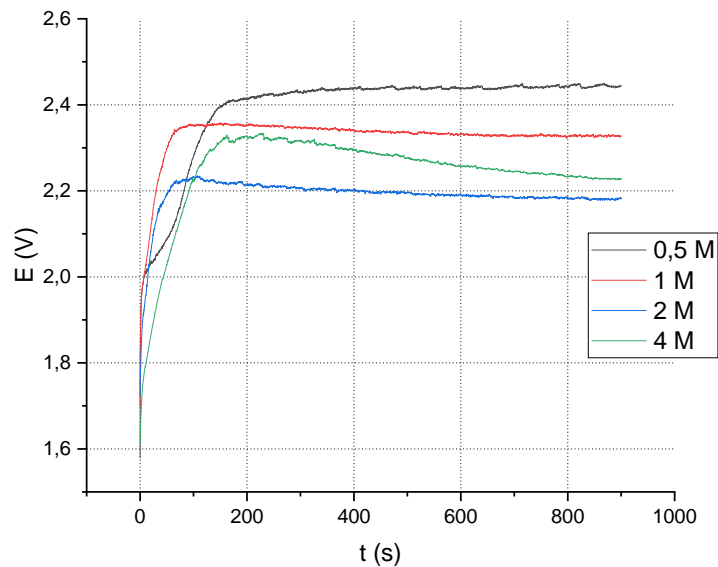


Figure III.10 Evolution de la tension de l'électrolyse dans une cellule à double électrolytes, avec membrane PVA-KOH en fonction de la concentration.

Les résultats issus de cette série d'expériences montrent que, globalement, plus la concentration de l'électrolyte est faible, plus l'énergie consommée par électrolyse est forte. Ceci vraisemblablement est dû au fait que la diminution de la concentration engendre une réduction de la conductivité électrique (ionique) de l'électrolyte. De ce fait, l'énergie nécessaire, pour une même quantité d'électricité, est plus importante.

III.5. Etude de l'effet du courant d'électrolyse

Etude de l'effet du courant d'électrolyse a été effectuée en utilisant une cellule à double électrolyte, de concentration égale à 2 M chacun, séparée par PVA-KOH. Dans cette partie, l'intensité du courant appliqué (I) est de 4, 2, 1 et 0.5 mA et la durée d'électrolyse (t) est de 0.25, 0.5, 1 et 2 h respectivement. Ceci correspond à une quantité d'électricité de 1 mAh est utilisée pour chaque expérience. La figure III.11 montre les courbes de l'évolution de la tension d'électrolyse en fonction de It. Elle montre des courbes semblables à celles des paragraphes précédents. L'énergie consommée lors de l'électrolyse effectuée à 2 mA présente la plus basse énergie enregistrée dans ce travail qui est de 6.91 Joules. Ainsi, les énergies de ces électrolyses ont des valeurs proches de 7.5 Joules (tableau III.1).

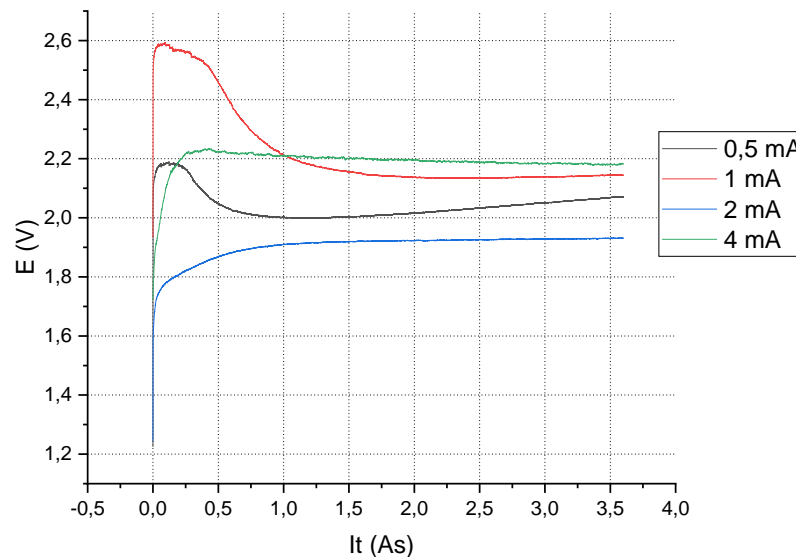


Figure III.11 Evolution des tensions d'électrolyse dans la cellule :

C/KOH/PVA-KOH/H₂SO₄/ H₂SO₄/C en fonction de l'intensité du courant d'électrolyse.

III.6. Rendement énergétique de l'électrolyse de l'eau

Dans ce paragraphe, les résultats des énergies consommées lors des différentes électrolyses étudiées (sous 4 mA), en absence et en présence de membranes, seront regroupés et commentés. Le tableau III.1 illustre l'essentiel de ces résultats obtenus pour chaque cellule. Les conditions de travail pour chaque électrolyse sont mentionnées dans le tableau toutefois, l'anolyte et le catholyte ont toujours la même concentration.

Tableau III.1. Rendements énergétiques relatifs aux différentes cellules d'électrolyse dans différentes conditions.

Cellule	Anolyte	Membrane	Catholyte	C (M)	I (mA)	W (Joule)
CelA	H ₂ SO ₄	-	H ₂ SO ₄	2	4	10.80
CelB	KOH	-	KOH	2	4	9.36
CelC	KOH	KOH-PVA- H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	2	4	8.53
CelD1				0.5		8.75
CelD2				1		8.46
CelD3	KOH	PVA-KOH	H ₂ SO ₄	2	4	7.85
CelD4				4		8.28
CelE1					4	7.85
CelE2					2	6.91
CelE3	KOH	PVA-KOH	H ₂ SO ₄	2	1	7.70
CelE4					0.5	7.30

Etant donné que dans l'électrolyse à double électrolyte nous avons utilisé les deux solutions KOH et H₂SO₄ en même temps, les rendements énergétiques doivent être comparés à une même référence qui met en évidence la contribution de chaque paramètre d'électrolyse étudié. Dans notre cas, la référence doit être la moyenne arithmétique des énergies consommées lors des électrolyse de l'eau, sans membranes, en milieux KOH et H₂SO₄. Ainsi, l'énergie moyenne, qui est de 10.08 Joules, sera prise comme référence pour évaluer le rendement énergétique pour chaque expérience. Les résultats obtenus des rendements énergétiques sont représentés sur la figure III.11. Il est clair que l'électrolyse à double électrolyte est de loin meilleure qu'une électrolyse qui utilise un seul électrolyte acide ou

alcalin. En effet, l'électrolyse avec la membrane bipolaire permet de réduire l'énergie d'électrolyse d'environ 15.4% par rapport à moyenne prise comme référence. Ainsi une réduction maximale de l'énergie d'électrolyse de l'eau de 31.4% a été obtenue pour la concentration des électrolytes de 2 M et pour un courant de 2 mA.

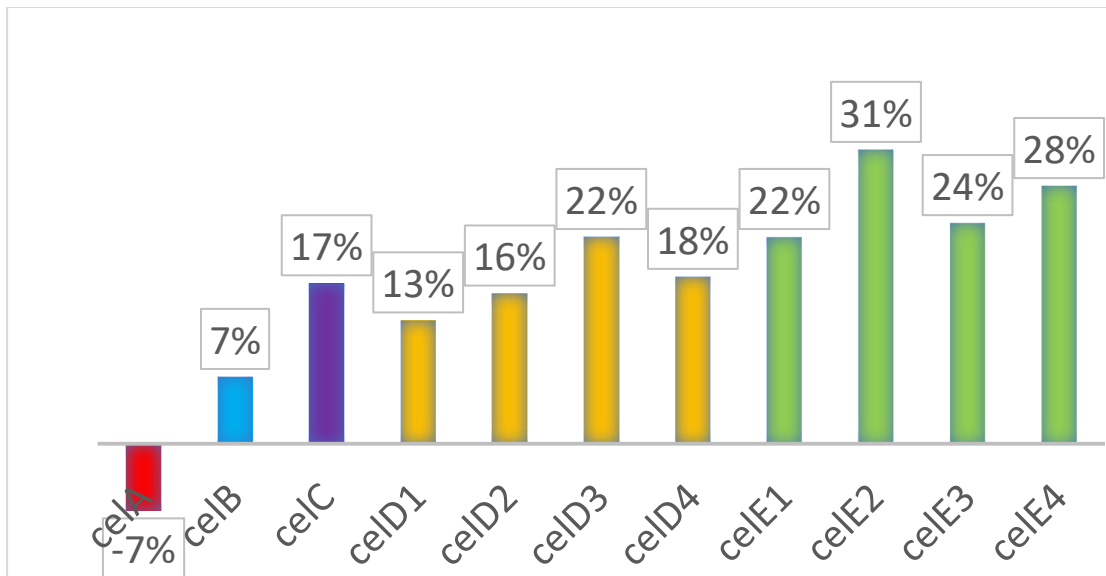


Figure III.12 Rendement énergétique de l'électrolyse de l'eau

Conclusion

Nous avons étudié la possibilité et l'utilité de l'utilisation de membrane à base de PVA pour électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte dans le but de réduire l'énergie nécessaire à la production d'hydrogène.

Dans cette étude nous avons tout d'abord préparé des membranes à base de PVA. Les résistances de ces membranes ont été déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les chutes ohmiques dans les cellules étudiées sont inférieures à 100 mV.

L'étude par voltampérométrie montre la possibilité d'effectuer des électrolyses d'eau dans des cellules à double électrolyte. Le courant maximal d'électrolyse dans les différents électrolytes est choisi de 4 mA.

L'étude chronopotentiométrique a montré l'utilité de l'électrolyse à double électrolytes de pH différents. En effet, une réduction de l'énergie d'électrolyse de 31.4%, par rapport à l'énergie moyenne consommée dans l'électrolyte acide et alcalin seuls, a été réalisée.

Ces résultats sont prometteurs et peuvent être améliorées en utilisant des électrodes de surtensions inférieures à celles du carbone. La composition des électrolytes peut être également optimisées par ajout de sels support tel que NaCl.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catal. today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [2] S. Thiele, B. Mayerhöfer, D. McLaughlin, T. Böhm, M. Hegelheimer, and D. Seeberger, “Bipolar membrane electrode assemblies for water electrolysis,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 9635–9644, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01127.
- [3] C. Xiang, M. Papadantonakis, and N. S. Lewis, “Materials Horizons Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting,” pp. 169–173, 2016, doi: 10.1039/c6mh00016a.
- [4] T. Shinagawa and K. Takanabe, “Towards versatile and sustainable hydrogen production through electrocatalytic water splitting: electrolyte engineering,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1318–1336, 2017.
- [5] L. W. Hourng, T. T. Tsai, and M. Y. Lin, “The analysis of energy efficiency in water electrolysis under high temperature and high pressure,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, p. 12035, 2017.
- [6] F. Ayati, A. M’Raoui, M. Belhamel, and A. Rebai, “Modélisation d’un système de production d’hydrogène solaire par électrolyse,” *Rev. Energ. Ren.*, vol. 7, pp. 135–150, 2004.
- [7] L. R. Janjua MBI, “Performances des électro catalyseurs dans les électrolyseurs d’eau industriels,” *J Hydrogène Energ.*, 1985.
- [8] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [9] K. Zeng and D. K. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications (vol 36, pg 307, 2010),” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 5, p. 631, 2011.
- [10] X. Li, F. C. Walsh, and D. Pletcher, “Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 1162–1167, 2011.

- [11] H. Jin *et al.*, “Nanocatalyst design for long-term operation of proton/anion exchange membrane water electrolysis,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 4, p. 2003–188, 2021.
- [12] T. Kim, B. Kim, T. Kwon, H. Y. Kim, J. Y. Kim, and K. Lee, “Multimetallic nanostructures for electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic media,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 12, pp. 4445–4473, 2021, doi: 10.1039/d1qm00138h.
- [13] Q. Shi, C. Zhu, D. Du, and Y. Lin, “Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 12, pp. 3181–3192, 2019.
- [14] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, “A comprehensive review on PEM water electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013.
- [15] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler, “Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 846–854, 2014.
- [16] S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, A. A. Topalov, N. Kulyk, I. Katsounaros, and K. J. J. Mayrhofer, “Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 8, pp. 2219–2223, 2014.
- [17] W. D. Ryden, A. W. Lawson, and C. C. Sartain, “Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂,” *Phys. Lett. A*, vol. 26, no. 5, pp. 209–210, 1968.
- [18] M. Schalenbach, A. R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, “A perspective on low-temperature water electrolysis - Challenges in alkaline and acidic technology,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 1173–1226, 2018, doi: 10.20964/2018.02.26.
- [19] W. Zhou, J. Sunarso, M. Zhao, F. Liang, T. Klande, and A. Feldhoff, “A highly active perovskite electrode for the oxygen reduction reaction below 600 C,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 14036–14040, 2013.
- [20] M. Granovskii, I. Dincer, and M. A. Rosen, “Exergetic life cycle assessment of hydrogen production from renewables,” *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 461–471, 2007.
- [21] H. Zhang *et al.*, “Active sites implanted carbon cages in core–shell architecture: highly active and durable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 684–694, 2016.

- [22] J. A. Turner, "Sustainable hydrogen production," *Science* (80-.), vol. 305, no. 5686, pp. 972–974, 2004.
- [23] W. Andreas, B., Andreas, Z., and Ursula, "Chapter 5: Hydrogen production, in Hydrogen as a Future Energy Carrier," *Willey-VCH Verlag Gmbh Co*, pp. 149–164., 2008.
- [24] K. Scott, *Sustainable and green electrochemical science and technology*. John Wiley & Sons, 2017.
- [25] M. Nicolas, G., and Pierre, "Alkaline water electrolysis, in Hydrogen Production," *Willey-VCH Verlag Gmbh Co*, pp. 117–166., 2015.
- [26] T. Smolinka, E. T. Ojong, and J. Garche, "hydrogen production from renewable energies—electrolyzer technologies," in *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*, Elsevier, pp. 103–128, 2015.
- [27] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010.
- [28] V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Ramani, "Investigation of polymer electrolyte membrane chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 1029–1034, 2012.
- [29] S. A. Grigoriev, V. I. Porembskiy, S. V Korobtsev, V. N. Fateev, F. Auprêtre, and P. Millet, "High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2721–2728, 2011.
- [30] L. Chen, X. Dong, F. Wang, Y. Wang, and Y. Xia, "Base–acid hybrid water electrolysis," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 15, pp. 3147–3150, 2016.
- [31] S. M. H. Hashemi, M. A. Modestino, and D. Psaltis, "A membrane-less electrolyzer for hydrogen production across the pH scale," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 2003–2009, 2015.
- [32] M. D. Symes and L. Cronin, "Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer," *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 403–409, 2013.

- [33] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, and Y. Xia, "Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide," *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 11741, 2016.
- [34] S. E. Goodwin and D. A. Walsh, "Closed Bipolar Electrodes for Spatial Separation of H₂ and O₂ Evolution during Water Electrolysis and the Development of High-Voltage Fuel Cells Closed Bipolar Electrodes for Spatial Separation of H₂ and O₂ Evolution during Water Electrolysis and the De," doi: 10.1021/acsami.7b04226, 2017.
- [35] M. Unlu, J. Zhou, and P. A. Kohl, "Hybrid anion and proton exchange membrane fuel cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 26, pp. 11416–11423, 2009.
- [36] H. Strathmann, J. J. Krol, H.-J. Rapp, and G. Eigenberger, "Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 125, no. 1, pp. 123–142, 1997.
- [37] G. Pourcelly, "Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 38, pp. 919–926, 2002.
- [38] Z. Yan *et al.*, "The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 2235–2245, 2018.
- [39] A. Rahmani and L. Mazrag, "Etude du comportement électrochimique de L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytique." Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2017.